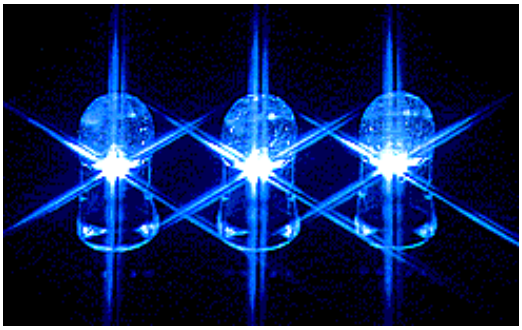
Arno Stötzler

Identifikation und Charakterisierung von Defektzuständen in GaN durch radioaktive Isotope

Dissertation
Konstanz, Juni 2000



Universität Konstanz
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Sektion
Fachbereich Physik

Identifikation und Charakterisierung von Defektzuständen in GaN durch radioaktive Isotope

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
an der Universität Konstanz,
Fachbereich Physik

vorgelegt von

Arno Stötzler

Tag der mündlichen Prüfung: 31.7.2000

Referent: Priv. Doz. Dr. M. Deicher

Referent: Prof. em. Dr. E. Recknagel

Referent: Prof. Dr. W. Witthuhn

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS 3

1. EINLEITUNG 5

2. EXPERIMENTELLE METHODEN 7

2.1 PHOTOLUMINESZENZSPEKTROSKOPIE 7
2.1.1 Anregung und Rekombinationsmechanismen 8
2.1.2 Photolumineszenz von Galliumnitrid 10
2.1.3 Photolumineszenzapparatur 13
2.1.4 Apparatefunktion 14
2.2 ELEKTRISCHE CHARAKTERISIERUNG 15
2.2.1 Halleffekt im Halbleiter 16
2.2.2 Ladungsträgerkonzentration und Ionisierungsenergie 17
2.2.3 Ladungsträgermobilität 18
2.2.4 Hallmessungen an GaN 19
2.2.5 Messtechnik 20
2.2.6 Hallapparatur 22
2.3 GESTÖRTE $\gamma\gamma$-WINKELKORRELATION (PAC) 23
2.4 PROBENPRÄPARATION 25
2.4.1 Ausgangsmaterial 25
2.4.2 Dotierung durch Ionenimplantation 26
2.4.3 Implantationsprofile 27
2.4.4 Tempermethoden 27
2.4.5 Probenkontaktierung für Hallmessungen 28

3. AUSHEILVERHALTEN VON GAN 31

3.1 ANLASSVERHALTEN VON GAN 32
3.1.1 Tempern von GaN 32
3.1.2 Tempern von ionenimplantiertem GaN 33
3.2 PAC-UNTERSUCHUNGEN AN IONENIMPLANTIERTEM GAN 35
3.2.1 Tempern von GaN unter N_2- und NH_3-Atmosphäre 35
3.2.2 Tempern von GaN unter Al-Atmosphäre – Experimente mit ^{111}In 39
3.2.3 Tempern von GaN unter Al-Atmosphäre – Experimente mit ^{117}Cd 42
3.2.4 Vergleich der Ergebnisse mit Resultaten aus anderen Messmethoden 45

4. IDENTIFIKATION VON DEFEKTZUSTÄNDEN IN GAN 47

4.1 ^{111}AG-DOTIERTES GAN 48
4.1.1 Identifikation der Ag- und Cd-Defektzustände 48
4.1.2 Eigenschaften der Cd-spezifischen Lumineszenz 51
4.1.3 Eigenschaften der Ag-spezifischen Lumineszenz 56
4.1.4 Zusammenfassung 60
4.2 ^{197}AU-DOTIERTES GAN 61
4.2.1 Identifikation der Au- und Hg-spezifischen Lumineszenz 61
4.2.2 Eigenschaften der Au-spezifischen Lumineszenz 63
4.2.3 Zusammenfassung 67

4.3 ^{191}Pt-dotiertes GaN 68
4.3.1 Identifikation der Pt-Defektzustände 68
4.4 ^{71}As-dotiertes GaN 72
4.4.1 Identifikation der As- und Ge-Defektzustände 72
4.4.2 Eigenschaften der As-spezifischen Lumineszenz 75
4.4.3 Zusammenfassung 76
4.5 ^{72}Se-dotiertes GaN 78
4.5.1 Identifikation der Se_N-, As_N- und Ge-Zustände 78
4.5.2 Eigenschaften der Se-spezifischen Lumineszenz 81
4.5.3 Zusammenfassung 82
4.6 ^{77}Br-dotiertes GaN 83
4.6.1 Identifizierung der Br-Defektzustände 83

5. ELEKTRISCHE CHARAKTERISIERUNG RADIOAKTIVER ISOTOPE IN GAN 87

5.1 ^{111}Ag-dotiertes GaN 88
5.1.1 Spezifischer Widerstand und Ladungsträgerkonzentration 88
5.1.2 Hallmobilität nach ^{111}Ag-Implantation 92
5.1.3 PAC-Messungen an ^{111}Ag-dotiertem GaN 93
5.2 ^{197}Hg-dotiertes GaN 94
5.2.1 Spezifischer Widerstand und Ladungsträgerkonzentration 94
5.2.2 Hallmobilität nach ^{197}Hg-Implantation 98
5.3.1 Spezifischer Widerstand und Ladungsträgerkonzentration 99
5.3.2 Hallmobilität nach ^{77}Br-Implantation 102
5.5.3 PAC-Messungen an ^{77}Br-dotiertem GaN 103
5.4 ^{72}Se-dotiertes GaN 104
5.4.1 Spezifischer Widerstand und Ladungsträgerkonzentration 104
5.4.2 Hallmobilität nach ^{72}Se-Implantation 107
5.5 ^{71}As-dotiertes GaN 108
5.5.1 Spezifischer Widerstand und Ladungsträgerkonzentration 108
5.5.2 Hallmobilität nach ^{71}As-Implantation 112

6. ZUSAMMENFASSUNG 115

7. ANHANG 117

7.1 Verwendete Isotope 117
7.2 PAC-Sonden 119

8. LITERATUR 121

1. Einleitung

In den letzten Jahren hat die Bedeutung des Halbleitermaterials Galliumnitrid (GaN) stetig zugenommen. Angetrieben wurde diese Entwicklung vor allem durch das technologische Interesse an GaN [Hor98]. Neben anderen Halbleitern mit einer Bandlücke über 3 eV (z. B. ZnO: 3.35 eV oder ZnS: 3.6 eV, [Sze81]) ermöglicht auch GaN (3.5 eV) die Konstruktion von Leucht- (LED)- und Laserdioden (LD) im blauen Spektralbereich unterhalb von 450 nm und die ersten LED-Prototypen konnten 1993 vorgestellt werden [Nak94]. Diese GaN-LED´s übertreffen die auf ZnS-Basis hergestellten LED´s hinsichtlich Quanteneffizienz und Lebensdauer deutlich [Yam93]. Darüber hinaus können inzwischen farbgetreu wiedergebende selbst leuchtende Displays realisiert werden, deren Entwicklung bisher aufgrund des Mangels an im tiefblauen Spektralbereich emittierenden Bauelementen [IBM96] scheiterte. Ferner sind mit GaN neben SiC elektronische Bauteile für Hochtemperatur- und Hochlastanwendungen realisierbar [Jun93], da GaN bis zu sehr hohen Temperaturen (im Vgl. zu ZnSe) thermisch stabil ist und die Diffusion der Dotieratome unterhalb von 800 K keine wesentliche Rolle spielt [Wilb95]. Durch die Verwendung von GaN anstatt den üblichen, im Roten emittierenden GaAs-LED´s oder LD´s lassen sich sowohl die Kapazität von Speichermedien (CD-Rom, CD), als auch die Auflösung bei Belichtungsprozessen (Laserdrucker) verbessern [Bri98]. Einen Überblick über die auf GaN basierenden technischen Entwicklungen im Bereich der Optoelektronik und Transistortechnik bieten [Gil98], [NakF97], [Amb98] und [Pea99].

Obwohl auf GaN basierende Bauteile bereits in der industriellen Produktion etabliert sind [Hor98], ist das Wissen über die „Physik“ von GaN bei weitem noch nicht vollständig. Trotz intensivster Bemühungen sind die in verschiedenen Verfahren (MOCVD, MBE, PIMBE, HVPE, MOVPE) gewachsenen GaN-Schichten äußerst defektreich ([Mat97], [Les94], [Nor98]). Insbesondere die Kontrolle über den Leitungstyp bereitet große Schwierigkeiten. Nominell undotiertes GaN ist nicht isolierend sondern *n*-leitend und Akzeptoren, wie z. B. Mg, können nur durch aufwendige Niederenergie-Elektronen-Bestrahlung [Ama89] oder Temperprozesse [Nak92] aktiviert werden. Lange wurden N-Leerstellen für die *n*-Leitung in GaN verantwortlich gemacht ([Mar69], [Ile73], [Jen89]). Im Gegensatz hierzu zeigen neueste Berechnungen, dass N-Leerstellen (V_N) alleine die *n*-Leitung nicht erklären können (z. B. [Neu95] und Ref. dort). Zusätzliche Verunreinigungen, wie z. B. Sauerstoff müssen eine entscheidende Rolle spielen [Chu92]. Eine weitere, weitgehend unverstandene Eigenschaft von GaN ist das Auftreten einer breiten Lumineszenzbande im Spektralbereich um 550 nm („gelbe Lumineszenz“). Auch hier illustriert die Vielzahl der vorgeschlagenen Rekombinationsmodelle (Korngrenzen [Pon96], Si- [Kau99] bzw. C- [Ogi80] Störstellen, Ga-Leerstellen (V_{Ga}) [Neu96] bzw. N_{Ga}-Anti-sites [Che97] sowie Kombinationen mehrerer Mechanismen ([Zha98], [LiB99]), den nach wie vor bestehenden Bedarf an weiterführenden Untersuchungen an GaN. Jedoch können nur durch eindeutig interpretierbare Messdaten bestehende theoretische Modelle überprüft und erweitert werden. Gerade hierin liegen aber die Schwierigkeiten, da die klassischen Methoden zur Charakterisierung von Halbleitern, wie die Photolumineszenzspektroskopie oder Halleffektmessungen, keine Informationen über die chemische Natur eines

Defektes liefern. Die chemische Identifizierung von Photolumineszenzlinien ist oft nur schwer, z. B. anhand der Isotopie-Verschiebung einzelner Linien [Dav89], oder überhaupt nicht möglich. Als Folge dessen finden sich in der Literatur oft widersprüchliche Zuordnungen einzelner Übergänge. Insbesondere Daten, die an ionenimplantiertem GaN gewonnen wurden sind sehr unzuverlässig, da bei der Implantation viele verschiedene Gitterdefekte erzeugt werden [Png98]. Im Gegensatz zu anderen Halbleitern wie z. B. GaAs [Pfe92], lassen sich die erzeugten Implantationsschäden in GaN bisher nicht vollständig ausheilen [Zol97]. Limitierend hierbei ist der weit über 1000 bar erreichende Stickstoffpartialdruck von GaN [Kar84], der oberhalb von 1000 K zur Sublimation von Stickstoff aus der GaN-Oberfläche führt. Eine vollständige Rekonstruktion des GaN-Gitters mit einem Schmelzpunkt von 2800 K [Vec73] erfordert jedoch Anlasstemperaturen von ca. 1900 K [Zol97b]. In den Photolumineszenzspektren sind daher neben den, durch die implantierten Dotieratome erzeugten Übergängen, oft auch PL-Linien vorhanden, die Folge der Implantation oder des Temperprozesses sind. Auch die Interpretation von Halleffektmessungen wird durch die Implantationsschäden erschwert, da die Beweglichkeiten und Konzentrationen der freien Ladungsträger stark durch die Gitterqualität beeinflusst wird. Leerstellen können Ladungsträger einfangen und die Ladungsträgerkonzentration reduzieren. Ferner wirken die Leerstellen selber als Akzeptoren oder Donatoren [Est97] und beeinflussen die gemessene Ladungsträgerkonzentration maßgeblich.

Wie bei allen Verbindungshalbleitern führen die Verunreinigungen der Ausgangsstoffe zu weiteren chemisch nicht eindeutig identifizierbaren Defekten in GaN. Ebenso können schon kleinste Mengen der in den metallischen Bauteilen der Vakuumkammern zur Schichtherstellung vorhandenen Übergangsmetalle wie z. B. Nickel, Chrom, oder Vanadium intensive Leuchtzentren bilden [Hei95] oder die Rekombinationszeiten der freien Ladungsträger verkürzen [Sze81]. Konkrete Aussagen über die Eigenschaften der bewusst eingebrachten Dotieratome lassen sich dann nur noch durch Anpassen komplizierter Funktionen mit einer großen Anzahl freier Parameter und den damit verbundenen Unsicherheiten erzielen.

Die chemische Natur eines Defektes und seine elektrischen Eigenschaften können bestimmt werden, indem man die elementspezifische Halbwertszeit eines entsprechenden radioaktiven Isotops ausnutzt. Sind die PL-Intensität oder die Ladungsträgerkonzentration mit dem Zerfall des Isotops korreliert, so kann über die Zeitabhängigkeit der Messwerte eine chemische Identifikation durchgeführt werden. Erste PL-Experimente an ^{111}In-dotiertem GaAs [Mag95], ^{191}Pt- und ^{193}Au-dotiertem Si [Hen98] und ^{111}Ag-dotiertem CdTe [Ham98] stellten bereits die Leistungsfähigkeit dieser Methode unter Beweis.

In dieser Arbeit werden verschiedene radioaktive Isotope verwendet, um eine eindeutige chemische Zuordnung der beobachteten PL-Übergänge zu erreichen und den Einfluss der Dotieratome in GaN auf die elektrischen Eigenschaften zu untersuchen. Dazu werden neben Photolumineszenz- auch Halleffektmessungen durchgeführt. Ergänzende Messungen mit der gestörten $\gamma\gamma$-Winkelkorrelation (PAC) sollen einen mikroskopischen Einblick in die unmittelbare Umgebung der implantierten Dotieratome ermöglichen und zusätzliche Informationen über das Ausheilen des Gitterschadens nach der Ionenimplantation liefern.

2. Experimentelle Methoden

In der Halbleiterphysik haben sich verschiedene optische, elektrische, ionenstrahlanalytische und kernphysikalische Methoden zur Charakterisierung von Halbleitern etabliert. Durch optische Methoden wie Raman-, Infrarot- oder Photolumineszenzspektroskopie sind die Bandstruktur, Phononen, das Transportverhalten von Ladungsträgern, oder die elektrischen und optischen Eigenschaften von Fremdatomen und intrinsischen Defekten bestimmbar [Per93]. Die Tiefenverteilung von Dotieratomen kann durch SIMS-Messungen (secondary ion mass spectrometry) bestimmt werden [Cle90]. Die chemische Natur verschiedener Punktdefekte ist durch kernphysikalische Methoden wie EPR (electron paramagnetic resonance) [New90] oder ENDOR (electron nuclear double resonance) [Mey87] zugänglich. Jedoch ist die Anwendbarkeit dieser Methoden auf wenige Fälle beschränkt, da die beteiligten Elemente geeignete Kerneigenschaften haben müssen, der gemessene Zustand paramagnetisch sein muss und die absolute Anzahl der Defekte hinreichend groß sein muss. Durch Zyklotronresonanzabsorption kann die effektive Masse der Ladungsträger bestimmt werden und neutrale oder negative leerstellenartige Defekte können durch Messen der Positronenlebensdauer untersucht werden. Die Gitterplätze von Fremdatomen lassen sich durch die Gitterführung externer Ionenstrahlen bestimmen [SchW92]. Elektrische Messmethoden wie DLTS (deep level transient spectroscopy), CV- (capacitance voltage profiling) oder Halleffekt liefern eine Vielzahl an Informationen über die Art, Konzentration und Transportmechanismen der Ladungsträger im Kristall ([OrB90], [Lan74]).

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden Photolumineszenzspektroskopie (PL), Halleffekt und gestörte $\gamma\gamma$-Winkelkorrelation (PAC) eingeführt und kurz erläutert. Einen umfassendere Darstellung dieser Charakterisierungsmethoden von Halbleitern findet sich z. B. in [Sta99].

2.1 Photolumineszenzspektroskopie

Durch extrinsische wie auch intrinsische Defekte können Zustände in der Bandlücke eines Halbleiters erzeugt werden. Eine Standardmethode zur Charakterisierung dieser Zustände ist die Photolumineszenzspektroskopie (PL). Durch PL-Messungen erhält man Informationen über die Art und Konzentration der Defekte, die strahlende Rekombinationszentren in der Bandlücke bilden. Die Lage dieser Zustände relativ zu den Bandkanten und die zugehörigen Aktivierungsenergien sind ebenfalls durch PL-Messungen zugänglich. Zeitaufgelöste PL-Messungen ermöglichen das Studium von Relaxaktionsprozessen. Indirekt lassen sich anhand der PL-Intensität auch Aussagen über die Kristallqualität ableiten, da in defektreichen Kristallen die PL-Intensität durch die hohe Konzentration nichtstrahlender Rekombinationszentren stark reduziert wird. Auch das Auftreten von Exzitonen ist ein Maß für die Gitterqualität. Die PL-Spektroskopie bietet dabei alle Vorteile einer kontaktlosen, apparativ

einfachen und zerstörungsfreien Messmethode. Eine detaillierte Darstellung der Photolumineszenzspektroskopie findet sich in [Pan71], [Per93] und [Kit93].

2.1.1 Anregung und Rekombinationsmechanismen

Strahlt man Licht mit einer Energie größer als die Bandlücke in einen Halbleiter ein, werden Elektronen vom Valenzband (VB) ins Leitungsband (LB) angeregt. Werden die Elektronen über die Leitungsbandkante hinaus angeregt ($E_a > E_g$), so thermalisieren diese bei tiefen Temperaturen durch Phononenanregung an die Leitungsbandunterkante. Während ihrer Lebensdauer diffundieren die angeregten Elektronen innerhalb der Probe, bevor sie in tieferliegende Energieniveaus übergehen. In Abb. 2.1 sind die beteiligten Prozesse schematisch dargestellt.

Bei strahlenden Rekombinationsprozessen wird dabei die Energiedifferenz des Anfangs- und Endzustandes vollständig als Photon emittiert oder bei der Erzeugung von Phononen um deren Energie reduziert. Anfangs- und Endzustände können dabei neben dem Leitungs- und Valenzband (e,h) auch Zustände in der Bandlücke sein. So können Übergänge zwischen einem Donator- und Akzeptorniveau (D,A) oder zwischen dem Leitungsband und einem Akzeptorniveau (e,A) stattfinden. Wenn keine Sättigung vorliegt, ist die Intensität eines PL-Überganges ein Maß für die Zustandsdichte des zugehörigen Defektes und aus der PL-Intensität lässt sich die Konzentration des Defektes bestimmen.

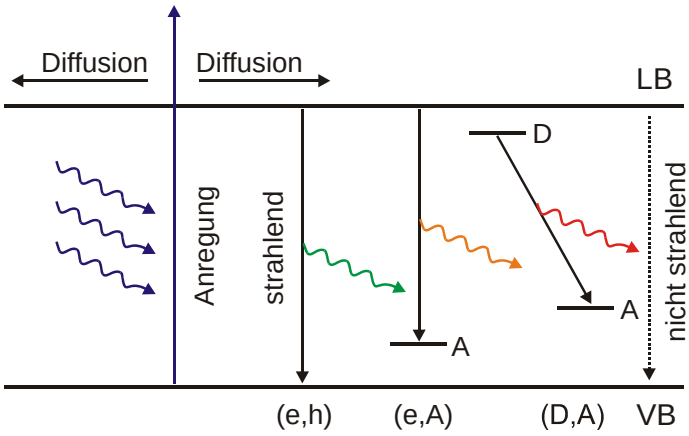


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Anregung und verschiedener Rekombinationskanäle bei Photolumineszenz im Halbleiter (nach [Mag95b]).

Die ins Leitungsband angeregten Elektronen können über mehrere Rekombinationskanäle rekombinieren und es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Anregungs- und Rekombinationsrate ein. Im Gleichgewicht ist die Generationsrate G gleich der Gesamtrekombinationsrate. Diese ist bestimmt durch den Quotienten aus der Flächenkonzentration Δn an Überschussladungsträgern und der effektiven Lebensdauer τ_{tot} der angeregten Elektronen.

$$G = \frac{\Delta n}{\tau_{tot}} \tag{2.1}$$

Die Lebensdauer der angeregten Elektronen hängt von allen Rekombinationskanälen *i* ab. Die Lebensdauer der über einen bestimmten Kanal *A* rekombinierenden Elektronen ist abhängig von der Übergangswahrscheinlichkeit B_A und der Zustandsdichte N_A des Rekombinationszentrums *A*:

$$\frac{1}{\tau_{tot}} = \sum_{\forall\ Kanäle\ i} \frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_{rest}} + \frac{1}{\tau_A} = \frac{1}{\tau_{rest}} + B_A N_A \tag{2.2}$$

Ist die Konzentration N_A klein, so finden wenig Rekombinationen über den Zustand A statt und deren Anteil ist gegenüber der Gesamtrekombinationsrate $\Delta n/\tau_{tot}$ vernachlässigbar. In diesem Bereich wird das Fliessgleichgewicht durch Erhöhung der Konzentration N_A nicht gestört und die Intensität des zugehörigen PL-Übergangs I_A ist proportional zu Konzentration N_A:

$$B_A N_A \ll \frac{1}{\tau_{rest}} \quad \Rightarrow \quad I_A \propto N_A \tag{2.3}$$

Bei ausreichend hoher Konzentration N_A findet der Hauptanteil aller Rekombinationen über den Zustand A statt. Die Gesamtrekombinationsrate wird durch die Anzahl der über den *A*-Kanal rekombinierenden Elektronen bestimmt. Eine Erhöhung der Konzentration N_A führt dann nicht mehr zu einer gesteigerten PL-Intensität I_A, da die Rekombinationsrate durch die Anregungsrate *G* begrenzt wird und der Rekombinationskanal A sättigt:

$$B_A N_A \gg \frac{1}{\tau_{tot}} \quad \Rightarrow \quad I_A \propto G = konst. \tag{2.4}$$

Insbesondere bei den in Kap. 4 gezeigten Experimenten mit radioaktiven Elementen muss gewährleistet sein, dass keine Sättigung des betrachteten Rekombinationskanals vorliegt, da ansonsten die zugehörige PL-Intensität nicht zur Konzentration der Rekombinationszentren proportional ist.

Eine Sättigung der PL-Signale kann auch durch zu hohe Generationsraten erreicht werden. Bei geringen Generationsraten kann jedes angeregte Elektron-Loch-Paar über ein geeignetes Rekombinationszentrum rekombinieren, da die Rekombinationsrate höher als die Generationsrate ist. Bei ausreichend hoher Generationsrate werden mehr Ladungsträger angeregt als über freie Zustände rekombinieren können, und die PL-Intensität nimmt nicht mehr mit der Anregungsleistung zu sondern sättigt ebenfalls. Die PL-Intensität wird dadurch unabhängig von Schwankungen der Anregungsleistung, was bei quantitativen Analysen der PL-Intensitäten durchaus wünschenswert sein kann.

Strahlungslose Rekombination, d. h. ohne die Emission eines Photons, erfolgt an tiefen Störstellen, die durch Versetzungen, Kristallbaufehler oder Oberflächenzustände erzeugt werden können. Dabei geben die Elektronen ihre Energie über ein in der Bandlücke liegendes Kontinuum von Zuständen langsam als Wärme ab [Pan71].

2.1.2 Photolumineszenz von Galliumnitrid

Die charakteristischen Merkmale eines PL-Spektrums werden am Beispiel von GaN erläutert. In Abb. 2.2 ist die bei 4 K aufgenommene Photolumineszenz einer undotierten GaN-Probe gezeigt. Der erste erkennbare Übergang (e,h) bei 3.507 eV entspricht der direkten Rekombination eines Elektrons aus dem Leitungsband (*s*-Zustände der Ga-Atome) mit einem Loch im Valenzband. Die Energie des emittierten Photons entspricht hierbei der Bandlücke von GaN bei 4 K [Mon74]. Die folgenden Energieangaben stammen, soweit nicht anders angegeben, aus [Edg99].

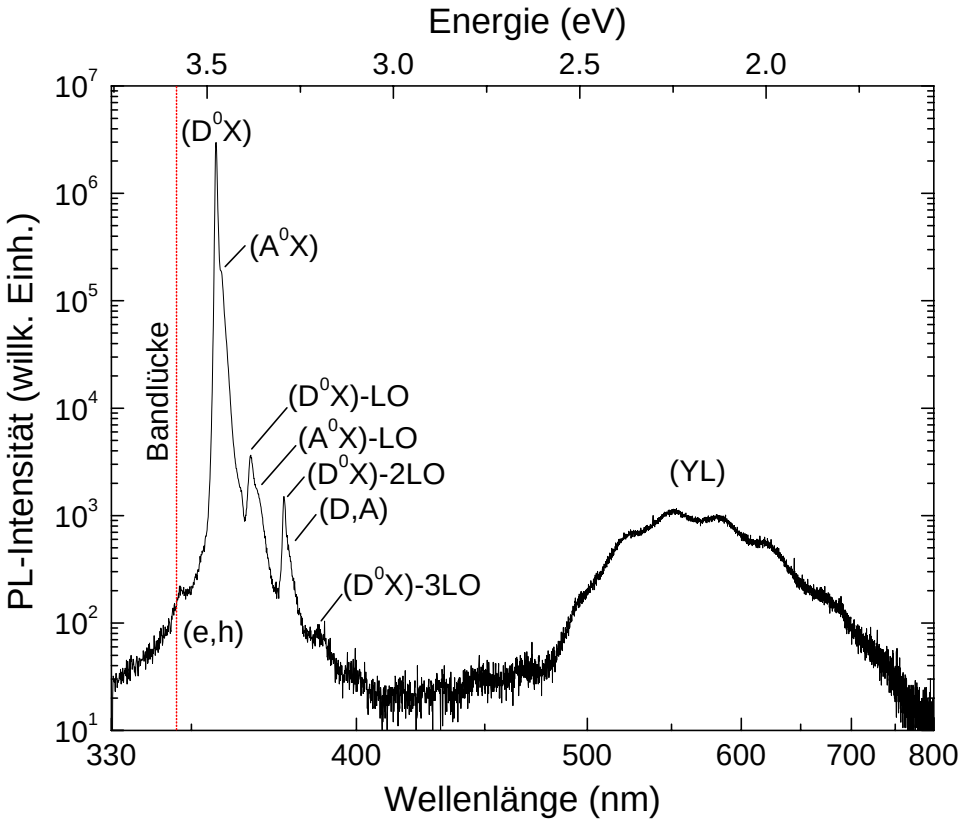


Abb. 2.2: Photolumineszenz einer bei 4 K gemessenen undotierten GaN-Probe nach Anregung mit Photonen mit der Energie 3.815 eV.

Exzitonische Übergänge: Der intensivste PL-Übergang ist der des an einen neutralen Donator gebundenen Exzitons (D^0X) bei 3.475 eV. Die mit (A^0X) bezeichnete Schulter bei 3.464 eV wird durch an neutrale Akzeptoren gebundene Exzitonen verursacht. Die Energiedifferenz zwischen den Photolumineszenzlinien eines freien Exzitons und eines gebundenen Exzitons entspricht dabei der Bindungsenergie des Exzitons an den Donator bzw. Akzeptor. Prinzipiell lassen sich mittels der Haynes-Regel (Gl. (2.5), [Edg99]) aus den Exzitonenbindungsenergien E_B die Energien der beteiligten Donatorzustände E_D abschätzen. Ferner kann bei Kenntnis der Exzitonenenergien das Verhältnis der Oszillatorstärken f_{BX} und f_{FX} der gebundenen bzw. freien Exzitonen berechnet werden (Gl. (2.6)). Die Oszillatorstärke ist den Übergangswahrscheinlichkeiten ($f_{os} \propto \left|\left\langle f \left| H \right| i \right\rangle\right|^2 n_B^{-3}$; $n_B = 1, 2, 3...$) direkt proportional. In

Gl. (2.6) sind m^* die effektive Masse des intrinsischen Exzitons und Ω_0 das Volumen der Einheitszelle [Che96].

$$E_D = 5E_B = 5(E_{FX} - E_{BX}) \tag{2.5}$$

$$\frac{f_{BX}}{f_{FX}} = \sqrt[3]{\left(\frac{2\hbar^2}{E_B m^*}\right)^2}\left(\frac{\pi}{\Omega_0}\right) \tag{2.6}$$

Das Valenzband ist durch die verschiedenen *p*-Zustände des Stickstoffs dreifach entartet. In α-GaN führt die hexagonalen Gitterstruktur durch Spin-Bahn-Wechselwirkung zur Aufhebung der dreifachen Entartung des Valenzbandes (Γ^9, Γ^{7+}, Γ^{7-}). Dadurch existieren in α-GaN drei freie Exzitonen (FX_A: 3.492 eV, FX_B: 3.483 eV und FX_C: 3.478 eV) [Kas98]. Die freien Exzitonen werden erst bei höheren Temperaturen auflösbar, da oberhalb von 50 K die gebundenen Exzitonen delokalisieren und der Anteil an freien Exzitonen zunimmt. In kubischem GaN bleibt das Valenzband entartet. In den III-V Halbleitern GaN, InN und AlN können Exzitonen auch an tiefe isoelektronische Störstellen gebunden werden, wie man es sonst z. B. an dem indirekten Halbleiter GaP beobachtet [Kli95].

Donator-Akzeptor-Paare: Die schwach aufgelöste Schulter bei 3.278 eV wird der Rekombination zwischen Donator- und Akzeptorzuständen zugeordnet. Im Unterschied zu Exzitonenübergängen handelt es sich hier nicht um lokalisierte, punktartige und einige Bohrradien große Defektzentren, sondern um räumlich ausgedehnte Rekombinationszentren. Überlappen die Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes, so können die Ladungsträger rekombinieren (siehe Abb. 2.3). Die Energie des dabei emittierten Photons ist gegeben durch [Pan71]:

$$\hbar\omega_{(D,A)} = E_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_\infty\varepsilon_0 r_{DA}} - n\hbar\omega_{LO} \qquad n = 0,1,2,... \tag{2.7}$$

E_g ist die Bandlücke und E_D bzw. E_A die Bindungsenergien der beteiligten Donatoren bzw. Akzeptoren. Der vierte Term berücksichtigt die Coulombwechselwirkung zwischen den Donatoren D und Akzeptoren A im Abstand r_{DA}. Im letzten Term gehen zusätzliche Phononenanregungen mit ein. In qualitativ hochwertigen Kristallen nehmen Akzeptoren und Donatoren nur bestimmte Abstände r_{DA} ein, und man erwartet diskrete (D,A)-Linienspektren, jedoch sind in der Praxis meist nur breite verschmierte Bandenspektren beobachtbar. In GaN führt dieser Effekt zu breiten (D,A)-Banden und die erste Nullphononenlinie ist selten beobachtbar. Die Identifikation von (D,A)-Banden erfolgt über die Anregungsleistung. Mit steigender Anregungsdichte werden die Donator- und Akzeptorniveaus stärker besetzt und die Rekombination erfolgt immer wahrscheinlicher zwischen weiter voneinander entfernten Donatoren und Akzeptoren. Dadurch kommt es durch die abnehmende Stärke der Coulombwechselwirkung zu einer Blauverschiebung der Emissionslinie [Kli95].

Phononenanregung: Bei der Emission eines Photons können auch longitudinale optische (LO) Phononen angeregt werden. In dem in Abb. 2.2 gezeigten PL-Spektrum sind für alle oben aufgeführten Übergänge Phononenrepliken erkennbar. Die abgestrahlte Energie dieser Über-

gänge wird hierbei um die Gesamtenergie der erzeugten LO-Phononen von jeweils 91.5 meV reduziert [Miw93]. Für das donatorgebundene Exziton sind drei Phononenrepliken bei 3.383 eV ((D^0X)-LO), 3.291 eV ((D^0X)-2LO) und 3.199 eV ((D^0X)-3LO) nachweisbar. Theoretische Überlegungen [Fis97] ergeben für GaN die Intensitätsverteilungen der Exzitonen-Phononenrepliken zu (Gl. (2.8)):

$$I(E) \propto E^{3/2} \cdot e^{-E/k_B T} \ \text{(LO)}$$
$$I(E) \propto \sqrt{E} \cdot e^{-E/k_B T} \ \text{(2 LO)} \qquad (2.8)$$

Die Anregungsenergie eines Phonons ist schwach von der freien Ladungsträgerkonzentration und von dem mechanischem Stress in den Schichten abhängig, da die in die „Federkopplungskonstante“ eingehende Dielektrizitätskonstante ε von den Gitterabständen und der Elektronendichte abhängt [Wet96]. Substitionell eingebaute Fremdatome mit zum Wirtsatom vergleichbarer Bindungsenergie aber kleinerer Masse, können lokale Phononenmoden mit $\omega_{loc} > \omega_{LO}$ hervorrufen, da der Wellenvektor nicht durch den Kristall propagieren kann. Durch Messen der lokalen Schwingungsmoden ist eine chemische Zuordnung von PL-Linien möglich (siehe z. B. [Dea71]). Aufgrund der hohen Frequenzen in GaN kann diese Methode nur bei sehr leichten Elementen angewendet werden [Göt96].

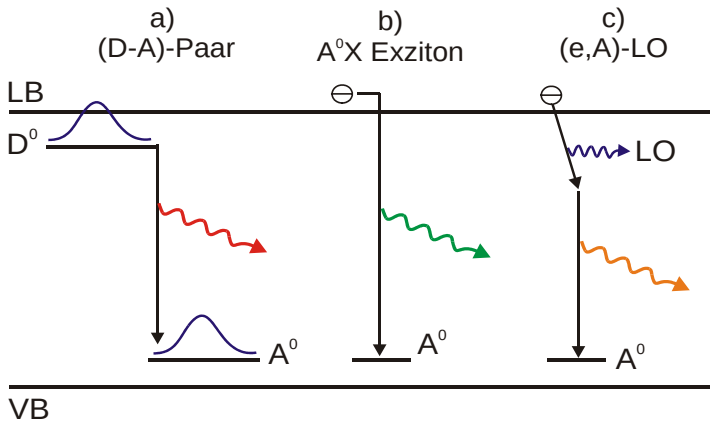


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der im Text beschriebenen Rekombinationsmechanismen in GaN. a) Donator-Akzeptor-Übergang, b) akzeptorgebundenes Exziton und c) Rekombination über einen Akzeptor mit zusätzlicher Phononenanregung (nach [Kli95]).

Das breite Band bei 2.2 eV (YL) wird als „gelbe Lumineszenz“ bezeichnet. Der Ursprung dieser Lumineszenzbande ist weitgehend ungeklärt und es existieren mehrere Modellvorstellungen für den zugrundeliegenden Rekombinationsmechanismus (s. Einleitung). Die oszillierende Intensität der „gelben Lumineszenz“ kann durch Interferenzeffekte erklärt werden. Durch die Brechungsindexunterschiede beim Übergang von Luft-GaN-Saphir kommt es zur Ausbildung einer Fabry-Pérot-Kavität, die aufgrund der Schichtdicke von 1.5 µm im gemessenen Wellenlängenbereich zu Vielstrahlinterferenz führt. Die Amplitude der Oszillationen hängt von der Planparallelität zwischen der Oberfläche und dem Al_2O_3-Substrat ab, wodurch dieser Effekt als Indiz für die Oberflächengüte genutzt werden kann.

2.1.3 Photolumineszenzapparatur

Für die PL-Messungen wurde ein modifizierter Aufbau des in [Mag95] beschriebenen Messplatzes verwendet. Der in Abb. 2.4 skizzierte Aufbau besteht im Wesentlichen aus einem He-Cd-Laser zur Anregung der Photolumineszenz, einem ^{4}He-Durchfluss-Kryostaten zur Probenkühlung, einem Monochromator zur spektralen Zerlegung der emittierten Photolumineszenz und zwei verschiedenen Detektionssystemen.

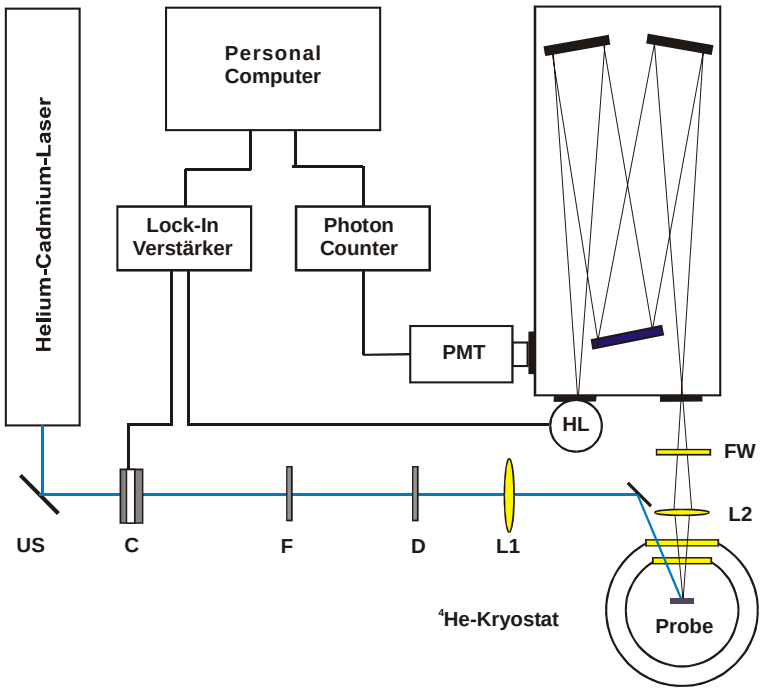


Abb. 2.4: Skizze der verwendeten Photolumineszenzapparatur. (US: Umlenkspiegel, C: Chopper, F: Filter, D: Leistungsdetektor, L1, L2: Quarzlinsen (Suprasil), FW: automatischer Filterwechsler, HL: InGaAs-Detektor, PMT: GaAs-Photomultiplier)

Die Proben werden mittels kleiner Blattfedern in einem ^{4}He-Durchflusskryostaten montiert, in dem PL-Messungen zwischen 4 K und Raumtemperatur durchführbar sind. Der Probenhalter erlaubt den gleichzeitigen Einbau von 20 Proben, wodurch zeitraubendes Aufwärmen und Abkühlen durch ständigen Probenwechsel minimiert wird. Das reproduzierbare Positionieren der verschiedenen Proben - eine Forderung, die insbesondere bei der Messung radioaktiver Proben (Kap. 4) wichtig ist - erfolgt durch die Mikrometerschrauben des Kreuztisches, auf dem der Kryostat montiert ist. Die Probenkammer selbst wird bei Raumtemperatur mit 200 mbar He-Gas gefüllt, welches als Wärmetauscher zwischen dem ^{4}He-Kältereservoir und der Probe dient. Die Probentemperatur wird am Probenhalter durch eine geeichte Si-Diode gemessen.

Die Photolumineszenz wird durch die 3.815 eV (325 nm) Linie eines He-Cd-Lasers angeregt. Der Laserstrahl wird dabei über zwei Umlenkspiegel (US) und die Linse L1 auf die

Probe fokussiert. Die mit maximal 18 mW am Laserausgang zu Verfügung stehende Ausgangsleistung erlaubt bei einer Anregungsfläche von etwa 9×10^{-5} cm^{-2} Anregungsdichten bis zu 200 Wcm^{-2}. Die Anregungsdichte kann durch verschiedene Dichtefilter (F) variiert werden. Eine im UV-Bereich empfindliche Si-Diode (D) kann zur Messung der Anregungsleistung in den Strahlengang eingebracht werden.

Ein achromatisches Photoobjektiv (L2) mit 50 mm Brennweite sammelt das entstehende Photolumineszenzlicht und bündelt es in den Eintrittsspalt des Monochromators. Verwendet wurde ein ¾ m–Monochromator (Czerney-Turner-Typ) zusammen mit einem 1200 Linien/mm Gitter. Bei der verwendeten Spaltweite von 50 µm wird eine spektrale Auflösung von 0.05 nm erzielt. Um störende höhere Beugungsordnungen und diffus gestreutes Laserlicht aus dem PL-Spektrum auszublenden, passiert das PL-Licht vor dem Eintrittsspalt einen automatischen Filterwechsler. Für die in Klammern angegebenen Messbereiche wurden dabei die Schottglas-Filter RG 335 (340 nm – 650 nm), OG 570 (650 nm – 1000 nm) und RG 850 (900 nm – 1600 nm) verwendet.

Das spektral zerlegte PL-Signal kann durch zwei verschiedene Detektionssysteme nachgewiesen werden. Photonen mit Wellenlängen unterhalb von 870 nm werden durch einen thermoelektrisch auf 233 K gekühlten GaAs-Photomultiplier (PMT: *RCA C31034-04*) detektiert. Der Ausgang des PMT ist mit einer aus Vorverstärker, Verstärker, Diskriminator und Zähler bestehenden Pulszählelektronik verbunden. Für Photonen mit Wellenlängen oberhalb von 870 nm steht ein LN_2 gekühlter InGaAs-Detektor zur Verfügung. Das vorverstärkte Diodensignal wird zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses in einen Lock-In-Verstärker eingespeist. Die Modulation des Signals mit einer Referenzfrequenz von 80 Hz erfolgt durch einen in den Strahlengang eingebrachten mechanischen Chopper (C).

Das Aufzeichnen eines Spektrums erfolgt durch schrittweises Anfahren der einzelnen Wellenlängen und Auslesen des jeweiligen Detektors. Die Anlage wird durch ein auf LabVIEW® basierendes Programm mit einem Rechner gesteuert.

2.1.4 Apparatefunktion

Sowohl die Quanteneffizienz der verschiedenen Detektoren als auch die Effizienz des Beugungsgitters sind wellenlängenabhängig, wodurch die gemessenen PL-Spektren bezüglich ihrer relativen Intensitäten verfälscht sind. Um die relative Nachweisempfindlichkeit des Gesamtsystems zu bestimmen, wurde der Kryostat durch eine Halogenlampe (*Xenophot HLX*, 12 V, 50 W) ersetzt. Die Halogenlampe emittiert ein kontinuierliches Spektrum, welches durch die Intensitätsverteilung eines schwarzen Strahlers mit einer Farbtemperatur von ca. 3100 K beschrieben werden kann [For45]. In Abb. 2.5 sind die mit dem GaAs-Photomultiplier und der InGaAs-Diode [Mag95] gemessenen Emissionsspektren $I_H(\lambda)$ der Halogenglühbirne im Vergleich zu der anhand von Gl. (2.9) berechneten Intensitätsverteilung $I_P(\lambda)$ eines planckschen Strahlers [Ger93] bei 3100 K dargestellt.

$$I_P(\lambda) = \frac{I_o}{\lambda^5 (e^{hc/k_B \lambda T} - 1)} \tag{2.9}$$

Nach dem Normieren der berechneten Intensitätsverteilung $I_P(\lambda)$ auf die maximale gemessene Intensität der Halogenlampe $I_{Hmax}(\lambda)$ erhält man die gesuchte Apparatefunktion f_A aus dem Quotienten $f_A = I_P(\lambda)/I_H(\lambda)$.

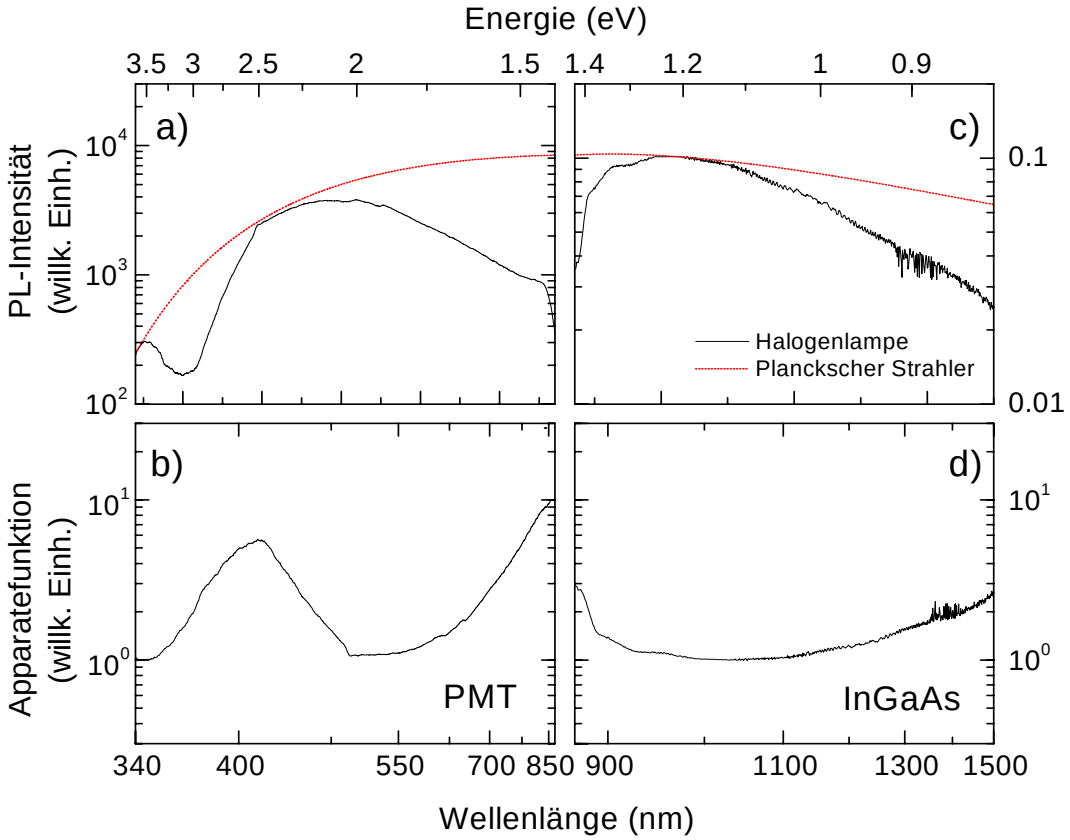


Abb. 2.5: Vergleich der aufgenommenen Halogenlampenspektren mit den berechneten Intensitäten eines planckschen Strahlers. a) mit GaAs-PMT aufgenommenes Spektrum, b) Apparatefunktion mit GaAs-PMT, c) mit InGaAs-Detektor aufgenommenes Spektrum [Mag95] und d) Apparatefunktion mit InGaAs-Detektor.

Durch Faltung der aufgenommenen PL-Spektren mit der Apparatefunktion erhält man die korrigierten PL-Spektren. Eine Korrektur ist insbesondere nötig, wenn man PL-Spektren vergleicht, die mit verschiedenen Apparaturen aufgenommen wurden. Auf eine Korrektur der PL-Spektren wurde verzichtet, da nur die relativen Intensitätsänderungen in die Auswertung einfließen und bei der Differenzenbildung die Korrekturfunktion entfällt.

2.2 Elektrische Charakterisierung

Durch Halleffekt- und Leitfähigkeitsmessungen an Halbleitern können Art, Konzentration und Mobilität der Majoritätsladungsträger sowie die Aktivierungsenergien der vorhandenen Dotieratome bestimmt werden. Die hierfür erforderlichen theoretischen Grundlagen sind Bestandteil der meisten Festkörper- und Halbleiterphysiklehrbücher ([Kop93], [YuC99], [Pop91]). An dieser Stelle soll daher nur eine kurzer Überblick gegeben werden.

2.2.1 Halleffekt im Halbleiter

Fließt ein Strom $\vec{I}$ mit der Stromdichte $\vec{j}$ längs durch eine Probe, die von einem Magnetfeld $\vec{B}$ senkrecht zur Probenoberfläche durchsetzt wird, so werden die Ladungsträger aufgrund der Lorentzkraft $\vec{F}_L$ quer zur Stromrichtung abgelenkt. In Abb. 2.6 sind die entsprechenden Vorgänge für Löcherleitung illustriert. Entsprechendes gilt nach Vorzeichenwechsel für Elektronenleitung. An den Probenkanten bildet sich ein Querfeld $\vec{E} = -\vec{v} \times \vec{B}$ aus, wodurch kein Ladungsabfluss mehr senkrecht zur Stromrichtung stattfinden kann ($j_y = 0$). Die Hallkonstante R_H definiert man als das Verhältnis des elektrischen Kompensationsfeldes E_H zur angelegten Stromdichte j_x und zur magnetischen Induktion B_z (Gl. (2.10)). Die Indizes beziehen sich auf die Richtungen relativ zur Probengeometrie.

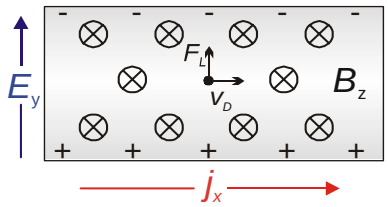


Abb. 2.6: Prinzip des Halleffektes bei Löcherleitung.

$$R_H \equiv \frac{E_H^y}{j_x B_z} \tag{2.10}$$

Im Gegensatz zu metallischen Leitern findet im Halbleiter der Ladungstransport durch Elektronen und Löcher statt, wodurch die Kompensationsbedingung erweitert werden muss ($j_{e,y}+j_{p,y} = 0$) und sich für R_H geänderte Ausdrücke ergeben (siehe Gl. (2.25), [And86]). Man beschreibt dabei die Bewegung eines Ladungsträgers der effektiven Masse m^* und Ladung q im elektrischen und magnetischen Feld durch die Lorentzgleichung (2.11). Die Impulsdissipation der Ladungsträger durch Streuprozesse wird über die Zeitkonstante τ berücksichtigt [YuC99]:

$$m^* \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} + \frac{m^*}{\tau}\frac{d\vec{r}}{dt} = (-e)\left(\vec{E} + \left(\vec{v} \times \frac{\vec{B}}{c}\right)\right) \tag{2.11}$$

Die Stromdichte $\vec{j}$ wird durch den Leitfähigkeitstensor $\vec{\vec{\sigma}}$ ausgedrückt (Gl. (2.12)), in welchen die Impulsstreuung über τ und die Zyklotronfrequenzen ω der Ladungsträger eingehen:

$$\vec{j} = \vec{\vec{\sigma}}\vec{E} = \frac{\sigma_0}{1+(\omega\tau)^2}\begin{pmatrix} 1 & -\omega\tau & 0 \\ \omega\tau & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+(\omega\tau)^2 \end{pmatrix} \vec{E} \overset{!}{=} nq\vec{v} \tag{2.12}$$

Im Experiment wird die Bewegung der Ladungsträger durch das Gleichgewicht zwischen Lorentzkraft und Hallfeld auf eine Dimension eingeschränkt. Nähert man zusätzlich für kleine Magnetfelder ($\omega\tau \ll 1$), erhält man mit der Definition (2.10) die Hallkonstante gemäß Gl. (2.25).

2.2.2 Ladungsträgerkonzentration und Ionisierungsenergie

Aus Hallmessungen sind die Ionisierungsenergien der Dotieratome und die Bandlücke eines Halbleiters leicht ableitbar. Bei hohen Temperaturen (T > 500 K) wird die Ladungsträgerkonzentration nur durch intrinsische Ladungsträger bestimmt [Kop93]. Für diesen Bereich ergibt sich die Elektronenzahldichte zu:

$$n \sim T^{3/2} e^{-E_g/(2k_BT)} \Rightarrow \ln\left(\left|R_{H,i}\right| T^{3/2}\right) = konst. + \frac{E_g}{2k_B}\frac{1}{T} \tag{2.13}$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (2.27) erhält man nach Logarithmieren eine Möglichkeit, die Bandlücke E_g aus der Steigung einer an die Messpunkte angepassten Gerade zu ermitteln. Für Temperaturen unterhalb 400 K wird die Ladungsträgerdichte in GaN durch ionisierte Dotieratome bestimmt. Für nicht kompensierte Halbleiter, d. h. für $n \gg p$ (N_C = Zustandsdichte im Leitungsband) gilt [Sze81]:

$$n(t) \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{N_D N_C}\, \mathrm{e}^{-E_D/(2k_BT)} \tag{2.14}$$

Im Exponenten steht nun die halbe Ionisierungsenergie E_D des Donators. Bei noch tieferen Temperaturen kommt es zu einem starken Ausfrieren der Ladungsträger und es ergibt sich für die Ladungsträgerkonzentration ($N_D > N_A \gg n \gg p$):

$$n(t) \approx \left(\frac{N_D - N_A}{2N_A}\right) N_C e^{-E_D/(k_BT)} \tag{2.15}$$

In ähnlicher Weise lassen sich auch aus dem spezifischen Widerstand ρ Informationen über die Aktivierungsenergie der Donatoren ableiten. Für hohe Temperaturen und dominierender extrinsischer Leitung erhält man [Tan97]:

$$\sigma(T) = \frac{1}{\rho(T)} \cong \sigma_0 e^{-E_D/(2k_BT)} \tag{2.16}$$

In den meisten Halbleitern sind jedoch verschiedene Donatoren am Leitungsmechanismus beteiligt. Ebenfalls vorhandene Akzeptoren können zu partieller Kompensation führen und einzelne Ladungszustände können mehrfach entartet sein. Eine Auswertung der Daten ist dann nur durch stark vereinfachte Modelle oder numerische Methoden möglich. Man erhält dann die Ionisierungsenergien durch numerisches Anpassen der Neutralitätsbedingung (2.17) an die gemessene Ladungsträgerkonzentration *n*. Für einen *n*-leitenden Halbleiter mit *k* unabhängigen Donatoren ergibt sich diese bei Vernachlässigung der intrinsischen Leitung zu [z. B. Loo97]:

$$n + N_K = \sum_{i=1}^{k} \frac{N_{di}}{1 + \frac{g_i n}{N_{LB,eff}} \exp(\Delta E_{di} / k_B T)} \tag{2.17}$$

Hierbei sind N_{di}, E_{di} und g_i die Konzentration, die Ionisierungsenergie und der Entartungsfaktor des i-ten Donatorniveaus und $N_{LB,eff}$ die effektive Zustandsdichte des Leitungsbandes ($\sim T^{3/2}$). N_K stellt die Konzentration kompensierender Ladungsträger dar.

2.2.3 Ladungsträgermobilität

Die Mobilität der Ladungsträger (e = Elektron, h = Loch) wird durch verschiedene Streuprozesse bestimmt. Sie ist mit der Relaxationszeit τ bzw. der Driftgeschwindigkeit v der angeregten Ladungsträger gemäß Gl. (2.18) verknüpft [Kop93]:

$$\mu_{e,h} \equiv \frac{e\tau_{e,h}}{m^*_{e,h}} = \frac{\vec{v}_{Drift}}{\vec{E}} \tag{2.18}$$

Ladungsträger können dabei an akustischen (*aP*) und optisch polaren (*oP*) Phononen, an piezoelektrischen Potenzialen (*PE*) und an neutralen oder ionisierten Störstellen (*iS*) gestreut werden. Die Streuung an Phononen ($\sim T^{-3/2}$) und ionisierten Störstellen ($\sim n_i^{-1} T^{3/2}$) bilden die Hauptanteile. Die Gesamtrelaxationsrate der Ladungsträger kann durch die Matthiesen-Regel genähert werden [And86]:

$$\frac{1}{\tau(E)} = \frac{1}{\tau_{aP}(E)} + \frac{1}{\tau_{oP}(E)} + \frac{1}{\tau_{PE}(E)} + \frac{1}{\tau_{iS}(E)} \tag{2.19}$$

Für GaN gültige Ausdrücke der einzelnen Beiträge finden sich in [Neu77]. Da die Streuung am piezoelektrischen Potenzial inelastisch erfolgt, existieren hierfür nur semi-analytische Gleichungen [Har74].

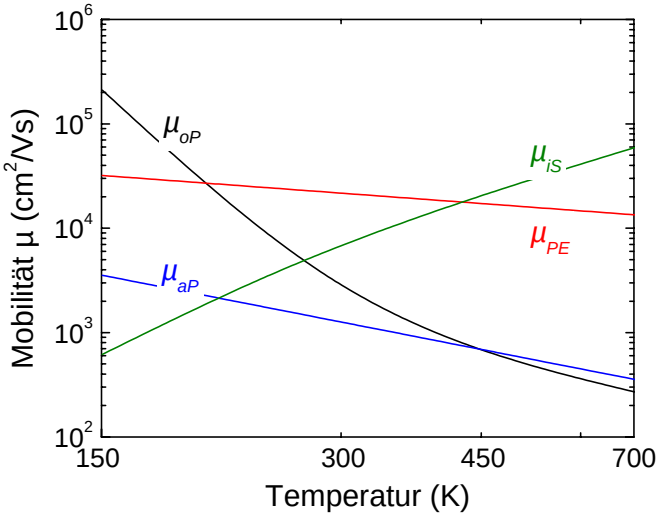


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der verschiedenen begrenzenden Streuprozesseinflüsse auf die Mobilität der Ladungsträger in GaN: Optisch polare Phononen μ_{oP}, geladene Störstellen μ_{iS}, akustische Phononen μ_{aP} und Streuung am piezoelektrischen Potenzial μ_{PE}

In GaN spielt für Temperaturen unterhalb 150 K Phononenstreuung nur eine untergeordnete Rolle und die Streuung an ionisierten Störstellen (z. B. Akzeptoren, Donatoren) ist dominant [Loob99]. Umgekehrt verhält es sich bei Temperaturen weit oberhalb von 150 K

[Tan97]. Die maximal erreichbare Mobilität wird dann durch Phononen begrenzt. Als Folge dessen steigt die Mobilität der Ladungsträger nicht mit der Temperatur monoton an, sondern erreicht ein Maximum und fällt zu hohen Temperaturen hin wieder ab. Mit steigender Dotierkonzentration nimmt die Mobilität durch die größere Anzahl an ionisierten Störstellen ab. In defektreichen Halbleitern kann bei geringen Konzentrationen auch das Gegenteil beobachtet werden, da durch den Einbau von Dotieratomen die Kristallordnung verbessert wird [Jof60]. In Abb. 2.7 sind die verschiedenen Anteile der limitierenden Streuprozesse für GaN schematisch dargestellt (nach [Kim00]).

2.2.4 Hallmessungen an GaN

Die elektrische Charakterisierung von GaN-Schichten ist in mehrfacher Hinsicht problematisch. Die hohen Ladungsträgerkonzentrationen ($n = 5 \times 10^{16}$ cm^{-3}) in undotiertem GaN erschweren die Charakterisierung von Akzeptorzuständen. Das hohe Kompensationsverhältnis kann zu hochohmigen ($\rho > 10^{10}\,\Omega$cm) und daher unmessbaren Proben führen. Da es sich bei den meisten Proben um dünne (~1-3 µm) epitaktische Schichten handelt, können Grenzflächeneffekte nicht vernachlässigt werden. Eine numerische Methode, aus den gemessenen Mobilitäten das Kompensationsverhältnis abzuschätzen, findet sich in [Kol99].

Beim Übergang von GaN / Sapphir steigt die Elektronenkonzentration rapide an und führt zu einer stark leitenden Grenzschicht. SIMS-Messungen zeigen in diesem Bereich eine vermutlich durch das Saphirsubstrat (Al_2O_3) erhöhte Sauerstoffkonzentration [Göt97]. Je dünner die Schichten sind, um so grösser wird der Einfluss dieser Zwischenschicht. Sowohl die Ladungsträgerkonzentration als auch die Mobilität werden deutlich durch diese Schicht verzerrt [Loo97]. Unterhalb von 30 K dominiert sie die Hallmessungen vollständig. Durch diese Schicht wird bei dem Anpassen von Gl. (2.17) an die Messwerte das Vorhandensein eines tiefen Donators vorgetäuscht. Anhand eines einfachen Zweischicht-Modells können die Messwerte teilweise korrigiert werden [Look97]. Die korrigierten Werte μ_{korr} bzw. n_{korr} ergeben sich aus den Messwerten μ_m bzw. n_m und den Gln. (2.20) und (2.21). Der Einfluss der Zwischenschicht wird als temperaturunabhängig angenommen und man setzt für T < 30 K die gemessenen Werte μ_S bzw. n_S gleich den Grenzflächenwerten.

$$\mu_{korr} = \frac{\mu_m^2 n_m - \mu_S^2 n_S / d}{\mu_m n_m - \mu_S n_S / d} \tag{2.20}$$

$$n_{korr} = \frac{\left(\mu_m n_m - \mu_S n_S / d\right)^2}{\mu_m^2 n_m - \mu_S^2 n_S / d} \tag{2.21}$$

Eine weitere Besonderheit zeigt GaN hinsichtlich der Mobilitäten. Bisher weichen bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen die experimentell bestätigten Mobilitäten deutlich von den theoretisch berechneten Mobilitäten ab. Für unkompensiertes GaN mit der Ladungsträgerkonzentration n lässt sich die theoretische Hallmobilität bei 300 K anhand einer empirischen Näherungsformel (2.22) abschätzen [Rod95]:

$$\mu_H^{300K} = 173 + 3.95 \times 10^{15} (2.42 \times 10^{12} + n^{0.708})^{-1} \tag{2.22}$$

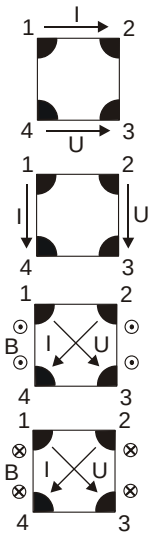
Für GaN ergibt sich mit $n = 1 \times 10^{17}$ cm^{-3} eine maximale Mobilität von 1300 cm^2/Vs im Vergleich zu experimentellen Werten im Bereich von einigen hundert cm^2/Vs. Man nimmt an, dass die hohe Versetzungsdichte in GaN (10^{10} cm^{-2}) ([Wei98], [Kol99]) die Ursache hierfür ist [Rod95], obwohl TEM Studien diesen Zusammenhang nicht bestätigen [Hwa97]. An Si-dotiertem GaN beobachtet man ein Anwachsen der Mobilität mit steigender Ladungsträgerkonzentration [Lee97]. Look *et al*. [Loob99] zeigten, dass unter Berücksichtigung der Ladungsträgerstreuung an Versetzungen, die Mobilität als Funktion der Ladungsträgerkonzentration durchaus ein Maximum zeigen kann. Ferner sehen sie Versetzungen auch als Ursache der geringeren Mobilität von MBE-gewachsenem GaN im Vergleich zu MOCVD- oder HVPE-gewachsenem GaN an. Die in GaN beobachteten Mobilitäten nehmen zu tiefen Temperaturen wesentlich stärker ab [Chi94], als theoretisch vorhergesagt. Molnar *et al*. [Mol93] schreiben diesen Effekt N-Leerstellen zu, durch die flache Störstellen ca. 20 meV über dem Valenzband erzeugt werden.

2.2.5 Messtechnik

Durch Anlegen eines konstanten Stromes *I* an zwei benachbarte (Leitfähigkeitsmessung) bzw. gegenüberliegende Kontakte (Halleffekt) lässt sich durch Messen der Spannung *U*, die an den verbleibenden zwei Kontakten abfällt, die Hallkonstante R_H und der spezifische Widerstand ρ bestimmen. Alle Messungen wurden in der „van der Pauw-Geometrie“ durchgeführt, wodurch der Einfluss der Probengeometrie und des Kontaktwiderstandes minimiert werden [Pau58]. Dabei werden die Folgenden, in der Praxis oft nur näherungsweise realisierten Annahmen gemacht:

- Die Kontakte befinden sich am Rand der Probe, sind punktförmig und weisen ein ohmsches Verhalten auf.
- Die Kontaktfläche ist klein gegenüber der Probenfläche.
- Die Probe ist homogen und frei von Löchern.
- Die Probendicke ist konstant und klein gegenüber den Kontaktabständen.

In Abb. 2.7 sind der bei den insgesamt acht Einzelmessungen jeweils angelegte Strom *I* und die gemessene Spannung *U* skizziert. Der Probenstrom wurde sowohl in positiver als auch in negativer Richtung durch Vertauschen der Kontaktpolung angelegt, um Offsetspannungen aufgrund asymmetrischer Kontaktanordnung und Thermospannungen zu eliminieren. Durch zusätzliches Umpolen des Magnetfeldes *B* entfällt das Messen der Spannung U_{24} ohne eingeschaltetes Magnetfeld. *B* stellt dabei die angelegte Magnetfeldstärke dar und *d* entspricht der Probendicke.



$$\left.\begin{aligned} R_1 &= \frac{U_{34}}{|I_{12}|} \\ R_2 &= \frac{U_{23}}{|I_{14}|} \end{aligned}\right\} \quad \rho = \frac{\pi d}{2\ln 2}\left(|R_1|+|R_2|\right)\times f\left(\left|\frac{R_1}{R_2}\right|\right) \tag{2.23}$$

$$\left.\begin{aligned} R_3 &= \frac{U_{24}}{|I_{13}|} \\ R_4 &= \frac{U_{24}}{|I_{13}|} \end{aligned}\right\} \quad R_H = \frac{d}{2B}\left\|R_1|-|R_4\right\| \tag{2.24}$$

Abb. 2.7: Schematische Darstellung zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes ρ (Gl. (2.23)) und der Hallkonstanten R_H (Gl. (2.24)) in van der Pauw-Geometrie.

Asymmetrische Probengeometrien werden bei der Berechnung durch die tabellierte Funktion f berücksichtigt [Pau58]. Bei symmetrischer Kontaktanordnung gibt f Aufschluss über die Homogenität der Probe. Weichen die einzelnen gemessenen Widerstandswerte um weniger als 10 % voneinander ab, so können die Probe und die Kontakte als hinreichend homogen und symmetrisch angenommen werden und das gewonnene Messergebnis ist zuverlässig [Wie79]. In solchen Fällen kann die Korrekturfunktion $f \approx 1$ gesetzt werden. Berücksichtigt man, dass im Halbleiter Elektronen und Löcherleitung auftritt, so ergibt sich für die Hallkonstante [Kop93]

$$R_{\mathrm{H}} = -\frac{r_{h,e}\mu_e^2 n - r_{H,p}\mu_p^2 p}{e(\mu_e n + \mu_p p)^2} \tag{2.25}$$

und für den spezifischen Widerstand

$$\rho = (e(\mu_e n + \mu_p p))^{-1} \tag{2.26}$$

wobei μ_e und μ_p die Beweglichkeiten, $r_{H,e}$ und $r_{H,p}$ die Streufaktoren und n bzw. p die Konzentration der Elektronen bzw. Löcher darstellen. Bei Überwiegen einer Ladungsträgersorte (extrinsische Leitung) reduziert sich die Gl. (2.25) zu:

$$R_H = -\frac{r_{H,(e,p)}}{e\cdot(n,p)} \qquad (n\text{- bzw. } p\text{-Leitung}) \tag{2.27}$$

Monte-Carlo-Simulationen von Albrecht *et al.* [Alb99] zeigen, dass der Streufaktor in GaN im Temperaturbereich zwischen 100 K und 300 K zwischen 1.6 und 1.3 variiert. Innerhalb dieser Arbeit werden nur Hallmessungen bei jeweils gleicher Temperatur verglichen und der Streufaktor r_H daher als konstant angenommen und $r_H = 1$ gesetzt. In der Gl. (2.27) ist die Beweglichkeit nicht mehr explizit enthalten. Bei extrinsischer Leitung kann der Ladungstyp der Probe aus dem Vorzeichen der Hallkonstante R_H bestimmt werden ($R_H > 0$ bei Löcher-

leitung und $R_H < 0$ bei Elektronenleitung). Bei vergleichbarer Konzentration von Elektronen und Löchern liefert das Vorzeichen der Hallkonstante keinen Hinweis auf den Ladungstyp mehr, da neben den Ladungsträgerkonzentrationen auch das quadratische Beweglichkeitsverhältnis $(\mu_e/\mu_p)^2$ eingeht. Aus den Gln. (2.26) und (2.27) lässt sich bei Überwiegen einer Ladungsträgersorte die Hallmobilität μ_H der Ladungsträger berechnen (Gl. (2.28)):

$$\mu_H = \frac{|R_H|}{\rho} = \begin{cases} r_{H,e}\mu_e = \mu_{H,e} \\ r_{H,p}\mu_p = \mu_{H,p} \end{cases} \tag{2.28}$$

Die gemessenen Hallbeweglichkeiten unterscheiden sich somit von den Driftmobilitäten der Ladungsträger nur durch den Streufaktor r_H.

2.2.6 Hallapparatur

Bei der verwendeten Apparatur handelt es sich um eine seit vielen Jahren sukzessive ausgebaute Anlage, die Messungen zwischen 10 K und 320 K bei maximal 1 T ermöglicht. Der Messablauf erfolgt computergesteuert über für diese Arbeit neu erstellte LabVIEW®-Programme.

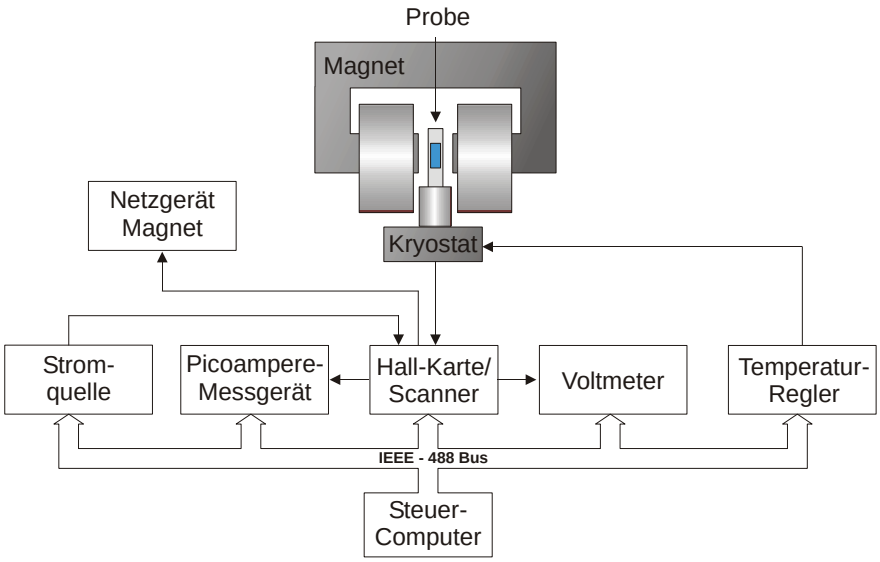


Abb. 2.8: Blockschaltbild der Hallapparatur.

Kernstück der Anlage ist eine für Spannungsmessungen hochsensitive Hallmesskarte (*Keithley Typ 7065*), die über doppelt geschirmte Triax-Kabel mit der Probe verbunden wird. Die Probe wird dabei in das Magnetfeld eines Elektromagneten eingebracht. Der Probenstrom wird von einer Stromquelle (*Keithley SMU 237*) über die Hallkarte durch die Probe geleitet und mit einem Picoamperemeter (*Keithley 485*) kontrolliert. Die Hallspannung wird durch ein empfindliches Voltmeter (*Keithley DMM 196*) an der Hallkarte ausgelesen. Die Probenkühlung erfolgt über einen temperaturgeregelten Closed-Cycle-Kryostaten. Ein Blockschalt-

bild der Anlage ist in Abb. 2.8 gezeigt. Für eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Komponenten und der Funktionsweise wird auf [Ron93] verwiesen.

2.3 Gestörte $\gamma\gamma$-Winkelkorrelation (PAC)

Bei der gestörten $\gamma\gamma$-Winkelkorrelation (PAC) misst man durch eine Koinzidenztechnik die zeitliche Änderung der Anisotropie $W(\Theta,t)$ zweier, von einem Sondenatom in Form einer $\gamma\gamma$-Kaskade emittierten γ-Quanten ([Fra65], [Wic99]). Charakteristisches Merkmal der $\gamma\gamma$-Kaskade ist hierbei ein isomeres Zwischenniveau mit einer Lebensdauer im Bereich von einigen Nano- bis Mikrosekunden. Während der Lebensdauer dieses isomeren Zwischenniveaus kommt es aufgrund der Hyperfeinwechselwirkung des Kernquadrupolmoments der Sonde mit dem elektrischen Feldgradienten $V_{i,j}$ am Sondenort zu einer Umbesetzung der M-Unterzustände des Zwischenniveaus und somit zu einer zeitlich veränderlichen Ausstrahlcharakteristik des zweiten γ-Quants. Der elektrische Feldgradient (EFG) ist hierbei der spurfreie Tensor der zweiten Ableitung des elektrostatischen Potenzials (Gl. (2.29)):

$$V_{i,j} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} - \frac{1}{3}\Delta\Phi\delta_{i,j} \qquad mit \quad i,j = 1,2,3 \tag{2.29}$$

Durch eine Hauptachsentransformation, bei der alle Nichtdiagonalelemente verschwinden und mit $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ lässt sich der elektrische Feldgradient $V_{i,j}$ durch die Komponente V_{zz} und den Asymmetrieparameter $\eta = (V_{xx}\text{-}V_{yy})/V_{zz}$ eindeutig bestimmen. Da jeder Defekt einen für ihn charakteristischen Feldgradienten erzeugt, sind verschiedene Defekte unterscheidbar.

Für den Fall einer aus vier Detektoren bestehenden PAC-Apparatur (90°, 180° Anordnung) wird die Anisotropie durch Aufnahme von 12 verschiedenen Koinzidenzspektren bestimmt. Die aufgenommene Zählrate $N_{i,j}$ (Gl. (2.30)) enthält neben der zeitlichen Abnahme durch den exponentiellen Zerfall des PAC-Niveaus noch die Winkelverteilung $W(\Theta,t)$ (Gl. (2.31)) und einen durch zufällige Koinzidenzen verursachten Untergrund.

$$N_{i,j}(\Theta,t) = N_{i,j}^0 e^{-t/\tau} W(\Theta,t) + U_{i,j} \qquad i,j \in [1,4] \qquad i \neq j \tag{2.30}$$

$$W(\Theta,t) \approx 1 + A_2 G_2(\Theta,t) \tag{2.31}$$

In die Winkelverteilung $W(\Theta,t)$ geht dabei die effektive Anisotropie A_2 der Sonde und die meist explizit berechenbare Störfunktion $G_2(\Theta,t)$ ein (siehe z. B. [SchW92]). Nach Untergrundkorrektur kann aus den Einzelspektren das Zählratenverhältnis $R(t)$ gebildet werden (Gl. (2.32)). Durch die Quotientenbildung entfallen die den radioaktiven Zerfall beschreibenden exponentiellen Ausdrücke in Gl. (2.30) und die Einflüsse der unterschiedlichen Ansprechwahrscheinlichkeiten und betrachteten Raumwinkel der Detektoren:

$$R(t) = \frac{2y-2}{y-2} \approx \mathrm{A_2G_2(\Theta,t)}$$
$$y = \left(\prod_{k=1}^{4} N_k(180°,t)\right)^{1/4} \left(\prod_{l=1}^{4} N_l(90°,t)\right)^{-1/8} \qquad (2.32)$$

Der Zusammenhang zwischen dem Zählratenverhältnis *R(t)* und der den Feldgradienten enthaltenden Quadrupolkopplungskonstante ν_Q kann z. B. für einen Kernspin I = 5/2 und lorentzverteilter axialsymmetrischer Feldgradienten durch Gl. (2.33) beschrieben werden.

$$R(t) = A_2 \sum_i f_i \left(s_{0i} + \sum_{n=1}^{3} e^{-n\Delta\nu_{Qi}t} s_{ni} \cos(\omega_{ni} t) \right) \qquad (2.33)$$

$$\omega_a = \frac{3\pi}{10} g(\eta)\nu_Q \quad \text{mit} \quad \nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \qquad (2.34)$$

Die Koeffizienten s_{ni} beschreiben die Übergangswahrscheinlichkeiten der Übergänge zwischen den M-Unterzuständen. Die s_{ni} sind abhängig von der Orientierung des EFG bzgl. der Richtung der emittierten γ-Quanten. Damit erlauben die s_{ni} die Bestimmung der Orientierung des EFG bzgl. des Kristallgitters. $\Delta\nu_Q$ beschreibt die Breite der Lorentzverteilung der Feldgradienten. Der Wert s_0 resultiert aus einem zeitunabhängigen Anteil im PAC-Spektrum (hard-core Anteil). f_i beschreibt den Anteil der Sonden, die einem bestimmten Feldgradienten ausgesetzt sind. Die Anzahl a der möglichen Übergangsfrequenzen ω (Gl. (2.34)) hängt vom Kernspin des isomeren Niveaus ab. Für die Sonde ^{111m}Cd [SchW92] mit Kernspin 5/2 ergeben sich somit drei mögliche Übergangsfrequenzen. Die Funktion $g(\eta)$ beschreibt die Abhängigkeit der Übergangsfrequenzen vom Asymmetrieparameter η [But89]. Q ist das Kernquadrupolmoment des Sondenkerns.

In dieser Arbeit wurde das Ausheilverhalten von ionenimplantierten GaN-Proben durch PAC-Messungen untersucht. Der elektrische Feldgradient fällt mit r^{-3} ab, wodurch man nur Aufschluss über die unmittelbare Umgebung des Sondenatoms bekommt. Zur Illustration sind in Abb. 2.9 schematisch die bei verschiedenen Ausheilstufen zu erwartenden *R(t)*-Spektren in GaN gezeigt, wobei die *c*-Achse unter einem Winkel von 45° zwischen zwei Detektoren orientiert ist. Man beobachtet in α-GaN immer eine langsame Modulation der *R(t)*-Spektren, da das hexagonale GaN-Gitter einen intrinsischen Gitter-EFG senkrecht zur *c*-Achse bewirkt. Sind die Sondenatome von verschiedenen Defekten umgeben, die zu einer Vereilung der EFG führen ($\Delta V_{zz} \gg 0$), so wird das *R(t)*-Spektrum stark gedämpft (Abb. 2.9a). Die Breite der EFG-Verteilung nimmt mit steigender Kristallqualität wieder ab ($\Delta V_{zz} > 0$), wodurch auch die Dämpfung im *R(t)*-Spektrum abnimmt (Abb. 2.9b) und die Modulation stärker wird. Im ausgeheilten Gitter ist eine praktisch ungedämpfte Modulation des *R(t)*-Spektrums zu erwarten ($\Delta V_{zz} \approx 0$), deren maximale Amplitude der effektiven Anisotropie entspricht (Abb. 2.9c). Durch Fouriertransformation der *R(t)*-Spektren erhält man schließlich die Übergangsfrequenz ω_a, woraus sich der EFG bei bekanntem Kernquadrupolmoment und seine Orientierung bestimmen lässt.

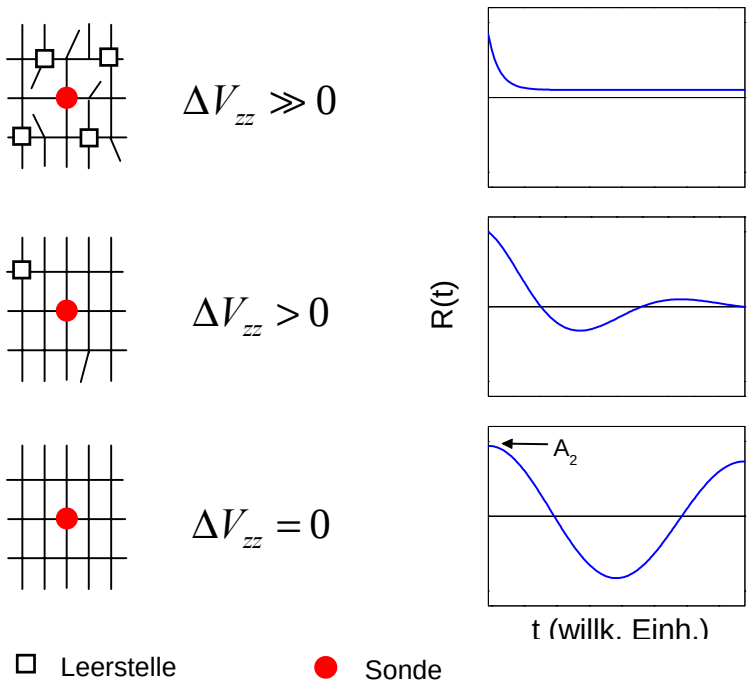


Abb. 2.9: Schematische R(t)-Spektren bei verschiedenen Ausheilstufen in hexagonalen Kristallen bei Ausrichtung der c-Achse unter einem Winkel von 45° zwischen zwei Detektoren: a) stark gestörtes Gitter, b) leicht gestörtes Gitter, c) ausgeheiltes Gitter.

Für die verwendeten Sonden ^{111}In, ^{111m}Cd, ^{111}Ag, ^{117}Ag und ^{77}Br sind im Anhang die für die PAC-Messungen relevanten Daten zusammengestellt.

2.4 Probenpräparation

2.4.1 Ausgangsmaterial

In dieser Arbeit wurde hexagonales, auf AlN/Saphir-Substrat gewachsenes α-GaN verwendet. Zwischen Saphir und GaN herrscht eine Gitterfehlanpassung von 16 % in *c*-Achsenrichtung [Kun94] und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten unterscheiden sich um 34 % [Tan97]. Durch Aufwachsen einer 0.1 µm dicken AlN-Zwischenschicht wird die Gitterfehlanpassung auf 12 % und die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf 25 % reduziert.

Die wichtigsten Materialparameter der verwendeten GaN-Wafer sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Eine Zusammenstellung der Materialeigenschaften von GaN ist in [Edg99] zu finden. Die Proben der Firma Hewlett-Packard wurden uns freundlicherweise von E. E. Haller zur Verfügung gestellt [Hal98]. Für die PL- und Hallmessungen wurden die GaN-Wafer in 2×3 mm^2 bzw. 5×5 mm^2 große Stücke gesägt. Um Kühlmittelrückstände und Verunreinigungen durch die vor dem Sägen aufgebrachten Schutzfolie zu entfernen, wurden die Proben vor der Implantation nacheinander für jeweils 30 s in Aceton und Ethanol gespült.

Tab. 2.1: Materialparameter der verwendeten GaN-Proben

Hersteller	***Wachstums-verfahren***	***Schicht-dicke***	***Leitungstyp***	***Dotierung***	***Ladungsträger-konzentration***
CREE Research (USA)	MOVPE	1.5 µm	*n*-Typ	undotiert	$< 5\times10^{16}$ cm^{-3}
Hewlett-Packard Optoelectronics	MOCVD	2 µm	*n*-Typ	Si	$\sim 5\times10^{17}$ cm^{-3}

2.4.2 Dotierung durch Ionenimplantation

Das Dotieren von Halbleitern kann während des Wachstums, durch Diffusion oder durch Einlegieren (auflösen der obersten Schicht und anschliessende Rekristallisation) erfolgen. Eine weitere Methode zur Dotierung von Halbleitern ist die erstmals 1962 an Si angewendete Ionenimplantation [Alv62]. Das Dotieren durch Ionenimplantation ist dabei praktisch unabhängig von der Temperatur und den chemischen Löslichkeitsgrenzen der Dotieratome. Neben der Möglichkeit, durch Masken und Variieren der Implantationsenergie definierte Dotierprofile zu erzeugen, sind die Massenseparation und die exakte Dosiskontrolle weitere Vorteile der Ionenimplantation. Jedoch wird abhängig von der Ionenart, Energie, Temperatur und Dosis beim Implantieren das Kristallgitter stark geschädigt. Da die Implantationsenergien (~ mehrere hundert keV) üblicherweise um ein Vielfaches höher als die Versetzungsenergien der Gitteratome (~ 20 eV) sind, kommt es durch die Wechselwirkung zwischen Projektil und Probe zur Ausbildung einer Defektkaskade mit Versetzungen, Frenkel-Defekten und Leerstellen. Die Strahlenschäden sind hierbei näher zur Probenoberfläche hin verteilt, als die implantierten Ionen [Bri70]. Je nach Substrattemperatur sind die erzeugten Defekte selbst mobil und können Ausheilen oder Defektagglomerate bilden. Bei hoher Implantationsdosis ($> 10^{15}$ cm^{-2}) können mehrere solcher Kaskaden im Kristall überlappen und amorphe Schichten ausbilden.

Um den Strahlenschaden auszuheilen und die implantierten Dotieratome elektrisch zu „aktivieren“ muss der Kristall durch geeignete Temperprozesse nachbehandelt werden (s. Kap. 2.4.3). Das Ausheilverhalten hängt auch von den Ionen selbst ab. Bei hohen Temperaturen kann die Löslichkeit überschritten werden und es kommt zur Segregation an den Korngrenzen oder zur Ausbildung weiterer Phasen [Rys78].

Die Implantation der stabilen Isotope wurde freundlicherweise an der Depositionsanlage ADONIS von Prof. H. Hofsäss und Dr. C. Ronning (Universität Göttingen) durchgeführt. Alle radioaktiven Isotope wurden mit dem on-line Massenseparator ISOLDE am CERN in Genf implantiert [Kug92]. Dort besteht die Möglichkeit, Implantationen zwischen 30 keV und 260 keV durchzuführen. Erzeugt werden die radioaktiven Atome hierbei durch Kernreaktion von hochenergetischen Protonen mit einem geeigneten Targetmaterial. Im Anhang findet sich eine Zusammenstellung der verwendeten Targetmaterialien und der typischerweise zu erwartenden Ionenströme (Yields).

2.4.3 Implantationsprofile

Um die optischen Eigenschaften von implantierten Dotieratomen messen zu können, ist für PL-Messungen das Überlappen von Anregungs- und Implantationsprofil erforderlich. Mit dem Simulationsprogramms TRIM [Bie80] wurden für die verwendeten Isotope die mittlere Implantationstiefe R_P, die Breite ΔR_P des gaußförmigen Implantationsprofils und die Maximalkonzentration berechnet. Die Werte sind in Tab. 2.2 zusammengefasst. Für die in Tab. 2.2 aufgeführten Isotope findet sich im Anhang eine Zusammenstellung der entsprechenden Zerfallsschemata und Halbwertszeiten.

Tab. 2.2: Zusammenstellung der Parameter der mit TRIM berechneten Implantationsprofile für die in dieser Arbeit verwendeten Isotope.

Isotop	***Energie (keV)***	R_P ***(nm)***	ΔR_P ***(nm)***	c_{Max} $(10^{18}\,cm^{-3})$
^{111}Cd, ^{111}Ag	60	17	4	2.5
^{111}Cd, ^{111}Ag	260	56	21	0.9
^{71}As, ^{71}Ge, ^{71}Se	60	20	9	2
^{71}As, ^{71}Ge, ^{71}Se	260	76	29	5.5
^{77}Br	60	20	9	2
^{77}Br	260	73	28	0.7
^{191}Pt	60	15	5	2.6
^{197}Hg,^{197}Au	60	14	5	3.6
^{197}Hg,^{197}Au	260	42	13	3.0

2.4.4 Tempermethoden

Um den nach Ionenimplantation entstandenen Gitterschaden auszuheilen, wurden die GaN-Proben getempert. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von 2800 K [Vec73] erfordert das vollständige Ausheilen von GaN Anlasstemperaturen von ca. 1900 K [Zol97b]. Durch den hohen Stickstoffpartialdruck von GaN [Kar84] beginnt sich das Material aber bereits bei 1000 K zu zersetzen. Tempert man GaN unter 10 kbar N_2-Überdruck, so wird die Zersetzung bis 1500 K verhindert [Str97]. Im Labor sind solche Bedingungen kaum realisierbar. PL- und PAC-Messungen haben gezeigt, dass das Zersetzen von GaN bis 1500 K auch durch Zusatz von elementarem Si oder Al unterdrückt werden kann ([Wei99], [Bur99]).

Für die PL-Messungen wurden die Proben unter 500 mbar Stickstoff-Überdruck in evakuierte Quarzglasampullen eingeschmolzen und für jeweils 600 s bei 1273 K getempert. Für PAC- und Hallmessungen wurden die GaN-Proben unter Zusatz von elementarem Al oder Si ebenfalls für 600 s in evakuierten Quarzglasampullen bei 1573 K getempert. Die sich ausbildenden SiN- bzw. AlN-Schichten wurden anschließend durch Ätzen in einer KOH- (15 h) bzw. $2\,HF : 5\,HNO_3 : 2\,C_2H_4O_2$ (1 h) Lösung entfernt. Die unterschiedliche Vorgehensweise ist

darin begründet, dass die PL-Linien aufgrund der nicht völlig transparenten Schutzschicht leicht ausschmieren, falls diese beim Ätzen nicht vollständig entfernt wird. Um solchen Auflösungsverlusten vorzubeugen, wurden auf Kosten der PL-Intensität tiefere Ausheiltemperaturen gewählt und auf den Zusatz von Al bzw. Si verzichtet. Bei den PAC- und Hallmessungen spielen die optischen Einflüsse der Schicht keine Rolle. In Abb. 2.10 sind AFM-Aufnahmen der Probenoberflächen vor (linkes Bild) und nach (rechtes Bild) dem Abätzen der SiN-Schicht gezeigt. Durch Zusatz von Si kann das vollständige Zersetzten der GaN-Schichten zwar verhindert werden, die Oberfläche wird jedoch dennoch angegriffen und ist nach dem Ätzen rauer. Auch in den PL-Spektren wird dieser Effekt deutlich, da die Amplitude der Fabry-Pérot-Oszillationen deutlich im Vergleich zu unbehandelten Proben abnimmt.

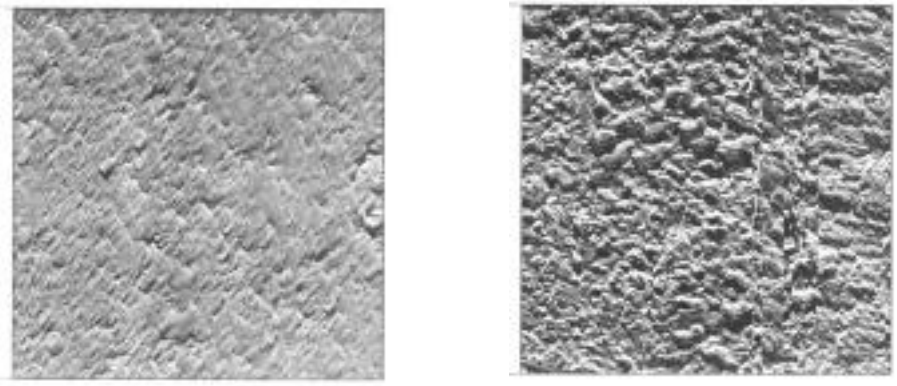


Abb. 2.10: AFM-Aufnahmen einer undotierten GaN-Probe nach dem Tempern unter Si Zusatz bei 1472 K. Das linke Bild zeigt die Probe nach dem Tempern, das rechte Bild zeigt die nach dem Tempern geätzte Probe. Die gesamte Bildbreite entspricht hierbei 5 µm.

2.4.5 Probenkontaktierung für Hallmessungen

Für zuverlässige Hallmessungen sind ohmsche Kontakte unabdingbar. Diese Forderung ist gleichbedeutend mit einem kleinem Kontaktwiderstand und einer linearen Strom-Spannungs-Kennlinie. Metall-Halbleiterkontakte verhalten sich im Allgemeinen nicht linear, da zwischen Metall und Halbleiter ein Potenzialbarriere herrscht, die durch thermische Anregung oder durch Tunnelprozesse überwunden werden muss. Die Höhe der Potenzialbarriere hängt von den Austrittsarbeiten der Elektronen aus dem Metall und der Dotierung des Halbleiters im Kontaktgebiet ab [Rho88].

Für *n*-leitendes GaN finden sind in der Literatur mehrere geeignete Kontaktvarianten, die alle zu ohmschen Kennlinien und niedrigen Kontaktwiderständen führen. Als Kontaktmaterial kann z. B. Aluminium [Smi96]), Wolfram [Cao99], Silizium [Bur97] oder Indium ([Che97b], [Wik96]) verwendet werden. Durch Anlassen der Metallkontakte bei ca. 673 K für einige Minuten sind dadurch Kontaktwiderstände im Bereich von 10^{-2} cm^2 – 10^{-4} cm^2 erzielbar. Auch das Aufdampfen von Multischichten wurde bereits ausführlich untersucht (u. a. Ti/Al, Ti/Ni, Ti/Au, Cr/Al und Cr/Al/Ni/Au [ChP99], [Pap00]) mit verbesserten Kontaktwiderständen

im Bereich zwischen 10^{-4} $cm^2 - 10^{-6}$ cm^2. In dieser Arbeit war es wichtig, nach Implantation der radioaktiven Dotieratome möglichst wenig Zeitverlust bis zur ersten Messung zu haben. Aufgrund dessen wurde das Kontaktieren mit Indium den Vielschichtvarianten vorgezogen, obwohl diese bessere Kontakteigenschaften bieten. Indium muss auch nicht auf die Proben aufgedampft werden, sondern kann in metallischer Form auf die Proben gepresst werden. Dadurch war ein schnelles Kontaktieren der Proben möglich, was auch in Hinblick auf den Strahlenschutz von Vorteil ist.

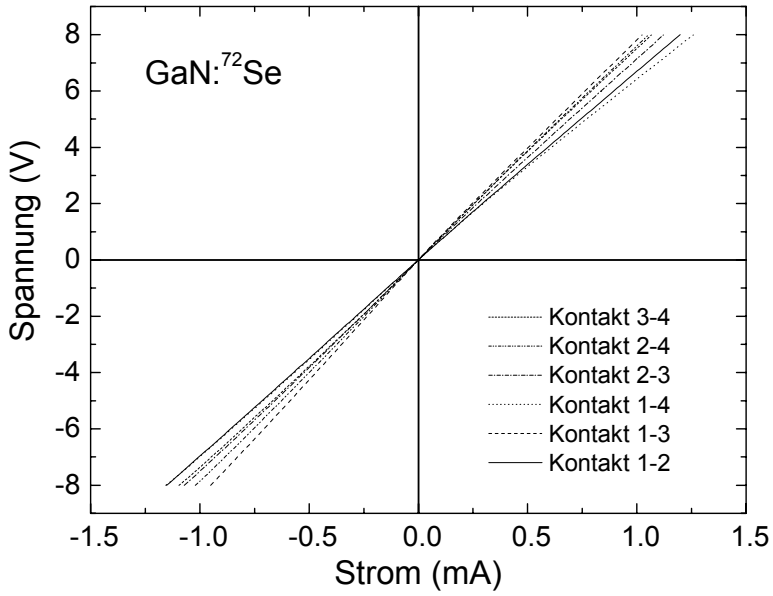


Abb. 2.11: Strom-Spannungskennlinien aller mit In hergestellten und bei 673 K einlegierten Kontaktpaare, gemessen an einer mit ^{72}Se (1 10^{13} cm^{-2}, 260 keV) implantierten und bei 1573 K getemperten GaN-Probe (s. Text).

Vor dem Kontaktieren wurden die Proben kurz in HCl eingetaucht, um Oxidschichten an der Oberfläche zu beseitigen, die zu erhöhten Kontaktwiderständen führen können. Anschließend wurden die Proben mit destilliertem Wasser gespült, in allen vier Ecken mit In-Punkten versehen und für 180 s bei 673 K im Vakuum getempert. Mit Golddrähten wurde die Probe mit der Hallapparatur verbunden. Exemplarisch für alle gemessenen Proben sind in Abb. 2.11 die Strom-Spannungskennlinien aller Kontaktpaarungen einer mit ^{72}Se implantierten (1 10^{13} cm^{-2}, 260 keV) GaN-Probe dargestellt. Alle Kontakte zeigen ein ausgezeichnetes ohmsches Verhalten, wobei auch die Steigungen der einzelnen Kennlinien gut übereinstimmen.

3. Ausheilverhalten von GaN

Das erfolgreiche Dotieren von GaN durch Ionenimplantation ist gekoppelt mit dem Wissen über das Ausheilverhalten des Materials nach Implantation. Sowohl das Ausheilen von GaN nach Ionenimplantation wie auch der Einfluss hoher Anlasstemperaturen auf unbehandeltes GaN ist Inhalt vieler Publikationen und wurde mehrfach untersucht. Die strukturelle Unordnung wird hierbei insbesondere durch Rutherford-Rückstreuexperimente (RBS), Röntgenbeugung (XRD) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Durch Emissionschanneling (EC) können die nach Implantation und Tempern besetzten Gitterplätze identifiziert werden und Photolumineszenz- (PL) und Halleffektmessungen geben Aufschluss über die optische und elektrische Aktivierung der implantierten Dotieratome. Obwohl eine Vielzahl an Experimenten zum Ausheilverhalten von GaN durchgeführt wurde, ist das mikroskopische Verständnis des Ausheilprozesses noch weitgehend ungeklärt, da sich der größte Teil der Experimente dem elektrischen Aktivieren der implantierten Dotieratome widmet und systematische Untersuchungen des Ausheilprozesses noch ausstehen. Darüber hinaus liefern die angewendeten Verfahren keine Information über die unmittelbare Umgebung der implantierten Dotieratome. Es ist unklar, welche Bedingungen letztlich zur elektrischen und optischen Aktivierung der Implantate führen. Ein weiteres Problem beim Ausheilen von GaN ist, dass die für vollständiges Ausheilen erforderlichen Anlasstemperaturen von ca. 1900 K ohne Zersetzung des Materials bisher nicht erreicht werden können.

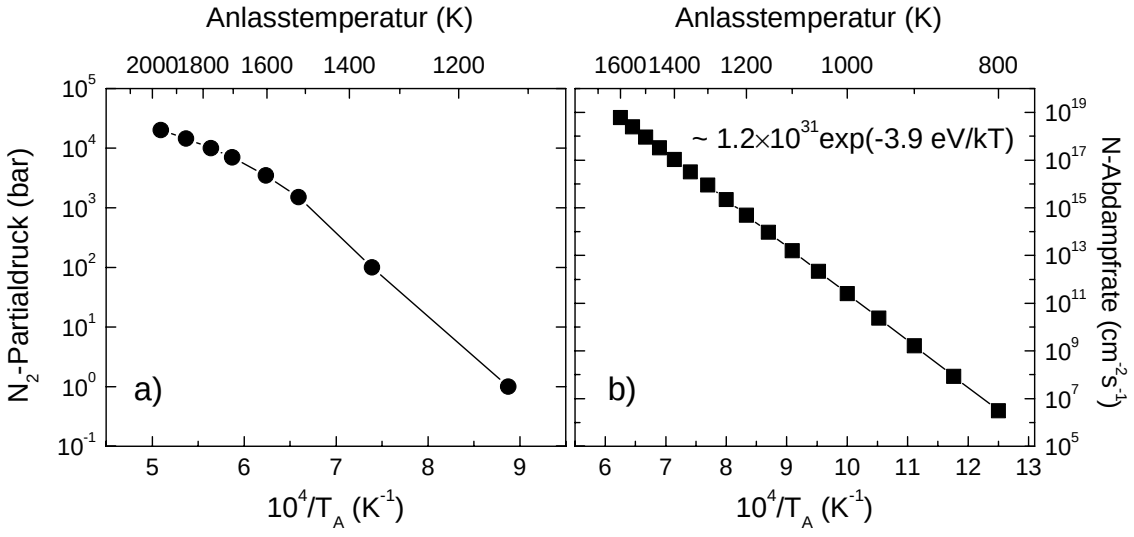


Abb. 3.1: a) Stickstoffpartialdruck als Funktion der Anlasstemperatur über GaN (nach [Kar84]). b) N-Abdampfrate als Funktion der Anlasstemperatur (nach [Amb96]).

Aufgrund des hohen Stickstoffpartialdruckes über GaN (siehe Abb. 3.1a) zersetzt sich GaN bereits ab 1000 K in seine Bestandteile Gallium und Stickstoff. Dies entspricht einer Aktivierungsenergie für Zersetzung von 3.9 eV. In die Abdampfrate geht die Anlasstemperatur exponentiell ein (Abb. 3.1b), während die abdampfende Stickstoffmenge bei gegebener Temperatur direkt proportional zur Temperdauer ist [Amb96]. Schnelle Tempermethoden, wie

z. B. RTA (rapid thermal annealing) sind daher prinzipiell vorzuziehen. Jedoch ist GaN aufgrund seiner großen Bandlücke ein transparentes Material, wodurch die Strahlungsabsorption in RTA-Systemen nicht optimal ist. Die tatsächlich erreichte Anlasstemperatur kann daher erheblich von den erwarteten Werten abweichen, wodurch ein Vergleich mit konventionellen Anlassverfahren schwierig ist.

Da alle in dieser Arbeit verwendeten Proben durch Ionenimplantation dotiert wurden, war es notwendig, geeignete Ausheilverfahren zu finden, die es erlauben, die Proben zuverlässig präparieren und charakterisieren zu können. Der Einfluss verschiedener Temperverfahren auf die Photolumineszenz von GaN wurde eingehend von R. Weissenborn in seiner Diplomarbeit untersucht [Wei99]. Hier sollen nun weiterführende PAC-Messungen Auskunft über die direkte Umgebung der implantierten Fremdatome liefern und die bisher vorliegenden Daten um mikroskopische Einblicke in die Defektstruktur erweitern.

Im folgenden Kapitel werden die bisher veröffentlichen Daten zusammengefasst und zunächst das Verhalten von nicht implantiertem GaN unter hohen Temperaturen beschrieben. Im darauffolgenden Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten PAC-Messungen dargestellt und den Literaturdaten und den Ergebnissen aus den PL-Experimenten gegenübergestellt.

3.1 Anlassverhalten von GaN

3.1.1 Tempern von GaN

GaN-Schichten werden üblicherweise bei hohen Temperaturen (> 800 K) gewachsen. Da die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Substrates und der GaN-Schicht verschieden sind, kommt es beim Abkühlen der Proben zu Verspannungen in den Schichten, die strukturelle Defekte und piezoelektrische Felder erzeugen, die die optischen und elektrischen Eigenschaften von GaN nachhaltig beeinflussen [Amb98]. Durch Röntgenbeugung (XRD) wurde gezeigt, dass sich die Kristallqualität von undotiertem GaN durch Anlassen in sauerstofffreier Atmosphäre bis auf 1073 K leicht verbessert, da dadurch Verspannungen innerhalb der epitaktischen Schichten abgebaut werden [Hay99]. Da sich GaN ab 1000 K zersetzt, führen höhere Temperaturen zu einer Verschlechterung der Kristallqualität. Unter dem Mikroskop sind ab 1223 K metallische Ga-Tropfen ($\varnothing = 50$ µm) auf der Probenoberfläche sichtbar. Die Oberflächengüte hängt dabei entscheidend von der Temperatmosphäre ab. Geringste H_2- oder O_2-Beimengungen führen zu deutlich erhöhten N_2-Abdampfraten, während unter N_2- oder Ar-Atmosphäre keine Oberflächendegradation bis 1000 K beobachtet wird [Fur83]. *In situ* Experimente unter H_2-Atmosphäre zeigen, dass sich GaN in zwei Stufen zersetzt. Die Aktivierungsenergien für das Zersetzen von GaN (1.87 eV für $T_A < 1100$ K und 0.38 eV für $T_A > 1100$ K) liegen unter den Werten in N_2-Atmosphäre (3.9 eV) [Reb99]. Beim Tempern unter Ammoniak (NH_3)-Atmosphäre werden bessere Ergebnisse erzielt, da ein um bis zu acht Größenordnungen höherer N-Partialdruck aufgebaut wird, als unter N_2-Atmosphäre. Jedoch

spalten sich zwei NH_3 Moleküle ab 1300 K in N_2 und reaktives $3\,H_2$ auf, wodurch die Oberfläche wieder stark angegriffen wird [Wei99], [Bea95].

Untersucht wurde auch das Anlassen von GaN unter mehreren kbar N_2-Überdruck. Bei 15 kbar N_2-Überdruck können die GaN-Proben bis 1573 K angelassen werden können, bei gleichzeitig verbesserter Materialqualität [Por99]. Alle PL-Messungen an thermisch behandelten GaN-Proben zeigen eine deutliche Intensitätszunahme der PL-Intensitäten, wobei das Verhältnis von Bandkantenlumineszenz (~ 3.4 eV) zu Defektlumineszenz (~ 2.2 eV bzw. ~ 1.7 eV) ([Zol95], [Wei99], [Por99], [Hay99]) häufig abnimmt. Für das Aktivieren von Verunreinigungen spricht die ansteigende Intensität der donatorgebundenen Exzitonen nach dem Tempern. Da N-Leerstellen (V_N^+) einfach geladene Donatoren bilden, kann die Intensitätszunahme auch durch beim Tempern entstehende Leerstellendefekte erklärt werden ([Bog95], [Neu94]). Zusätzlich wird die Anzahl tiefer, nicht strahlender Rekombinationszentren, wie z. B. Oberflächenzustände verringert. AFM-Messungen zeigen ein Abnehmen der Oberflächenrauhigkeit bis ca. 1223 K auf 25 % des Ausgangswertes [Zol95]. Dadurch werden auch die Fabry-Pérot Interferenzmuster im PL-Spektrum (s. Kap. 2) verstärkt. Obwohl dieses Verhalten üblicherweise als Verbesserung der Materialeigenschaften bewertet wird, zeigt es das beginnende Abdampfen der GaN-Oberfläche. Die Aktivierungsenergie für die Zersetzung wird bei rauen Oberflächen aufgrund der größeren Anzahl ungesättigter Bindungen reduziert, wodurch bereits bei 1000 K ein „Glätten“ der Oberflächen einsetzt. Die Anzahl freier Bindungen („dangling bonds“) und die damit verbundene Oberflächenzustandsdichte werden reduziert und letztlich nimmt die Anzahl nichtstrahlender Rekombinationszentren ab.

Der Einfluss des Temperns auf die Ladungsträgerkonzentration und Mobilität wird stark durch das Wachstumsverfahren und die jeweilige Probenqualität bestimmt, so dass hier keine einheitliche zusammenfassende Darstellung möglich ist.

3.1.2 Tempern von ionenimplantiertem GaN

Durch TEM-Untersuchungen wurden ca. 200 nm–300 nm ausgedehnte Defektstrukturen in GaN nach Ionenimplantation gemessen. Die Ausdehnung der defekten Bereiche übersteigt die berechneten Implantationstiefen bei Weitem. Auch die durch SIMS-Messungen experimentell ermittelten Implantationsprofile weichen deutlich von den durch TRIM berechneten Implantationsprofilen ab, unabhängig von den verwendeten Ionenmassen ([Men97], [Cao98], [Wil95], [Bie80]).

Implantationsdosen über $10^{15}\,cm^{-2}$ führen zur Amorphisierung der GaN-Schichten. XRD-Messungen an mit Ar^+ und Ca^+ implantiertem GaN zeigen dabei analog zu anderen Materialien das gleichzeitige Anwachsen der Gitterkonstanten mit steigender Implantationsdosis [Liu97]. Amorphisierte Bereiche heilen bis zu 1300 K nur in Form stark gestörter polykristalliner Bezirke aus [Wil95]. Nur wenn die Implantationsdosis unterhalb von $10^{14}\,cm^{-2}$ liegt, kann oberhalb von 1273 K Rekristallisation beobachtet werden ([Tan98], [Par97]).

EC-Messungen zeigen, dass direkt nach der Implantation ein großer Anteil der implantierten Atome auf substitionellen Gitterplätzen eingebaut wird (Ag: 60 %, Ca: 80 %, In:

90 %, Li und Na: 40 %). Nach dem Tempern zwischen 1073 K und 1300 K erhöht sich dieser Anteil um bis zu 20 % ([Wah00], [Ron00], [KoG99], [Kob98], [Dal99]). Die gleichen Resultate ergaben RBS- [Kob98] und Hallmessungen [Zol98] an mit Si implantiertem GaN: Erst oberhalb von 1300 K wird Si substitionell auf Ga-Plätze eingebaut und elektrisch aktiviert. In RBS-Experimenten wird ein nahezu vollständiger substitutioneller Einbau von Te-Atomen direkt nach der Implantation beobachtet [Tan98].

Obwohl die meisten Dotieratome bereits nach Implantation auf substitionellen Plätzen angetroffen werden, wird die elektrische Aktivierung erst oberhalb von 1300 K beobachtet. Der Anteil der elektrisch aktivierten Atome ist von den implantierten Ionen abhängig. Si und Ca lassen sich z. B. zu 100 % aktivieren (1300 K-1573 K), während bei 1050 K nur 3 % der implantierten Sauerstoffionen [Zol96] bzw. bei 1373 K nur 65 % der implantierten Magnesiumionen aktiviert werden [Pea97]. Die angegebenen Aktivierungseffizienzen sind jedoch unzuverlässig, da nur der Vergleich zwischen der implantierten Dosis und der erzielten Ladungsträgerkonzentration in deren Berechnung eingeht. Die elektrischen Eigenschaften von GaN werden aber bereits durch den Temperprozess nachhaltig verändert. Es können Verunreinigungen elektrisch aktiviert werden, oder kompensierende Leerstellen beim Ausheilprozess erzeugt bzw. vernichtet werden. Die gemessene Ladungsträgerkonzentration stellt eine integrale Messung der ganzen Probe dar und ist somit kein eindeutiger Hinweis auf die durch die implantierten Ionen erzeugten Ladungsträger. Chan *et al*. [Cha96] zeigten anhand eines Zweischichtmodells, dass der Einfluss des Temperns auf die nicht implantierten Bereiche die Hallmessung oft dominiert, und die ermittelten Werte für die implantierten Atome stark verfälschen können. So wurden z. B. in Si-implantiertem GaN auch Aktivierungseffizienzen von 113 % ermittelt, die aber lediglich durch Messfehler erklärt wurden [Zol98].

Implantiert man N^+ oder Edelgase wie He^+ oder Ar^+, so kann das Ausheilen des Gitterschadens über den spezifischen Widerstand der Schicht verfolgt werden, da hierbei keine Donator- oder Akzeptorzustände gebildet werden. Der spezifische Widerstand ρ der nach Ionenimplantation hochohmigen Proben ($\rho = 10^6 - 10^{10}\,\Omega$cm) geht oberhalb von 1073 K stark zurück, da die erzeugten Leerstellen- oder Zwischengitteratom-Komplexe in einer ersten Ausheilstufe verschwinden ([Pea95], [Bin95]).

Die optische Aktivierung, d. h. das Entstehen einer für ein Dotieratom charakteristischen Lumineszenzbande, ist in den meisten Fällen ab 1000 K beobachtbar. Die bandkantennahe Lumineszenz ist dabei oft stark unterdrückt. Diese durch Rekombination von Exzitonen hervorgerufene Lumineszenz kann als Maß für die Kristallqualität verwendet werden, da die Bildung von Exzitonen ein ungestörtes Kristallgitter in der Größenordnung einiger Bohrradien (~ 100 Å) erfordert. Die verschiedenen Gitterdefekte erzeugen viele tiefe Störstellen in der Bandlücke, die zu strahlungslosen Rekombinationszentren führen und die Lumineszenzintensität schwächen. Ein Vergleich von XRD-Daten mit PL-Messungen zeigt, dass, obwohl aus Sicht der XRD das Gitter nur schwach geschädigt ist, die PL-Spektren auf ein stark gestörtes Gitter schließen lassen. Erst durch Anlassen oberhalb von 1500 K wird wieder eine zu nicht implantierten GaN-Proben vergleichbare Intensität der exzitonischen Übergänge erreicht ([Pel97], [Wei99], [Bur99]).

Anlasstemperaturen oberhalb von 1500 K lassen sich jedoch nicht mehr durch Tempern unter N_2- oder NH_3-Atmosphäre erzielen, sondern erfordern das Aufbringen von Schutzschichten auf die GaN-Oberfläche oder das Tempern unter hohem N_2-Überdruck (> 200 kbar). Durch das Aufsputtern epitaktischer AlN-Schichten kann das Zersetzen von GaN bis zu 1673 K verhindert werden ([Zol96b], [Zol98]). PL-, XRD- und Halleffektmessungen an derart präparierten GaN-Proben zeigen, dass die erzielten optischen und elektrischen Eigenschaften deutlich verbessert werden können, bei einer gleichzeitigen Verbesserung der Kristalleigenschaften. Oberhalb von 1700 K versagen diese Techniken schlagartig, da es zu Rissbildung in den AlN-Schichten kommt und sich das GaN spontan zersetzt.

Die erfolgreiche optische und elektrische Aktivierung von Zn nach Tempern unter N_2-Überdruck (200 kbar) wurde von Pelzman *et al*. [Pel97] demonstriert. Die hergestellten Proben sind hinsichtlich ihrer elektrischen und optischen Eigenschaften mit GaN-Proben vergleichbar, die während des Wachstums mit Zn dotiert wurden. Jedoch ist das Tempern oberhalb von 1650 K unter Hochdruckbedingungen technisch aufwendig, zeitintensiv und teuer, wodurch es in den meisten Fällen nicht realisierbar ist.

Tempert man GaN unter Zugabe von elementarem Si oder Al im Vakuum, so kann die implantierte GaN-Schicht bis zu 1550 K angelassen werden, ohne sich zu zersetzen. Der sich dabei in der Ampulle bildende Al- bzw. Si-Dampf reagiert instantan mit dem an der Oberfläche freiwerdenden atomaren Stickstoff. Dabei kommt es zur Ausbildung von AlN- bzw. SiN-Schichten auf der GaN-Oberfläche. Da es sich nicht um epitaktische Schichten mit entsprechend hoher Güte handelt, sind die AlN- bzw. SiN-Schichten nicht so stabil wie aufgewachsene AlN-Schichten. Eine effiziente optische Aktivierung der implantierten Atome wie auch eine zufriedenstellende exzitonische Lumineszenz kann dennoch erreicht werden [Wei99]. Ein weiterer Vorteil dieser Schichten ist, dass sie im Gegensatz zu epitaktischen AlN-Schichten nasschemisch entfernt werden können.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der PAC-Messungen an unter NH_3- und N_2-Atmosphäre sowie Al-Zusatz getemperten Proben zusammengestellt und mit den bisherigen PL-Daten verglichen.

3.2 PAC-Untersuchungen an ionenimplantiertem GaN

3.2.1 Tempern von GaN unter N_2- und NH_3-Atmosphäre

Um das Ausheilverhalten der durch Ionenimplantation entstehenden Strahlenschäden in GaN zu untersuchen, wurden mehrere GaN-Proben am on-line Massenseparator ISOLDE/Cern bei Raumtemperatur mit der PAC-Sonde ^{111m}Cd implantiert (s. Anhang). Die Implantationsenergie betrug 60 keV, bei einer mittleren Implantationsdosis von 5×10^{11} cm^{-2}. Anschließend wurden die Proben für jeweils 600 s bei verschiedenen Anlasstemperaturen zwischen 600 K und 1373 K in Quarzglasampullen (1 bar N_2 bei RT) oder im fließenden Gasstrom (NH_3) getempert. Für jede Anlasstemperatur wurde eine neue Probe hergestellt, da aufgrund der

kurzen Halbwertszeit des Isotops ^{111m}Cd ($t_{½}$ = 48 min) eine befriedigende Messstatistik nur für jeweils einen Anlassschritt erreichbar ist. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen, wobei die *c*-Achse des hexagonalen GaN-Gitters unter einem Winkel von 45° zwischen zwei Detektoren ausgerichtet wurde.

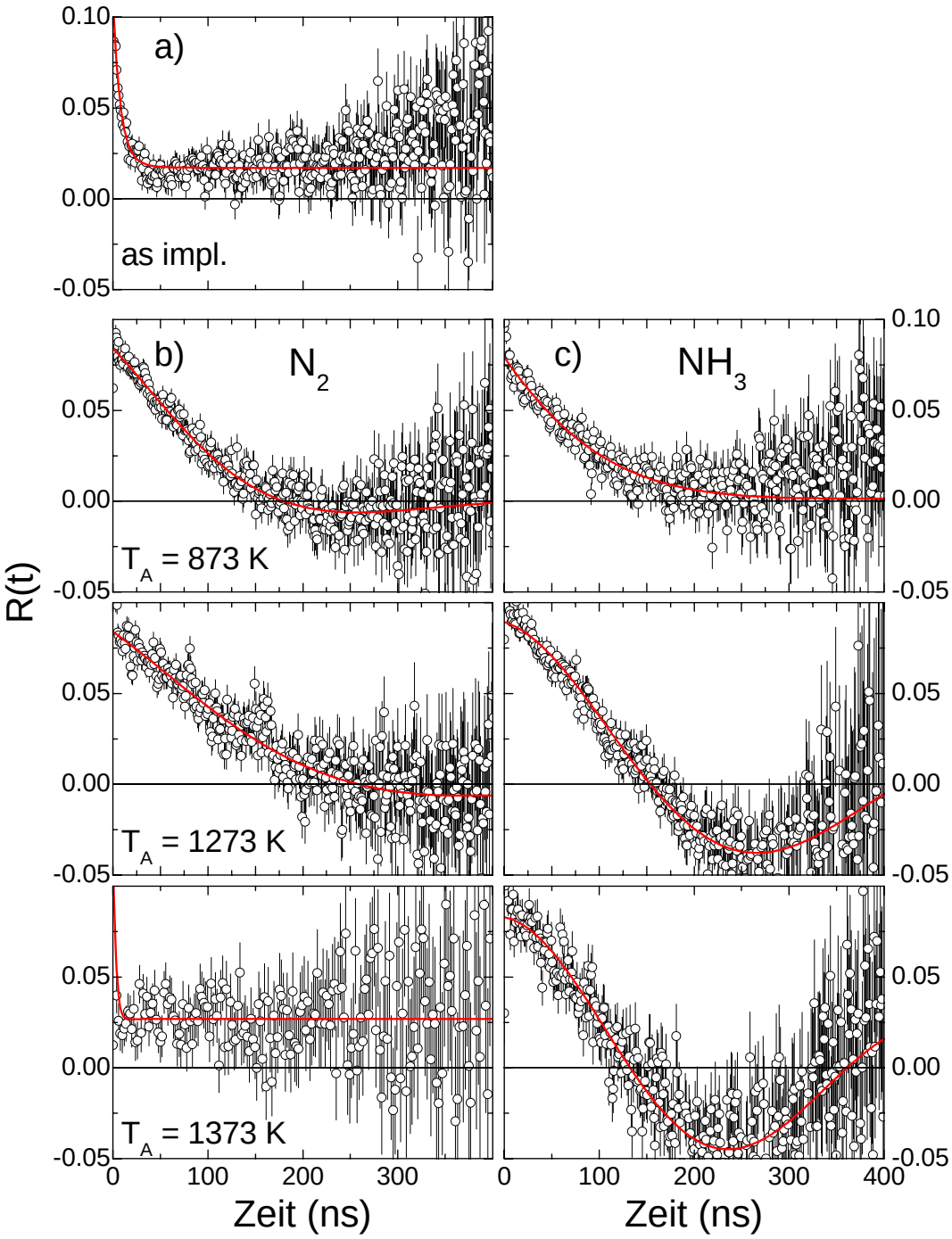


Abb. 3.2: PAC-Spektren von ^{111m}Cd-implantiertem GaN (5×10^{11} cm^{-2}): a) direkt nach der Implantation und nach dem Tempern unter N_2- (b) oder NH_3-Atmosphäre (c) bei 873 K, 1323 K und 1373 K für jeweils 600 s.

Abb. 3.2a zeigt das direkt nach ^{111m}Cd Implantation aufgenommene PAC-Spektrum. Das Zählratenverhältnis *R(t)* zeigt einen raschen Abfall innerhalb weniger Nanosekunden auf einen konstanten Wert knapp oberhalb $A_2 s_0$ (hard core Wert, vgl. Kap. 2.3). Dieser rapide Verlust der Anisotropie wird durch die Überlagerung vieler verschiedener elektrischer Feldgradienten (EFG) verursacht, denen die Sondenatome ausgesetzt sind. Die breite Verteilung verschiedener Feldgradienten führt zu einer starken Dämpfung des *R(t)*-Spektrums. Da ein Feldgradient für einen spezifischen Defekt eine charakteristische Größe darstellt, kann daraus geschlossen werden, dass sich alle Sondenatome nach Implantation in einer stark gestörten Gitterumgebung befinden. In Abb. 3.2b und Abb. 3.2c sind die PAC-Spektren nach dem Tempern in N_2- bzw. NH_3-Atmosphäre bei verschiedenen Anlasstemperaturen gezeigt. Nach Anlassen auf 873 K ist sowohl nach Tempern unter N_2- wie auch NH_3-Atmosphäre ein partielles Ausheilen des Gitterschadens erkennbar. Der Abfall der Anisotropie im *R(t)*-Spektrum ist weniger stark ausgeprägt, als direkt nach der Implantation. Das Anpassen der Messwerte mit der Theoriefunktion (vgl. Gl. (2.33)) zeigt, dass 60 % (57 %) aller ^{111m}Cd-Sonden einem durch die Quadrupolkopplungskonstante ν_Q = 5.9(5) MHz (4.1(1) MHz) charakterisierten Feldgradienten ausgesetzt sind. Die Sondenatome befinden sich aber noch immer in einer stark gestörten Umgebung, wie die hohe Dämpfung $\Delta\nu_Q$ von 3.7(1) MHz (5.5(1) MHz) zeigt. In Klammern sind die Werte der unter NH_3-Atmosphäre getemperten Proben angegeben. Bei einer weiteren Erhöhung der Anlasstemperatur auf 1323 K ist eine kontinuierliche Abnahme der Dämpfung $\Delta\nu_Q$ zu beobachten, während sich der Anteil der ungestört eingebauten Sondenatome nur wenig ändert (Abb. 3.3b). Nach Tempern bei 1373 K ist die unter N_2 getemperte Probe zerstört. Das *R(t)*-Spektrum zeigt einen drastischen Anisotropieverlust innerhalb weniger ns analog zu der PAC-Messung direkt nach der Ionenimplantation. Daraus kann geschlossen werden, dass die Zersetzung der Oberfläche bis zur Implantationstiefe der ^{111m}Cd-Sonden von 17 nm (vgl. Tab. 2.2) vorgedrungen ist und die Sondenatome keinem einheitlichen Feldgradienten mehr ausgesetzt sind.

Unter NH_3-Atmosphäre hingegen ist ein weiteres Ausheilen der Proben zu verzeichnen. Zunächst steigt der Sondenanteil auf ungestörten Gitterplätzen nach Tempern bei 1273 K auf 67 % an, während die Dämpfung auf $\Delta\nu_Q$ = 1.7(1) MHz zurückgeht (vgl. Abb. 3.3d).

Weiteres Anlassen bei 1373 K führt zu einem Rückgang des ungestört eingebauten Sondenanteils auf 59(1) %. Die Sonden sind einem einheitlichen, mit einer Breite von $\Delta\nu_Q$ = 0.7(1) MHz nur schwach gedämpften, axialsymmetrischen (η = 0) Feldgradienten von ν_Q = 7.2(1) MHz ausgesetzt (Abb. 3.3c). Aus der Axialsymmetrie und dem relativ kleinen Wert des EFG kann man unter Verwendung der Ergebnisse aus PAC-Messungen mit der zu Ga isoelektronischen Sonde ^{111}In (ν_Q = 6 MHz) schließen, dass es sich bei dem gemessenen EFG um den intrinsischen Feldgradienten von GaN aufgrund der Wurzitstruktur handelt und die ^{111m}Cd-Sonden substitutionell auf einem Ga Platz eingebaut werden [Buc97]. Im Gegensatz zu dem in GaN isoelektronischen $^{111}In_{Ga}$ stellt die Sonde $^{111m}Cd_{Ga}$ einen Akzeptor in GaN (vgl. Kap. 5) dar, der durch Coulombwechselwirkung Defekte an sich binden kann. Die Analogie beider Experimente zeigt, dass keine zusätzlichen Defekte aufgrund einer Akzeptor-Defekt-Wechselwirkung gebildet werden. Das Erreichen höherer Anlasstemperatur-

en unter NH_3-Atmosphäre kann folgendermaßen erklärt werden: Durch die NH_3-Atmosphäre wird einerseits ein höherer N_2-Partialdruck erzeugt, da NH_3 sich bei höheren Temperaturen in N_2 und H_2 aufspaltet, andererseits reagiert NH_3 mit der GaN-Oberfläche und bildet wieder GaN ($Ga + NH_3 \rightleftharpoons GaN + H_2$) [Fur83]. Anlasstemperaturen oberhalb von 1373 K führen auch beim Tempern unter NH_3-Atmosphäre zur Zerstörung der Proben. Der zu hohen Temperaturen hin rasch ansteigende N_2-Partialdruck des GaN (vgl. Abb. 3.1a) kann nicht mehr durch den von NH_3 bereitgestellten N_2-Partialdruck kompensiert werden. Zusätzlich wird das Gleichgewicht der NH_3-Aufspaltung in Richtung der Aufspaltungsprodukte verschoben, wodurch die H_2-Konzentration zunimmt ($2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$). Diese begünstigt ihrerseits wiederum die Zersetzung der GaN-Oberfläche.

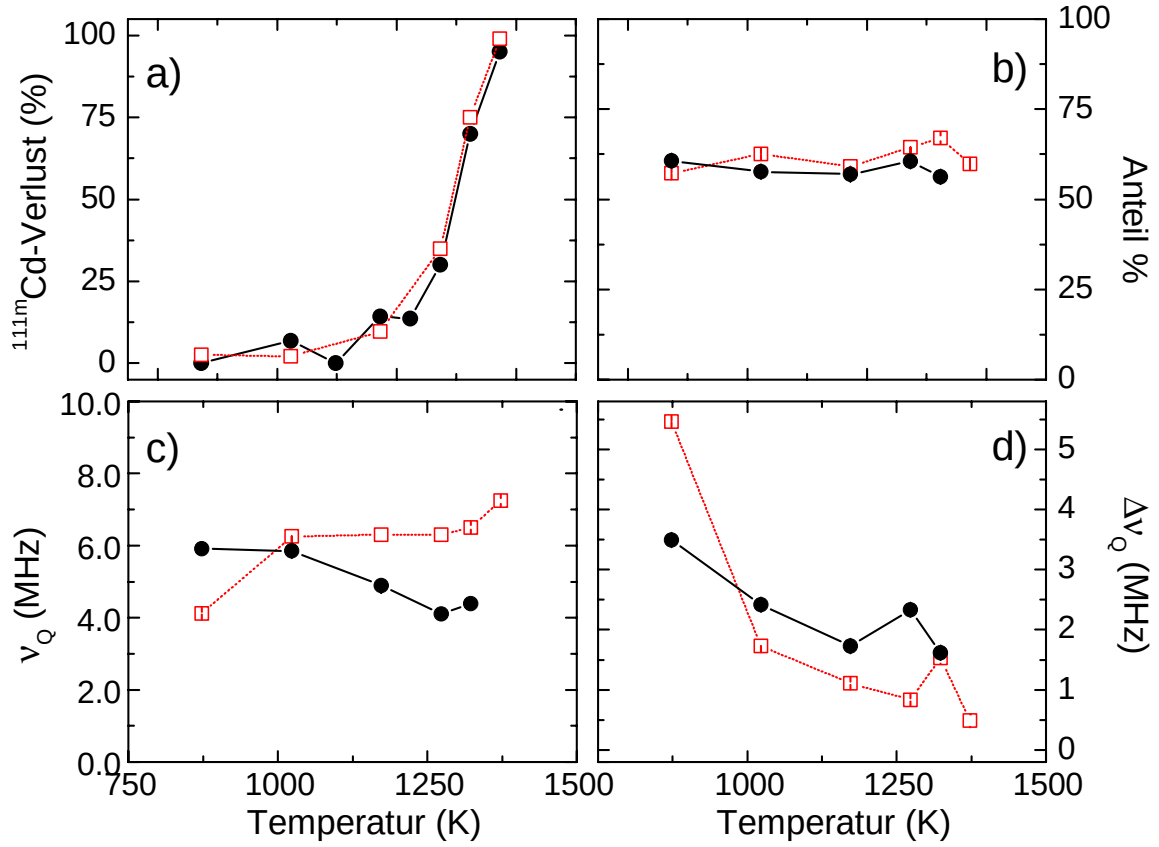


Abb. 3.3: a) ^{111m}Cd-Verlust, b) Anteil der auf ungestörten Gitterplätzen eingebauten Sondenatome, c) Quadrupolkopplungskonstante ν_Q und d) Breite $\Delta\nu_Q$ der EFG Verteilung als Funktion der Anlasstemperatur. Tempern unter NH_3- (□),und unter N_2- (●)Atmosphäre.

Vor und nach Tempern wurde die absolute Aktivität jeder Probe gemessen, um den während des Temperns auftretenden Cd-Verlust zu bestimmen. Abb. 3.3a zeigt den prozentualen Aktivitätsverlust nach Tempern in N_2- (●) bzw. NH_3-Atmosphäre (□). Bis zu 1100 K ist hierbei kein merklicher Cd-Verlust beobachtbar, woraus auf eine thermisch noch stabile GaN-Oberfläche geschlossen werden kann. Oberhalb von 1150 K steigt der Cd-Verlust exponentiell an und erreicht bei 1373 K nahezu 100 %. Merkliche Diffusionseffekte werden in GaN erst oberhalb 1400 K beobachtet [Edg99], so dass hier der einsetzende Cd-Verlust durch

die stufenweise Zersetzung der GaN-Oberfläche mit steigenden Anlasstemperaturen erklärt werden muss. Nimmt man an, dass der Cd-Verlust einem Arrhenius-Verhalten gehorcht, lässt sich in beiden Fällen eine Aktivierungsenergie von 3.0(2) eV ableiten, welche in etwa mit der Aktivierungsenergie der N-Dekomposition übereinstimmt (E_A = 3.9 eV, vgl. Abb. 3b). Aufgrund des gaußförmigen Konzentrationsprofils (vgl. Tab. 2.2) verläuft der Cd-Verlust nicht linear mit der Abtragungsrate, sondern nimmt zu tieferen Schichten hin zunächst zu. Dadurch nimmt der Cd-Verlust zu tieferen Schichten hin schneller zu, als es bei einer konstanten Cd-Konzentration der Fall wäre und die Aktivierungsenergie erscheint vermindert. Zwischen dem Tempern in N_2- und NH_3-Atmosphäre konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Jedoch muss hierbei beachtet werden, dass das angewendete Messverfahren zu ungenau für derart qualitative Aussagen ist (u. a. keine Messung des vollständigen Raumwinkels etc.). Das Ausdiffundieren der Cd-Atome kann aber nicht völlig ausgeschlossen werden, da aufgrund der vorhandenen Implantationsschäden und die durch das Tempern entstehenden Defekte die Diffusionskonstanten vergrößert werden können.

3.2.2 Tempern von GaN unter Al-Atmosphäre – Experimente mit ^{111}In

Um das Ausheilen des Implantationsschadens beim Tempern unter Al-Atmosphäre zu untersuchen und die PAC-Messungen auch auf höhere Anlasstemperaturen auszudehnen, wurde eine GaN-Probe mit der Sonde ^{111}In (s. Anhang) am Schwerionenimplantator der Universität Göttingen implantiert (350 keV, 1×10^{13} cm^{-2}). Da die zu Ga isoelektronische Sonde keine Wechselwirkung mit anderen Defekten erwarten lässt, werden nur die durch die Sonde selbst erzeugten Defektkaskaden untersucht. Unter Zugabe von 5 mg Al wurde die Probe einer isochronen Anlassreihe für jeweils 600 s bei sukzessive erhöhter Anlasstemperatur ausgesetzt. Die *c*-Achse wurde senkrecht zur Detektorebene orientiert. Die nach jedem Temperschritt gemessenen *R(t)*-Spektren sind in Abb. 3.4 zusammen mit den jeweils zugehörigen Fourierspektren *F(ω)* dargestellt. In Abb. 3.5 sind die Resultate nach Anpassen der Messdaten durch eine Theoriefunktion gezeigt.

Direkt nach Implantation zeichnet sich das *R(t)*-Spektrum analog zum vorherigen Abschnitt durch einen raschen Anisotropieverlust aus, der durch eine stark gestörte Sondenumgebung hervorgerufen wird. Nach Tempern bei 680 K sind 82.8(6) % aller Sondenatome einem mittleren EFG mit ν_Q = 9.9(3) MHz ausgesetzt, der durch eine starke Dämpfung ($\Delta\nu_Q$ = 16.7(4) MHz) gekennzeichnet ist. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den bereits einführend erwähnten Channelingmessungen überein, die 90 % aller In-Atome direkt nach Implantation auf substitutionellen Gitterplätzen sehen [Ron00]. Die breite Verteilung der Feldgradienten spricht jedoch für eine weitgehend gestörte Umgebung der Sondenatome.

Durch schrittweises Erhöhen der Anlasstemperatur bis auf 1080 K bleibt der Sondenanteil, der durch einen EFG mit ν_Q = 10 MHz charakterisiert ist, unverändert bei 80 %. Die Dämpfung nimmt hingegen sukzessive bei jedem Temperschritt ab und fällt bei 1080 K auf 4.1(1) MHz ab (Abb. 3.5b-d). Das Abnehmen der Dämpfung deutet auf ein weiteres partielles Ausheilen der unmittelbaren Sondenumgebung hin und lässt sich auch in den Fourierspektren

an der abnehmenden Halbwertsbreite deutlich erkennen. Nach einer weiteren Erhöhung der Anlasstemperaturen auf 1340 K erfordert das Anpassen der *R(t)*-Spektren, dass 28.5(6) % aller Sonden einem weiteren, stark gedämpften ($\Delta\nu_Q$ = 25.4(1) MHz) EFG mit einer mittleren Quadrupolkopplungskonstanten von ν_Q = 19.6(2) MHz ausgesetzt sind. Der durch ν_Q = 10 MHz ausgezeichnete Sondenanteil auf ungestörten Gitterplätzen, nimmt dabei auf 37.5(4) % ab (Abb. 3.5b), wobei jedoch zu beachten ist, dass sich gleichzeitig auch die Dämpfung auf fast den halben Wert ($\Delta\nu_Q$ = 2.9(1) MHz) reduziert.

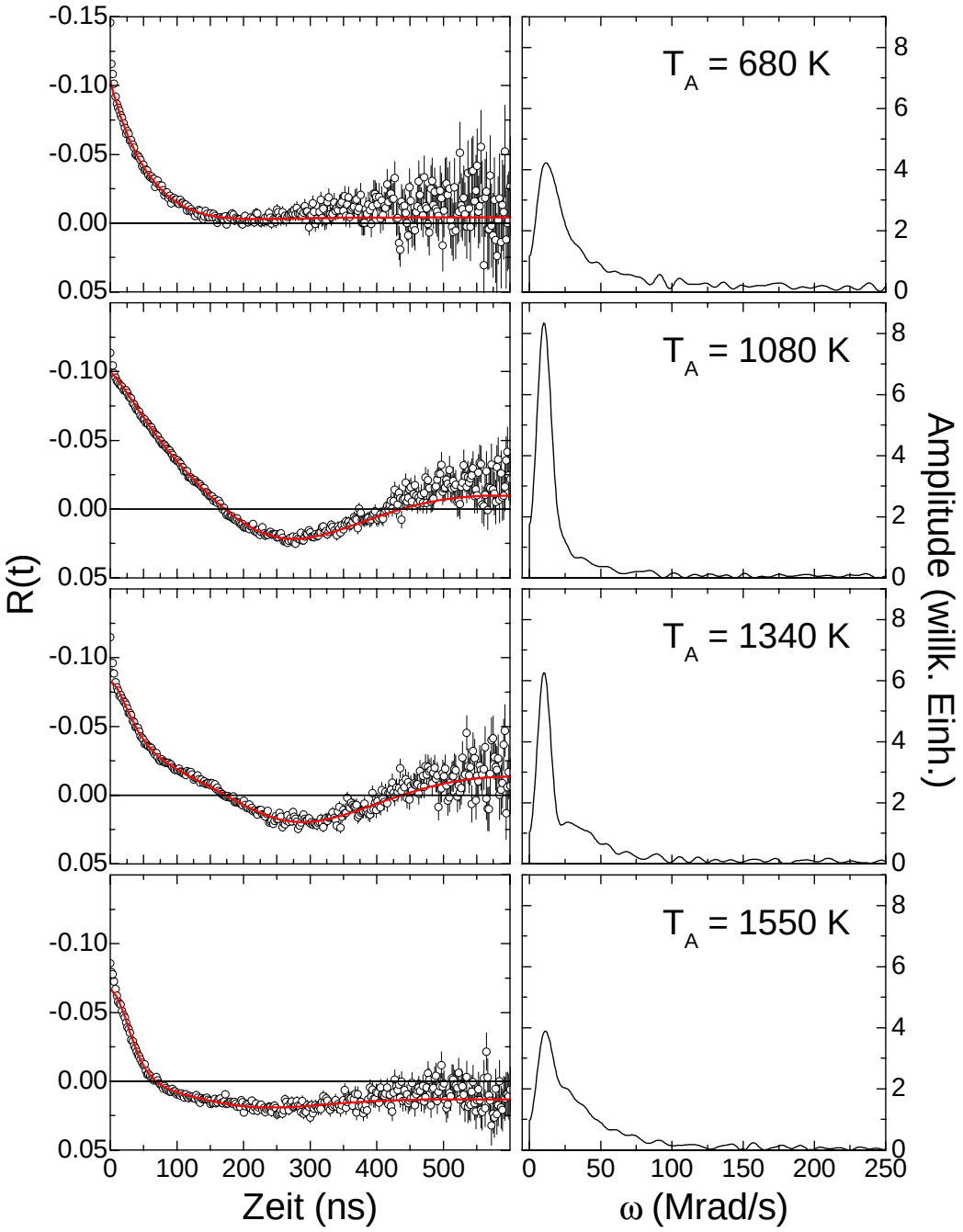


Abb. 3.4: R(t)-Spektren (links) und zugehörige Fourierspektren (rechts) von GaN nach Implantation mit ^{111}In (350 keV, 1×10^{13} cm^{-2}) und Tempern unter Zusatz von Al bei 680 K, 1080 K, 1340 K und 1550 K.

Dieses Verhalten ist auch in Abb. 3.4 an der abnehmenden Amplitude der 10 MHz-Linie und der ansteigenden breiten Bande um 20 MHz im Fourierspektrum zu erkennen. Nach Tempern bei 1550 K sind 36(1)% aller Sonden auf leicht gestörten Gitterplätzen (ν_Q = 11.4(2) MHz, $\Delta\nu_Q$ = 7.8(4) MHz) eingebaut. Dagegen sehen 30(1)% aller Sondenatome in ihrer Umgebung einen stark gedämpften ($\Delta\nu_Q$ = 22.1(3) MHz) und zur *c*-Achse symmetrischen Defekt mit ν_Q = 26.9(2) MHz. Höhere Anlasstemperaturen führen zum Abplatzen der durch Al gebildeten AlN-Schichten und zur Zerstörung der GaN-Proben.

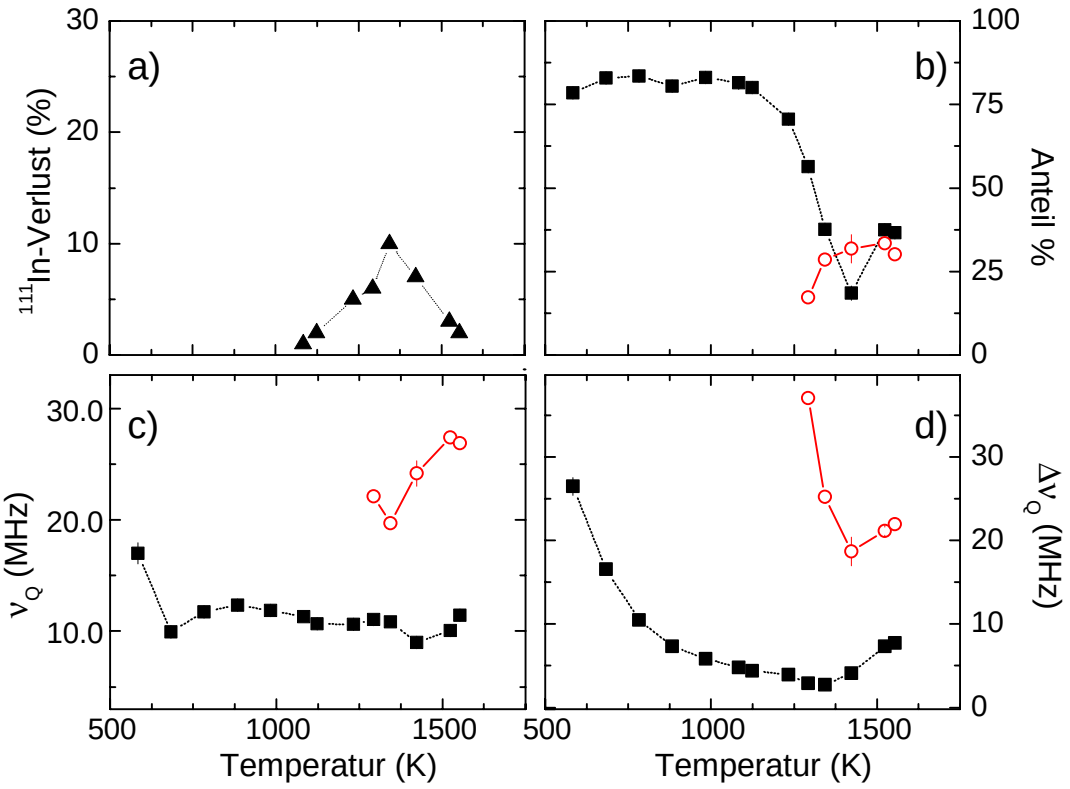


Abb. 3.5: a) relativer ^{111}In-Verlust, b) Anteil der auf ungestörten und gestörten Gitterplätzen eingebauten Sondenatome, c) Quadrupolkopplungskonstante ν_Q und d) Verteilung $\Delta\nu_Q$ der verschiedenen Feldgradienten als Funktion der Anlasstemperatur (Quadrate: ungestörte Gitterplätze, Kreise: gestörte Gitterplätze).

Diese Ergebnisse zeigen, dass GaN durch Tempern für 600 s unter Al-Atmosphäre bis 1550 K stabilisiert werden kann und somit höhere Anlasstemperaturen als unter N_2- bzw. NH_3-Atmosphäre erreicht werden können. Jedoch kann das GaN-Gitter auch beim Tempern unter Al-Atmosphäre nicht vollständig ausgeheilt werden. Oberhalb von 1340 K bilden sich neue Gitterdefekte aus, die im Gegensatz zu den Implantationsdefekten aber symmetrisch bezüglich der *c*-Achse von GaN sind. Ähnliche Beobachtungen wurden anhand von PAC-Untersuchungen an GaN nach Tempern unter N_2-Atmosphäre bei 600 K gemacht [Buc97]. Hierbei waren 50% aller Sonden einer ungestörten Umgebung ausgesetzt, während 40% der Sonden in einer durch $\nu_Q \sim 20$ MHz charakterisierten, stark gestörten Umgebung platziert waren. Welche Defekte hier erzeugt werden, kann aus Sicht der PAC jedoch nicht bestimmt werden. Möglicherweise spielt der beim Tempern entstehende Stress in den Schichten eine Rolle, der

durch die unterschiedliche thermische Ausdehnung von GaN und dem Saphirsubstrat verursacht wird und zu Versetzungen entlang bestimmter Kristallachsen führen kann. Stickstoffverlust scheint nicht die Ursache des zweiten Feldgradienten zu sein, wenn man die Ergebnisse des vorherigen Kapitels berücksichtigt. Obwohl dort Stickstoffverlust eine wesentliche Rolle spielt, wird kein zweiter Feldgradient beobachtet. Ein direkter Vergleich der mit ^{111}In gewonnenen Daten mit PAC-Messungen anhand ^{111m}Cd ist schwierig, da die Implantationsenergie und Implantationsdosis im Fall von ^{111}In wesentlich größer waren und somit auch die bei der Implantation entstandene Defektdichte. Ferner ermöglichen PAC-Messungen mit ^{111m}Cd nur eine begrenzte Statistik, wodurch die verschiedenen Feldgradienten ausgesetzten kleinen Sondenanteile unerkannt bleiben können. Ein weiterer Unterschied beider Experimente besteht in der Verfahrensweise: Im ersten Experiment (Kap 3.2.1) wurde für jede Messung eine neue Probe verwendet, während hier eine Probe mehrfach getempert wurde. Aufgrund der insgesamt längeren Temperzeit und der größeren Anzahl an Abschreckprozeduren können zusätzliche Defekte entstanden sein. Ein weiterer kritischer Punkt ist das Ausbilden der AlN-Schutzschichten selbst. Es ist ungeklärt, welche Aktivierungsenergie für die Bildung der Schicht notwendig ist. Liegt die hierfür erforderliche Temperatur oberhalb von 1200 K bedeutet das, dass die Probe während der Anlassreihe zwischen 1050 K und 1200 K praktisch im Vakuum getempert wird und somit vorgeschädigt wird. Hierfür spricht auch der während der Anlassreihe beobachtete relative ^{111}In-Verlust. Dieser wurde durch Messen der Aktivität vor und nach dem Tempern bestimmt. Wie in Abb. 3.5a gezeigt, ist bis 1050 K kein ^{111}In-Verlust nachweisbar. Erst bei der zwischen 1050 K und 1340 K einsetzenden N-Dekomposition verlassen bis zu 10 % aller Sonden die Probe. Bei einer perfekt ausgebildeten AlN-Schutzschicht würde man aber keine Ausdiffusion erwarten. Erst durch weiteres Erhöhen der Anlasstemperaturen wird die Ausdiffusion wieder verringert. Daraus kann geschlossen werden, dass sich die Schutzschicht erst bei höheren Anlasstemperaturen vollständig entwickelt.

Tempert man die Probe unmittelbar bei Temperaturen oberhalb von 1200 K, so wird das Temperaturintervall zwischen 1050 K und 1340 K nur sehr kurz durchlaufen (ca. 60 s) und auf der GaN-Oberfläche sollten keine signifikanten Defekte entstehen. Um zu untersuchen, ob bei direktem Anlassen auf höhere Temperaturen das Ausheilverhalten weiter verbessert werden kann, wurden zusätzliche PAC-Untersuchungen mit der Sonde ^{117}Cd (s. Anhang) durchgeführt.

3.2.3 Tempern von GaN unter Al-Atmosphäre – Experimente mit ^{117}Cd

Dazu wurden mehrere GaN-Proben an der ISOLDE mit dem Isotop ^{117}Ag implantiert (60 keV, 1×10^{12}cm^{-2}) und unter Al-Atmosphäre analog zu der oben beschriebenen Vorgehensweise getempert. Für jeden Temperaturpunkt wurde eine neue Probe präpariert. ^{117}Ag zerfällt mit einer Halbwertszeit von 73 s zu ^{117}Cd, so dass bereits nach 10 min die ^{117}Ag-Konzentration vernachlässigbar ist. Die eigentliche PAC-Messung findet hierbei nicht an ^{117}Cd sondern an ^{117}In statt. Die Messungen unterscheiden sich auch dadurch, dass im Fall von

^{117}Cd ein, im Gegensatz zu ^{111}In, attraktiver Akzeptor im Gitter eingebaut wird, der durch Coulombwechselwirkung zunächst an andere Defekte gebunden werden kann. Obwohl diese Bindungen unmittelbar nach der Umwandlung des ^{117}Cd zum ^{117}In aufbrechen, erzeugt diese Komplexbildung zusätzliche PAC-Signaturen, falls die Bindungspartner bei Raumtemperatur nicht mobil sind. Bei allen in Abb. 3.6 gezeigten PAC-Spektren wurde die *c*-Achse unter einem Winkel von 45° zwischen zwei Detektoren orientiert. Alle PAC-Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.7 zusammengefasst: Abb. 3.7b zeigt den Anteil ungestört eingebauter Sondenatome, in Abb. 3.7c ist die erhaltene Quadrupolkopplungskonstante dargestellt und die Dämpfung ist in Abb. 3.7d in Abhängigkeit der Anlasstemperatur aufgetragen. Der durch Aktivitätsmessung bestimmte ^{117}Cd-Verlust ist in Abb.3.7a gezeigt.

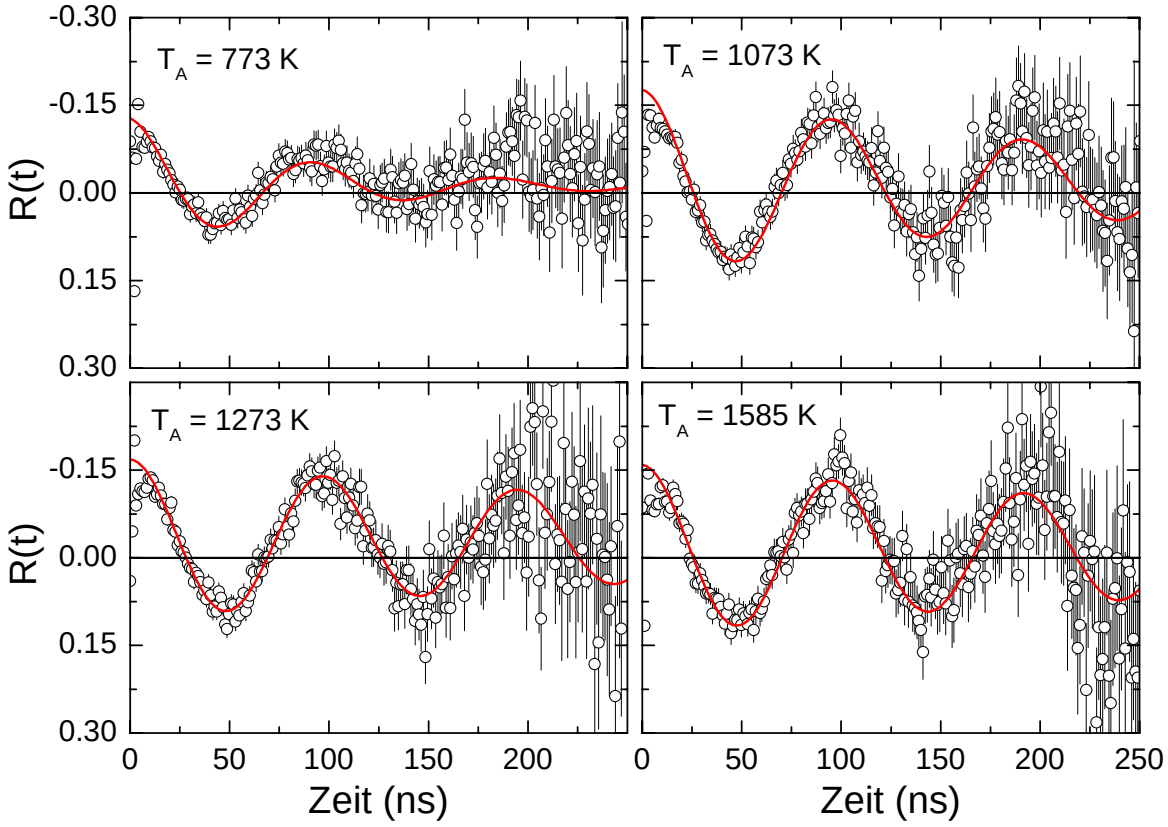


Abb. 3.6: PAC-Spektren von GaN nach Implantation von ^{117}Ag (60 keV, 1 × 10^{12} cm^{-2}) und Anlassen bei 773 K, 1073 K, 1273 K und 1585 K für 600 s unter N_2 bzw. Al Atmosphäre (siehe Text).

Nach Tempern bei 773 K sind 51(1) % aller Sondenatome einem einheitlichen Feldgradienten mit $\nu_Q = 21.4(2)$ MHz ausgesetzt. Im *R(t)*-Spektrum (Abb. 3.6) ist die durch den Gitter-EFG verursachte Modulation klar erkennbar. Der im Vergleich zu ^{111}In geringere Sondenanteil zeigt mit $\Delta\nu_Q = 2.7(3)$ MHz eine deutlich schwächere Dämpfung. Der auf ungestörten Gitterplätzen eingebaute Sondenanteil steigt nach Anlassen bei 1100 K auf bis zu 85(4) % an und stimmt somit gut mit den maximal erreichten Werten nach ^{111}In bzw. ^{111m}Cd Implantation überein. Die Dämpfung erreicht mit $\nu_Q = 0.8(2)$ MHz wesentlich geringere Werte

als bisher, was auch gut an der schwach gedämpften Modulation im *R(t)*-Spektrum erkennbar ist. Diese Ergebnisse lassen auf ein weiterreichendes Ausheilen der Sondenumgebung schließen. Nach dem letzten Temperschritt bei 1558 K befinden sich 69.5(3) % aller Sonden in einer durch den EFG ν_Q = 20.8(3) MHz und die Dämpfung $\Delta\nu_Q$ = 0.8(2) MHz charakterisierten, defektfreien Umgebung. Höhere Anlasstemperaturen konnten aufgrund der begrenzten Heizleistung der verwendeten Öfen nicht erreicht werden. Hinsichtlich des ^{117}Cd-Verlustes zeigen die Messungen ein zum Tempern unter NH_3-Atmosphäre ähnliches Verhalten (Kap. 3.2.1). Oberhalb von 1000 K nimmt der Cd-Verlust von 25 % auf 64 % bei 1443 K zu. Bei höheren Anlasstemperaturen nimmt der ^{117}Cd-Verlust analog zu den in Kap. 3.2.2 gezeigten Ergebnissen wieder ab. Dadurch wird die Annahme bestätigt, dass sich die Schutzschicht erst bei höheren Anlasstemperaturen ausbildet.

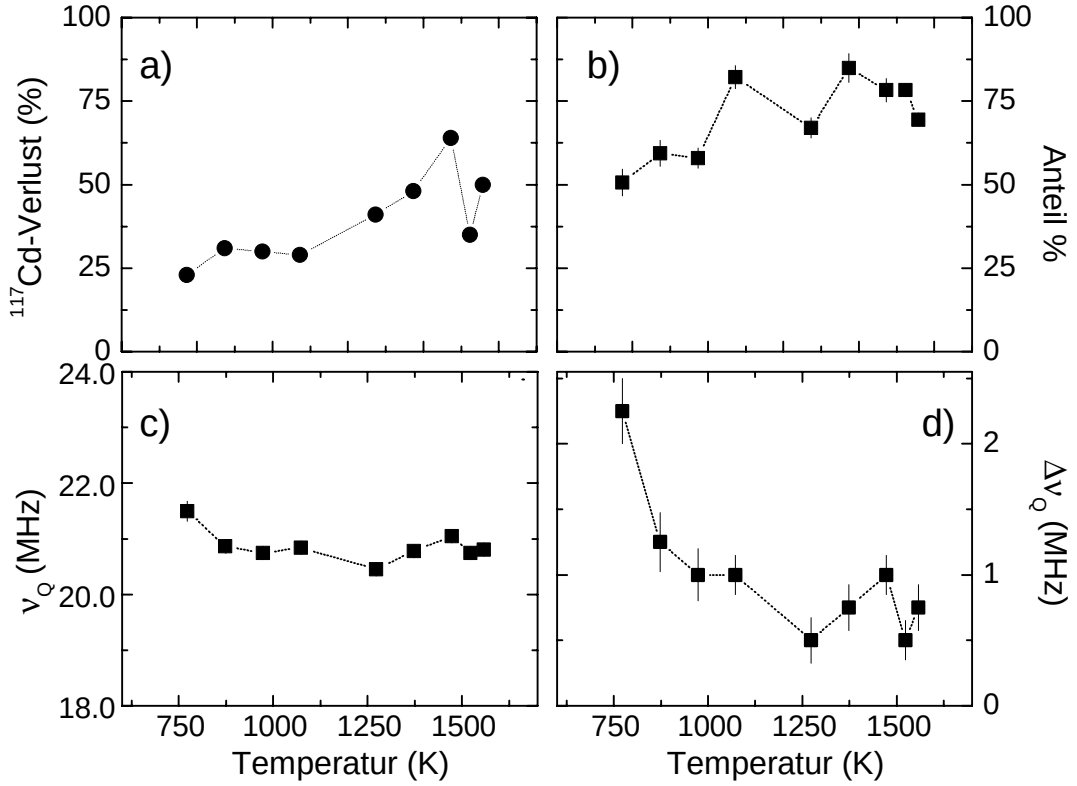


Abb. 3.7: a) relativer ^{117}Cd-Verlust, b) Anteil der auf ungestörten Gitterplätzen eingebauten Sondenatome, c) Quadrupolkopplungskonstante ν_Q und d) Breite $\Delta\nu_Q$ der EFG-Verteilung als Funktion der Anlasstemperatur.

Um den Einfluss der AlN-Schichten auf die PAC-Messungen zu untersuchen, wurde ein Teil der Proben vor der PAC-Messung geätzt, um die AlN-Schicht zu entfernen. Dabei konnten keine systematischen Unterschiede zwischen ungeätzten und geätzten Proben in den *R(t)*-Spektren festgestellt werden. Es zeigte sich aber, dass durch das Ätzen ein geringer Teil der Sonden abgetragen wurde, obwohl GaN von der Ätzlösung KOH nur unwesentlich angegriffen wird [Pen98]. Daraus kann man abschätzten, dass bei der Bildung der AlN-Schicht weniger als die obersten 17 nm der GaN-Oberfläche in Reaktion mit dem Al treten können

(Implantationstiefe von ^{117}Ag). Andererseits wäre ein wesentlich höherer Cd-Verlust beim Ätzen zu erwarten.

Zusammenfassend zeigen die mit der Sonde ^{117}Cd gewonnenen Resultate, dass der Gitterschaden auch durch Tempern bei 1558 K nicht vollständig ausgeheilt wird. Das Auftreten eines neuen, durch Temperdefekte verursachten Feldgradienten bei Anlasstemperaturen oberhalb von 1300 K wurde nicht beobachtet. Durch die Verwendung von Al beim Tempern von GaN kann das Gitter zu weiten Teilen ausgeheilt werden, falls einerseits die Anlasstemperaturen ausreichen um eine AlN-Schicht zu bilden (d. h. $T_A \sim 1500$ K) und darüber hinaus zu lange Temperzeiten (> 1800 s) vermieden werden.

Vergleicht man die vorliegenden Ergebnisse mit Messungen, die an GaN-Proben mit epitaktisch aufgewachsenen AlN-Schichten durchgeführt wurden [Ron97], so sind keine Unterschiede zwischen den Epitaxieschichten oder den beim Tempern unter Al-Atmosphäre erzeugten Schichten feststellbar. Dies ist insofern bemerkenswert, da man erwarten würde, dass die einkristallinen epitaktischen Schichten eine höhere thermische Stabilität aufweisen.

Es bleibt anzumerken, dass in allen PAC-Messungen 20 % bis 30 % der Sonden vielen verschiedenen Feldgradienten ausgesetzt sind, die durch viele unterschiedliche Defekte erzeugt werden. Im Fourierspektrum führen diese Anteile zu einem von Null verschiedenen breiten Untergrund (vgl. Abb. 3.4).

3.2.4 Vergleich der Ergebnisse mit Resultaten aus anderen Messmethoden

Alle PAC-Experimente zeigen übereinstimmend, dass nach Tempern bei 700 K mehr als 50 % aller Sondenatome auf ungestörte Gitterplätze eingebaut werden, in guter Übereinstimmung mit den in der Einführung zu Kap. 3 erläuterten Ergebnissen aus RBS- und EC-Messungen (die im Folgenden herangezogenen Referenzen finden sich in der Einführung). Im Gegensatz zu den XRD-Ergebnissen ist aber ein partielles Ausheilen des Gitteschadens bereits unterhalb von 1100 K am Abnehmen der Dämpfung beobachtbar. Die bis 1100 K stark gedämpften PAC-Signale zeigen, dass trotz des einsetzenden Ausheilprozesses die implantierten Atome von Defekten umgeben sind. Diese können die optische und elektrische Aktivierung unterbinden und somit die Ursache der bis 1100 K meist erfolglosen *p*-Dotierung sein. Anlasstemperaturen oberhalb von 1200 K führen zu einem größeren Sondenanteil auf Gitterplätzen mit defektfreier Umgebung. Dies stimmt auch mit der oberhalb von 1200 K beobachteten verstärkten elektrischen und optischen Aktivierung der implantierten Ionen überein und wird darüber hinaus durch EC-Messungen bestätigt. Quantitativ stimmen die Hallmessungen und PAC-Ergebnisse nur grob überein. Obwohl Si- bzw. Ca-dotiertes GaN oberhalb von 1300 K eine nahezu vollständige elektrische Aktivierung aufweist, ist das Gitter aus Sicht der PAC nicht ausgeheilt. Lediglich für Mg-dotiertes GaN stimmen die auf ungestörten Gitterplätzen eingebauten Sondenanteile und der Anteil elektrisch aktivierter Ionen überein. Auch aus Sicht der PL sind nach Anlassen bis 1300 K noch Gitterdefekte vorhanden. Intensive exzitonische PL-Übergänge werden erst oberhalb 1450 K beobachtet. Diese Ergebnisse stimmen mit den PAC-Resultaten überein, da die für Exzitonenbildung erforderliche lokale Gitterordnung durch

die erst bei hohen Anlasstemperaturen erzielte schwache Dämpfung gekennzeichnet ist.

Auch in GaN zeigt sich somit, dass die elektrische oder optische Aktivierung nicht alleine durch den substitutionellen Einbau auf Wirtsgitterplätze erreicht werden kann. Die gleichen Ergebnisse wurden auch an GaAs und InP gefunden [Pfei92], [Mag95]. Insbesondere die unmittelbare Umgebung der Dotieratome spielt hierbei eine Rolle, wie es auch durch die Korrelation von verstärkter optischer und elektrischer Aktivierung bei abnehmender Dämpfung der PAC-Spektren assoziiert wird. An GaN wurden bisher keine systematischen Studien der Implantationsdefekte in Abhängigkeit von Dosis, Implantationsenergie, Projektilart oder Anlasstemperatur durchgeführt. Mit den vorhandenen Daten liegen daher erste Ergebnisse über das Ausheilverhalten von GaN vor, jedoch sind weitere Experimente nötig, um die genaue Natur des Ausheilprozesses zu verstehen.

Alle Messtechniken zeigen übereinstimmend, dass alle bisher technisch zur Verfügung stehenden Temperverfahren kein vollständiges Ausheilen von GaN ermöglichen. Diese Feststellung schließt insbesondere auch das Tempern unter N_2-Hochdruck mit ein. In Hinblick auf die technologische Relevanz zeigt sich aber, dass sowohl die optischen wie auch elektrischen Eigenschaften selbst in nicht vollständig ausgeheiltem GaN ausreichend für die meisten Anwendungsbereiche sind und teilweise die herkömmlicher Halbleiter übertreffen [Pea99].

4. Identifikation von Defektzuständen in GaN

Werden beim Tempern die implantierten Fremdatome optisch aktiviert, so können die in der Bandlücke erzeugten Zustände durch Messen ihrer Photolumineszenz (PL) nachgewiesen werden. Da PL-Messungen keine direkte Informationen über die chemische Natur der beobachteten Zustände liefern, ist das Zuordnen einzelner PL-Übergänge zu bestimmten Elementen schwierig. Direkt chemisch sensitiv wird die PL-Spektroskopie nur, indem man lokale Schwingungsmoden von Phononen studiert. Dabei ist man aber auf sehr leichte Elemente beschränkt [Göt96]. Üblicherweise vergleicht man daher die gemessenen PL-Intensitäten mit der eingebrachten Dotierkonzentration und ordnet bei einer nachgewiesenen Korrelation beider Größen das entsprechende Element einem spezifischen PL-Übergang zu. Jedoch ändert sich auch die Zustandsdichte anderer Defekte durch die beim Implantieren und Tempern eingeführten Gitterschäden, wodurch eine chemisch eindeutige Zuordnung zwischen PL-Intensität und Implantationsdosis oft nicht möglich ist.

Verwendet man zum Dotieren von Halbleitern radioaktive Isotope, so variiert deren Konzentration und Zustandsdichte mit der Halbwertszeit des radioaktiven Zerfalls. Falls das Isotop ein Bestandteil eines strahlenden Rekombinationszentrums ist, kann man aus der *zeitlich* variierenden Intensität des zugehörigen PL-Übergangs auf die chemische Natur des Rekombinationszentrums schließen. Ist gleichzeitig die Beziehung zwischen der Dotierkonzentration und der entsprechenden PL-Intensität bekannt, so kann man aus der für die zeitliche Variation charakteristischen Zeitkonstanten die Anzahl der an einem Defekt beteiligten Atome ermitteln. Das Zeitverhalten der PL-Intensität kann direkt durch die Halbwertszeit des Isotops beschrieben werden, falls ein linearer Zusammenhang zwischen der PL-Intensität und der Zustandsdichte des Isotops im Halbleiter besteht. Erste Experimente mit radioaktiven Cd-Isotopen an GaAs zeigten aber, dass auch ein nichtlineares Verhalten der PL-Intensität als Funktion der Cd-Dosis auftreten kann. Magerle *et al.* [Mag95] haben gezeigt, dass durch die Berücksichtigung der verschiedenen Rekombinationskanäle in einem einfachen Zweischichtmodell das Zeitverhalten der PL-Übergänge dennoch beschrieben werden kann und eine chemische Zuordnung möglich wird. Insbesondere in dem defektreichen Material GaN ist das Zuordnen von PL-Übergängen zu bestimmten Elementen äußerst problematisch. Wie in Kap. 3 gezeigt wurde, ist das vollständige Ausheilen des Gitterschadens nach Ionenimplantation nicht möglich. Die nach Implantation und Tempern verbleibenden Defekte können zu falschen Interpretationen der PL-Spektren führen. Ferner können die beim Wachstum erzeugten Defekte (z. B. Leerstellen) strahlende Rekombinationszentren bilden, die direkt oder im Zusammenspiel mit Dotieratomen zu verschiedenen PL-Linien führen.

Durch die Verwendung von radioaktiven Isotopen in PL-Messungen kann eine eindeutige chemische Identifikation von PL-Übergängen in GaN erzielt werden. In diesem Kapitel werden die Resultate der durchgeführten PL-Messungen vorgestellt und anschließend mit den bestehenden Literaturdaten verglichen.

4.1 ^{111}Ag-dotiertes GaN

4.1.1 Identifikation der Ag- und Cd-Defektzustände

Zur Identifikation der durch Ag und Cd hervorgerufenen Lumineszenzlinien wurde eine $2 \times 3\ mm^2$ große GaN-Probe (Cree Research) mit dem radioaktiven Isotop ^{111}Ag implantiert. Während der Implantation wurde ein Teil der Probe abgedeckt, um während den Messungen als Referenz zu dienen. Die Implantationsdosis betrug 3×10^{12} Ionen/cm^2 bei einer Implantationsenergie von 60 keV. Um den Gitterschaden zu reduzieren, wurde die Probe nach der Implantation analog zu dem in Kap. 2.4.3 beschriebenen Verfahren bei 1270 K unter N_2 Atmosphäre getempert.

Das Isotop ^{111}Ag zerfällt durch einen β^--Zerfall mit einer Halbwertszeit von 7.45 d in stabiles ^{111}Cd [Shi96]. Die Produktion und das Zerfallsschema von ^{111}Ag sind tabellarisch im Anhang dargestellt. Durch EC-Messungen wurde gezeigt, dass die ^{111}Ag Atome nach dem Tempern substitutionell auf Ga-Plätze eingebaut werden [Wah00]. Da der während des β^--Zerfalls an das ^{111}Cd-Atom übertragene Rückstoss (~5 eV) unterhalb der Versetzungsenergie (~ 25 eV) eines Atoms von seinem Gitterplatz liegt [Des77], kann man davon ausgehen, dass auch Cd substitionell auf einem Ga-Platz eingebaut ist (Cd_{Ga}).

Die nach der Implantation und dem Tempern aufgenommenen PL-Spektren sind in Abb. 4.1 gezeigt. Um eine anschaulichere Darstellung zu ermöglichen, sind nur sieben der insgesamt 20 aufgenommenen Spektren dargestellt. Alle Spektren wurden auf die PL-Intensität der „gelben Lumineszenzbande“ (YL) bei 1.97 eV normiert. Das Normieren der PL-Spektren ist erforderlich, um die experimentell bedingten Intensitätsschwankungen zu korrigieren. Dazu zählen die Abweichungen beim Fokussieren auf den Eintrittsspalt des Monochromators sowie das reproduzierbare Anregen und Messen der identischen Probenposition. Bedingt durch die lateral inhomogenen Implantationen, zeigen alle hergestellten GaN-Proben leichte Intensitätsschwankungen beim Messen verschiedener Probenpositionen. Bei der Auswahl des Normierungspunktes dürfen nur die Bereiche der Spektren verwendet werden, die keine Abhängigkeit von den implantierten Dotieratomen erwarten lassen. Eine oft verwendete Methode ist das Normieren auf die exzitonischen PL-Übergänge. Hier kann diese Methode nicht angewendet werden, da die Exzitonen zu empfindlich von der beim Tempern erzielten Gitterqualität abhängig sind. Da es sich bei Ag und Cd um potentielle Akzeptoren in GaN handelt, können akzeptorgebundene Exzitonen (A^0X) gebildet (vgl. Kap. 2.1.2) werden, deren zugehörige PL-Übergänge selbst zeitabhängig sind. Die „gelbe Lumineszenz“ wird durch intrinsische Defekte in GaN verursacht und zeigt im Wesentlichen keine Abhängigkeit von Implantationsdosis oder der Art und Konzentration der implantierten Ionen (vgl. Kap. 1).

In allen PL-Spektren ist der durch das donatorgebundene Exziton hervorgerufene Übergang (D^0X) bei 3.471 eV erkennbar. Das akzeptorgebundene Exziton (A^0X) (3.464 eV) kann nur schwach als Schulter der (D^0X)-Linie aufgelöst werden. Mit I_x ist eine nicht eindeutig identifizierte Linie bei 3.395 eV bezeichnet, die von einer Phononenreplik (I_x-LO) bei 3.303 eV begleitet wird. Dieser Übergang konnte in anderen PL-Spektren nicht beobachtet

werden, zeigt aber im Verlauf des Experiments keine Zeitabhängigkeit. Ein Zusammenhang mit Ag oder Cd kann daher ausgeschlossen werden es sei denn, der Defekt enthält ein Ag- und ein Cd-Atom. Die Übergangsenergie der I_x-Linie weicht um 16 meV von der Energie der (D^0X) Phononenreplik ab. Dieser Wert ist zu hoch um durch die mit dem Gitterstress verbundenen energetischen Verschiebungen von Phononenrepliken erklärt zu werden [Kas99]. Das breite Band zwischen 1.8 eV und 2.2 eV ist die für GaN typische „gelbe Lumineszenz". Die an diesem Band deutlich ausgeprägten Fabry-Pérot-Oszillationen zeigen, dass die Oberfläche beim Tempern nicht zersetzt wurde und deuten auf eine gute Probenqualität hin.

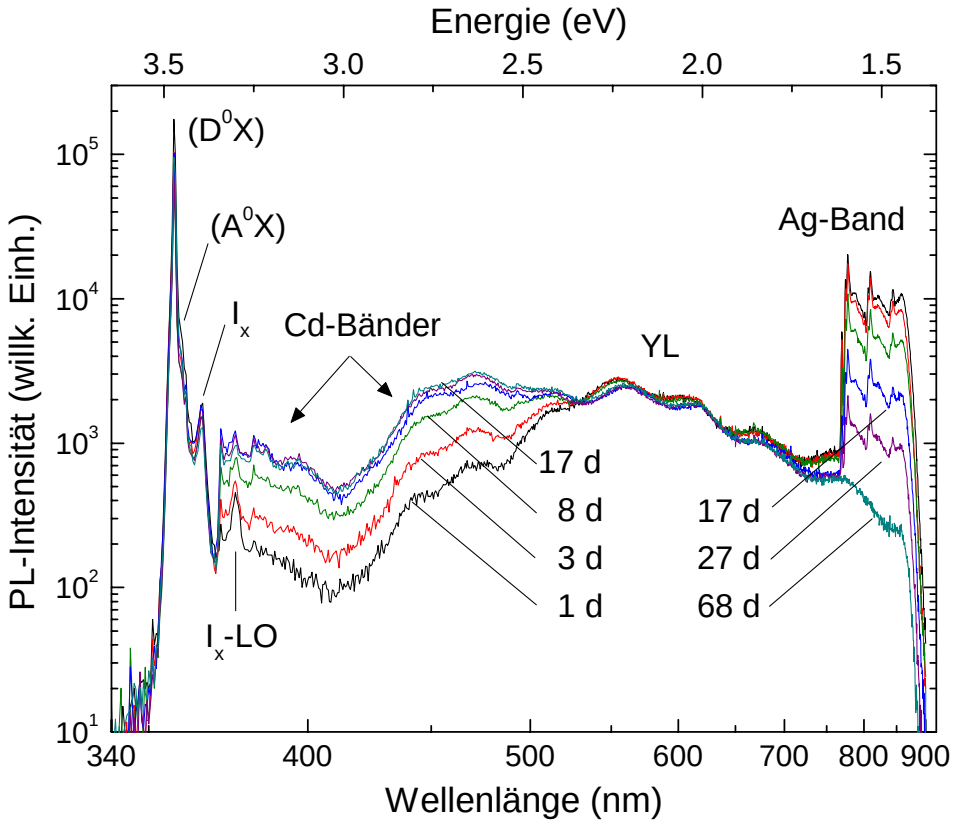


Abb. 4.1: PL-Spektren von GaN, aufgenommen bei 4 K innerhalb von 68 d nach der Implantation von ^{111}Ag (60 keV, 3 × 10^{12} cm^{-2}). Alle Spektren sind auf die PL-Intensität der „gelben Lumineszenz" (YL) bei 1.97 eV normiert (s. Text).

Das erste PL-Spektrum wurde 1 d nach der ^{111}Ag-Implantation aufgenommen. Es zeigt ein neues intensives PL-Band bei 1.5 eV und zwei weitere intensitätsschwache PL-Bänder bei 2.7 eV und 3.2 eV. Während der folgenden 68 d nimmt die PL-Intensität des niederenergetischen PL-Bandes bei 1.5 eV kontinuierlich ab, während die PL-Übergänge bei 2.7 eV und 3.2 eV an Intensität gewinnen. Im gleichen Zeitraum konnten keine weiteren systematischen Änderungen anderer PL-Übergänge festgestellt werden. Dadurch wird eindeutig gezeigt, dass die Rekombinationszentren der bei 1.5 eV liegenden Übergänge Ag beinhalten, und die 2.7 eV bzw. 3.2 eV Banden unter Beteiligung von Cd entstehen müssen. Die spektralen Einzelheiten dieser Banden werden später im Detail erläutert (Abb. 4.3 und Abb. 4.8).

In Abb. 4.2 sind die normierten PL-Intensitäten des Ag-Bandes (1.5 eV) und des Cd-Bandes (2.7 eV -3.2 eV) in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Tempern aufgetragen. Hierbei wurde die PL-Intensität durch Integration über das jeweilige Band bestimmt.

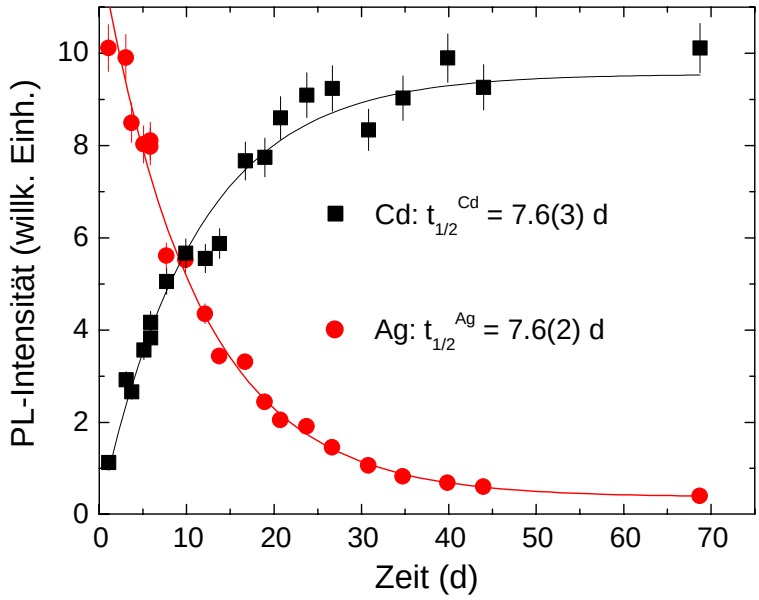


Abb. 4.2: Normierte PL-Intensität der Cd-(■) und Ag-(●) Banden in GaN in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Tempern. Die durchgezogenen Linien entsprechen Anpassungen nach Gl. (4.1) bzw. Gl. (4.2).

Die Messwerte wurden mit den Gleichungen (4.1) bzw. (4.2) angepasst, wobei die Halbwertszeit $t_{½}$ und die Vorfaktoren I_0 und $I_0^{Ag,Cd}$ als freie Parameter gewählt wurden.

$$I^{Ag}(t) = I_0 + I_0^{Ag} e^{-(\ln 2)t/t_{1/2}} \tag{4.1}$$

$$I^{Cd}(t) = I_0 + I_0^{Cd}(1 - e^{-(\ln 2)t/t_{1/2}}) \tag{4.2}$$

Das Anpassen der Gl. (4.1) an die PL-Intensität der Ag-Bande ergibt eine Halbwertszeit von $t_{½} = 7.6(2)$ d. Analog dazu führt das Anpassen von Gl. (4.2) an die Intensität der Cd-Banden zu einer Halbwertszeit von $t_{½} = 7.6(3)$ d. Beide Werte stimmen sehr gut mit der Halbwertszeit des Isotops ^{111}Ag überein ($t_{½} = 7.45$ d, [Shi96]). Diese Ergebnisse beweisen eindeutig, dass Ag zu Lumineszenz im Bereich von 1.5 eV führt und Cd zwei Lumineszenzbanden bei 2.7 eV bzw. 3.2 eV hervorruft. Anstatt die integrale PL-Intensität anzupassen, wurden auch die PL-Intensitäten der einzelnen Übergänge (vgl. Abschn. 4.1.2) untersucht, wobei sich innerhalb des Fehlers gleiche Werte ergaben. Auch eine Variation des Normierpunktes um ± 0.2 eV zeigte keinen signifikanten Einfluss auf die Resultate.

Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, variiert die PL-Intensität der Ag- bzw. Cd-Banden linear mit den Ag- bzw. Cd-Konzentrationen. Da darüber hinaus die einfache Halbwertszeit von ^{111}Ag an die Messwerte angepasst werden kann, muss exakt ein Ag- bzw. Cd-Atom an den jeweiligen Rekombinationszentren beteiligt sein.

4.1.2 Eigenschaften der Cd-spezifischen Lumineszenz

Abb. 4.3 zeigt einen vergrößerten, für Cd relevanten Ausschnitt der 1 d bzw. 68 d nach dem Tempern aufgenommenen PL-Spektren. Der mit I_x bezeichnete Übergang ist auch in der nicht mit Cd implantierten Probenhälfte messbar und nicht durch Cd verursacht. Dies kann man insbesondere am steigenden Intensitätsverhältnis der Cd_1-Linie zur I_x-Linie erkennen. Des Weiteren ist eine breite PL-Bande bei 2.7 eV (Cd_{Ga}) deutlich erkennbar. Die vorliegenden Messungen bestätigen somit die von anderen Autoren vorgenommene Zuordnung dieses Bandes zu Cd ([Ile72], [Lag74], [Pan76], [Kha83]). Mit Cd_1 (3.341 eV), Cd_2 (3.328 eV) und Cd_3 (3.272 eV) sind weitere Übergänge und deren Phononenrepliken markiert, die bisher in anderen Arbeiten noch nicht beobachtet wurden. Die Auflösung der einzelner Übergänge (insbesondere Cd_2 und Cd_3) in diesem Spektrum ist schlecht, jedoch konnten durch Vergleiche mit PL-Spektren, die nach Implantation von stabilem Cd aufgenommen wurden, die Energien der einzelnen Linien festgelegt werden.

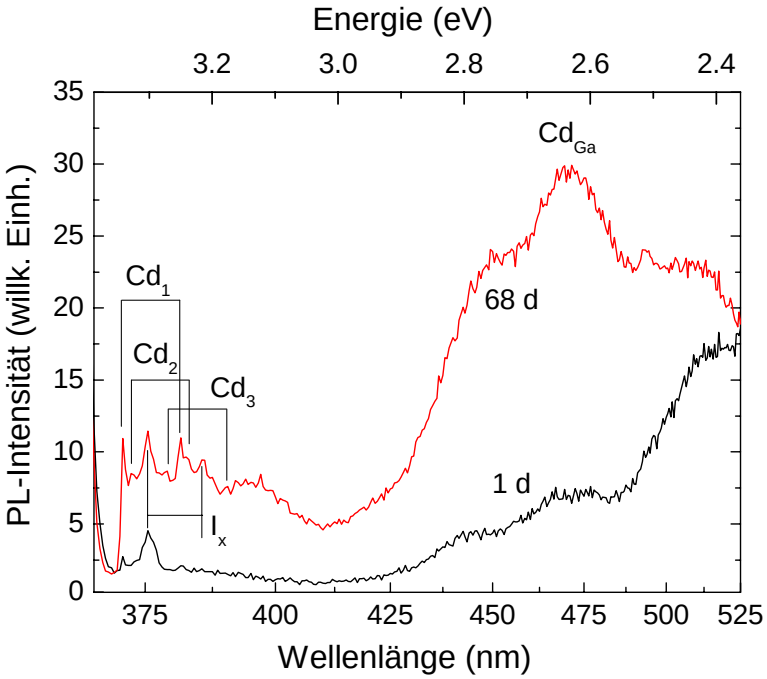


Abb. 4.3: Ausschnitt der PL-Spektren von GaN, aufgenommen 1 d bzw. 68 d nach der Implantation von ^{111}Ag (60 keV, 3×10^{12} cm^{-2}) und dem Tempern bei 1270 K. Die PL-Messungen wurden bei 4 K durchgeführt.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass das relative Intensitätsverhältnis dieser Übergänge von der Probenqualität und dem verwendeten Ausgangsmaterial abhängt. In Si-dotiertem GaN (Hewlett-Packard, HP) konnte nach Cd-Implantation nur die Ausbildung der blauen Lumineszenzbande bei 2.7 eV beobachtet werden, während keine Lumineszenz im Bereich von 3.2 eV nachgewiesen werden konnte. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass es sich bei diesem Rekombinationszentrum um einen Komplex mit einem Cd-Atom und weiteren Störstellen handeln muss, die in dem von HP hergestellten Material nicht vorhanden sind.

Nur wenn kein Sättigungsverhalten zu beobachten ist, kann aus der Zeitabhängigkeit der PL-Übergänge nach Implantation radioaktiver Isotope eindeutig auf die Anzahl der in den Rekombinationszentren beteiligten Atome geschlossen werden. Sättigungsverhalten kann durch hohe Dotierkonzentrationen oder durch zu hohe Anregungsleistungen eintreten (vgl. Kap. 2). Um zu zeigen, dass keine Sättigungseffekte bei den verwendeten Implantationsdosen und Anregungsleistungen auftreten, wurden die PL-Intensitäten der verschiedenen durch Cd verursachten PL-Übergänge hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Cd-Dosis und der Anregungsleistung untersucht. Abb. 4.4 zeigt die bei verschiedenen Anregungsleistungen gemessenen PL-Spektren einer mit 60 keV und einer Cd-Dosis von 3×10^{12} Ionen/cm^2 implantierten GaN-Probe.

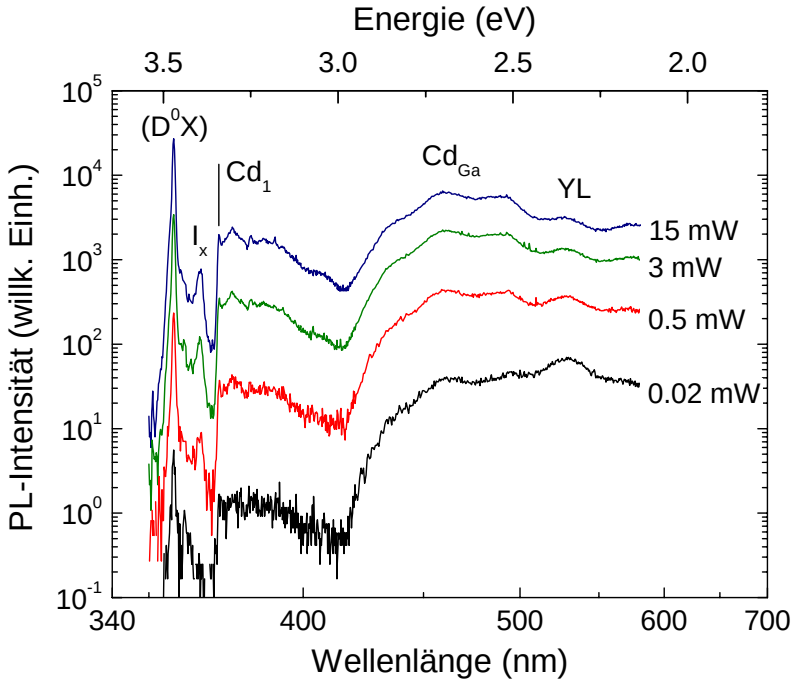


Abb. 4.4: PL-Spektren von GaN nach der Implantation von Cd (60 keV, 3×10^{12} cm^{-2}). Die Spektren wurden bei 4 K und Anregungsleistungen zwischen 0.02 mW und 15 mW aufgenommen.

Mit sinkender Anregungsleistung ist eine klare Abnahme der PL-Intensität im gesamten spektralen Bereich beobachtbar. Die PL-Intensität der durch Cd verursachten blauen Lumineszenzbande (Cd_{Ga}) nimmt im Vergleich zur „gelben Lumineszenz (YL) stärker ab. Insbesondere zeigen die PL-Intensitäten der Cd_{Ga} und Cd_1-Cd_3 Übergänge verschiedene Abhängigkeiten von der Anregungsleistung (Abb. 4.5). Dadurch wird bestätigt, dass es sich bei den zwei verschiedenen Cd-Banden (Cd_{Ga}- bzw. Cd_1 - Cd_3) um verschiedene Rekombinationszentren handeln muss und das Cd_1-Zentrum eine höhere Übergangswahrscheinlichkeit als das Cd_{Ga}-Zentrum besitzt. Die Umkehrung dieser Folgerung, d. h. gleiches Rekombinationszentrum bei identischer Abhängigkeit von der Anregungsleistung gilt im Allgemeinen nicht. In Abb. 4.5 sind die PL-Intensitäten in Abhängigkeit der Anregungsleistung aufgetragen.

Die durchgezogenen Linien dienen lediglich der Anschauung und entsprechen einfachen Ausgleichsgeraden an die Messwerte, deren Steigungen in Abb. 4.5 in Klammern angegeben sind. Bei den im Experiment verwendeten Anregungsleistungen stellt sich keine Sättigung der PL-Signale ein und die PL-Intensität ist proportional zur Anzahl der optisch angeregten Ladungsträger.

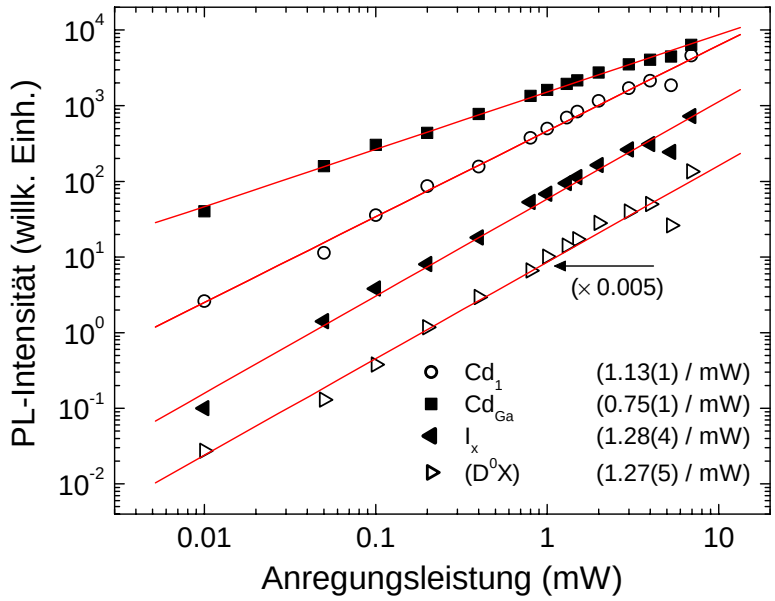


Abb. 4.5: PL-Intensität der Cd_1-, Cd_{Ga}-, I_x-, und (D^0X)-Übergänge in Abhängigkeit von der Anregungsleistung. Die durchgezogenen Linien sind an die Messwerte angepasste Ausgleichsgeraden.

Bei den verwendeten Anregungsleistungen von 0.01 mW – 15 mW konnte keine energetische Verschiebung der PL-Linien beobachtet werden. Daraus folgt, dass es sich bei den beobachteten Cd-Übergängen nicht um Donator-Akzeptor-Paar (DAP) Banden handelt, wie sie z. B. in Mg-dotiertem GaN beobachtet werden [Ler96]. Dies ist ein weiteres Indiz für das Rekombinationsmodell von Bergman *et al.*, die das 2.7 eV-Band durch die Rekombination von Leitungsbandelektronen in den Cd-Akzeptorzustand beschreiben [Ber87].

Um zu prüfen, ob ein Sättigungsverhalten der Cd-Banden bei den verwendeten Implantationsdosen auftritt und um Vergleiche mit den bisherigen Ergebnissen durchführen zu können, wurde ein Satz GaN-Proben hergestellt, die durch Implantation von stabilem Cd (1×10^{11} cm^{-2}, 1×10^{12} cm^{-2} bzw. 1×10^{13} cm^{-2} bei 120 keV) dotiert und bei 1523 K unter Al-Zugabe ausgeheilt wurden. Die nach Entfernen der AlN-Schicht gemessenen PL-Spektren sind in Abb. 4.6 gezeigt. Erwartungsgemäß steigt bei Erhöhung der Cd-Dosis die Intensität des Cd_{Ga}-Bandes an, wobei die PL-Intensität überproportional zur Cd-Dosis anwächst (Abb. 4.6b). Damit ist gezeigt, dass kein Sättigungsverhalten auftritt und die Annahme, dass ein Cd-Atom im Rekombinationsprozess beteiligt ist, wird bestätigt. Die Fehler der Dosismessung wurden hierbei mit 30 % angenommen. Die Cd_1-, Cd_2- bzw. Cd_3-Übergänge sind stark von der Probenqualität abhängig. In Abb. 4.6 ist die Cd_1-Linie nur bei einer Cd-Dosis von 1×10^{13} cm^{-2}

erkennbar. Bei kleineren Cd-Dosen wird die Cd_1-Linie durch die intensivere (D^0X)-2LO Phononenreplik überlagert. Im Gegensatz dazu zeigt das Spektrum der mit 1×10^{12} Cd-Ionen/cm^2 implantierten GaN-Probe die Cd_2- bzw. Cd_3-Übergänge in Form schwach ausgeprägter Schultern an den niederenergetischen Flanken der (D^0X)-2LO Phononenreplik.

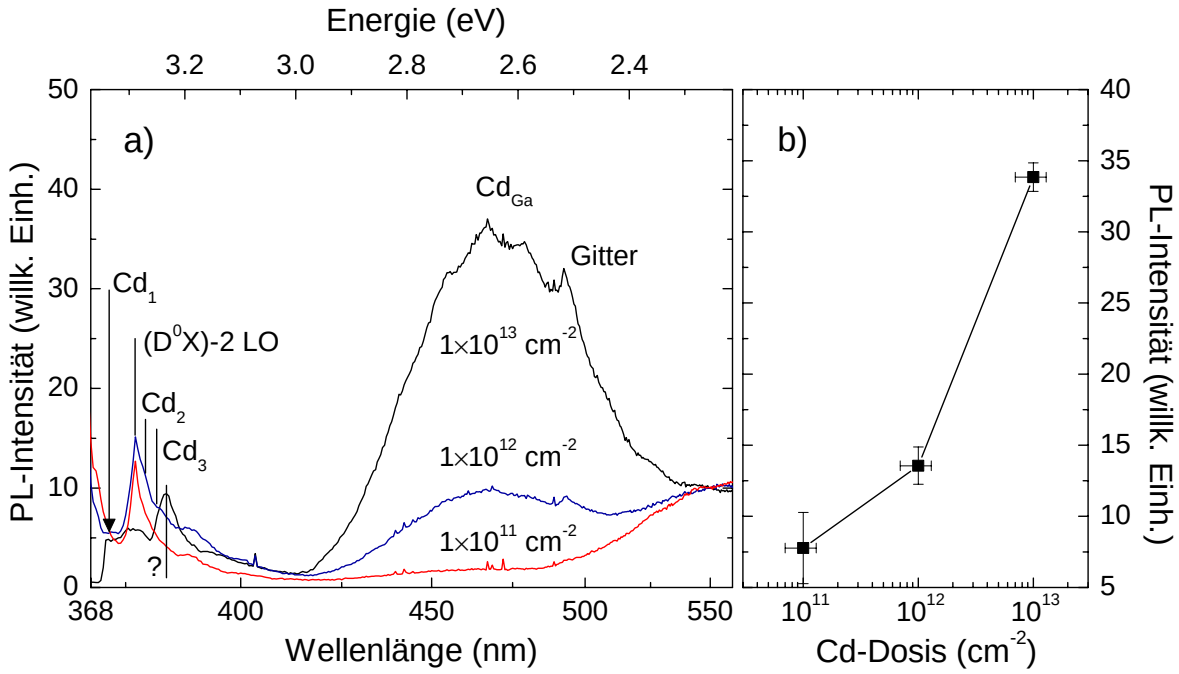


Abb. 4.6: a) PL-Spektren von GaN, aufgenommen nach Cd-Implantation mit einer Energie von 120 keV und verschiedenen Cd-Dosen (1×10^{11} cm^{-2}, 1×10^{12} cm^{-2} und 1×10^{13} cm^{-2}). b) PL-Intensität des Cd_{Ga}-Überganges in Abhängigkeit von der Implantationsdosis.

Bei der Abhängigkeit der PL-Intensität I_{PL} von der Cd-Dosis muss berücksichtigt werden, dass höhere Implantationsdosen auch einen größeren Gitterschaden verursachen. Man erwartet daher, dass die Steigung ($\Delta I_{PL}/\Delta N_{Cd}$) zu hohen Cd-Konzentration N_{Cd} aufgrund schlechterer optischer Aktivierung abnimmt. In Abb. 4.6b ist ein Anwachsen der Steigung zu beobachten. Dieser Verhalten ist aber durch die bei geringen Cd-Konzentrationen bedingte Nachweisgrenze für die Cd_{Ga}-Lumineszenzbande erklärbar. Der mit „?“ bezeichnete Übergang bei 3.233 eV konnte nicht identifiziert werden und wurde nur an dieser Probe (Cd, 10^{13} cm^{-2}) beobachtet. Ähnliche, nicht eindeutig identifizierbare Übergänge wurden nach Cd-Implantation bei 3.268 eV und 3.263 eV beobachtet ([Ile72], [Mon80]). Die bei 2.5 eV liegende Linie (Gitter) ist ein Artefakt des verwendeten 1200 l/mm Monochromatorgitters.

Um die thermische Aktivierungsenergie der Cd-Zustände zu bestimmen, wurden PL-Spektren einer Cd-implantierten (60 keV, 3×10^{12} cm^{-2}) und bei 1250 K getemperten GaN-Probe bei verschiedenen Messtemperaturen im Bereich von 4 K bis 220 K aufgenommen. In Abb. 4.7a (Cd_{Ga}-Band) und Abb. 4.7c (Cd_1-Cd_3-Übergänge) sind die für Cd relevanten Ausschnitte aus den gemessenen PL-Spektren abgebildet. Dabei ist klar das Abnehmen der PL-Intensität mit steigender Messtemperatur zu erkennen. Durch Anpassen von Gl. (4.3) an die integralen PL-Intensitäten wurde die thermische Aktivierungsenergie ermittelt. Da die

Quanteneffizienz strahlender Rekombinationskanäle praktisch temperaturunabhängig ist, beschreibt man hierbei das „Löschen“ der Lumineszenz durch die Aktivierung *i* nichtstrahlender Rekombinationskanäle mit einer jeweiligen Aktivierungsenergie E_A^i [Pan71].

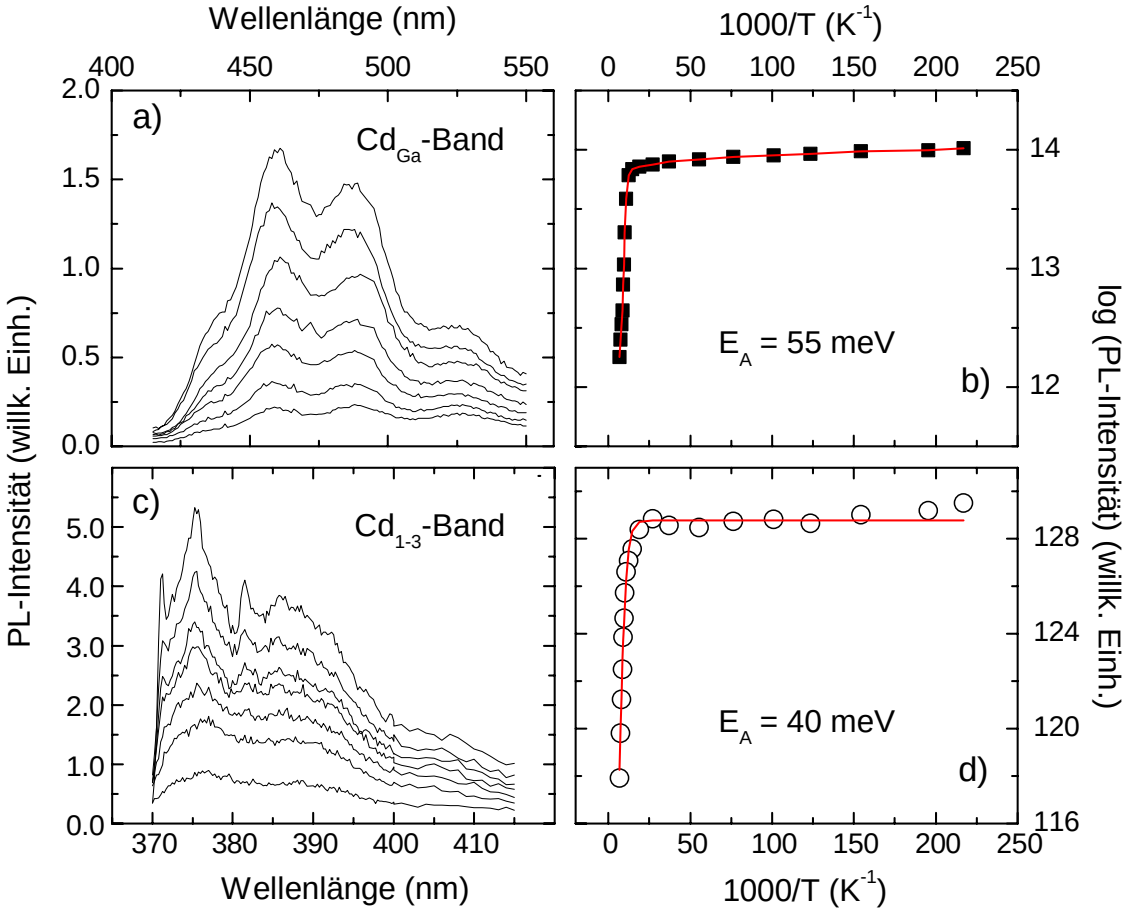


Abb. 4.7: a) und c) PL-Spektren von GaN nach Cd-Implantation (60 keV, 3 × 10^12 cm^-2), aufgenommen bei verschiedenen Messtemperaturen: von oben nach unten 4 K, 38 K, 90 K, 115 K, 148 K, 220 K. b) und d) jeweilige PL-Intensität in Abhängigkeit von der Messtemperatur. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Anpassung nach Gl. (4.3).

Werden nichtstrahlende Rekombinationskanäle aktiviert, so treten diese in Konkurrenz mit den strahlenden Kanälen, wodurch die PL-Intensität entsprechend dem Verhältnis ($A_i = P_{ns}/P_s$) der Übergangswahrscheinlichkeiten von strahlenden und nichtstrahlenden Rekombinationszentren abnimmt.

$$I(T) \propto \frac{I_0}{1 + \sum_i A_i e^{-(E_A^i / k_B T)}} \tag{4.3}$$

Das Anpassen der Messwerte ist unter Annahme eines nichtstrahlenden Rekombinationskanals ($i = 1$) möglich. Für die Cd_{Ga}-Bande ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 55 meV (Abb. 4.7b), während die $Cd_{1\text{-}3}$-Übergänge durch eine thermische Aktivierungsenergie von 40 meV ausgezeichnet sind. Die Zustände der Cd_{Ga}- und $Cd_{1\text{-}3}$-

Banden sind darüber hinaus nicht an die Bandkanten gekoppelt, da beide Cd-Banden keine Verschiebung der Übergangsenergien mit ansteigender Messtemperatur zeigen. Eine exzitonische Natur der $Cd_{1\text{-}3}$-Linien kann daher ausgeschlossen werden.

4.1.3 Eigenschaften der Ag-spezifischen Lumineszenz

Das ein Tag nach der Implantation von ^{111}Ag aufgenommene PL-Spektrum ist in Abb. 4.8 gezeigt. Die für die Ag-Bande charakteristischen Übergänge liegen bei 1.610 eV (Ag_{ZPL}), 1.600 eV (Ag_1), 1.594 eV (Ag_2) und 1.573 eV (Ag_3). Jeder dieser Übergänge wird von zwei zusätzlichen Linien im Abstand von 63 meV bzw. 126 meV begleitet.

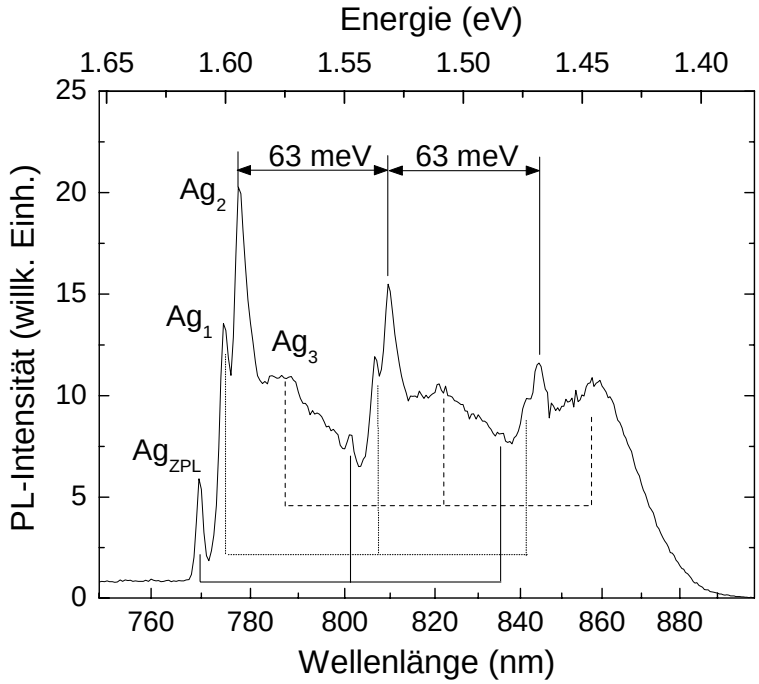


Abb. 4.8: PL-Spektrum von GaN aufgenommen bei 4 K, 1 d nach der Implantation von ^{111}Ag (60 keV, 3 × 10^{12} cm^{-2}) und Tempern bei 1270 K.

Dieser Wert ist mit der für die Erzeugung longitudinaler transversaler optischer Phononen (TO^L) nötigen Anregungsenergie von 65.7 meV vergleichbar [BeA99]. Trotz der Abweichung von 1.3 meV können die Repliken durch die Erzeugung von TO^L-Phononen erklärt werden, wenn man berücksichtigt, dass die Anregungsenergie für Phononen durch biaxiale Verspannungen innerhalb der GaN-Schichten verändert werden kann [Kas99]. Eine definitive Zuordnung ist anhand der gemessenen Spektren nicht möglich.

Das Auftreten mehrerer PL-Linien, beginnend mit einer Nullphononlinie (ZPL), wird bei Übergangsmetallen oft beobachtet ([Thu97], [Kau96], [Bau94]). Es handelt sich hierbei um Übergänge innerhalb der unvollständig gefüllten *d*-Orbitale (im Gegensatz dazu sind die vom Kristallfeld unwesentlich beeinflussten 4*f*-Orbitale für das Lumineszenzverhalten der seltenen Erden verantwortlich, wodurch diese in verschiedenen Materialien ähnlich leuchten). Da die Elektronenzustände der Übergangsmetalle durch das Kristallfeld aufspalten, verschieben sich

die Energieniveaus und somit die Übergangsenergien empfindlich in Abhängigkeit von der Kristallfeldstärke (so leuchtet Cr in Saphir rot, während Cr_2O_3 grün leuchtet). Eine eindeutige Zuordnung ist nur bei bekanntem Energieschema möglich. In der Praxis geht man oft umgekehrt vor. Durch Anlegen starker Magnetfelder (Zeeman-PL-Spektroskopie [Hei95]) untersucht man das Aufspalten bzw. Verschieben der Übergangsenergien in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke und vergleicht die Daten mit Tanabe-Sugano-Diagrammen [Bla94]. In diesen Diagrammen ist die Aufspaltung der Energieniveaus in Abhängigkeit des Kristallfeldparameters aufgetragen. Findet man eine konsistente Zuordnung der PL-Linien, kann aus dem Kristallfeldparameter das Kristallfeld am Ort des Metallions berechnet werden. Diese Messungen ermöglichen auch, die Struktur bestimmter Defekte zu bestimmen. Da im Rahmen dieser Arbeit eine chemische Identifikation durch die Verwendung radioaktiver Isotope möglich war, entfällt die Notwendigkeit des Vergleichs mit Energie-Band-Diagrammen. Darüber hinaus konnten in der Literatur keine Band-Diagramme für Ag-Atome in GaN gefunden werden, so dass keine Zuordnung zu speziellen Energieniveaus möglich war.

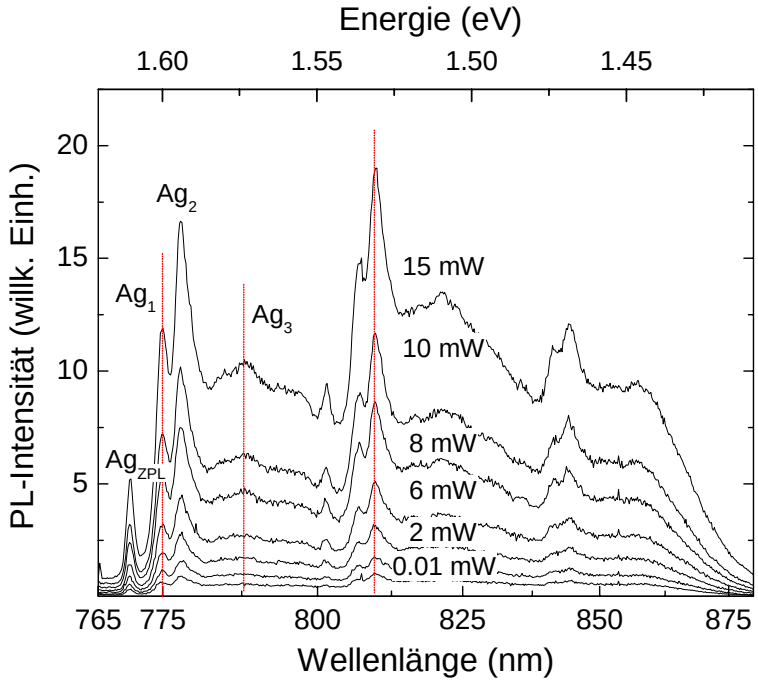


Abb. 4.9: PL-Spektren von GaN, dotiert durch ^{111}Ag-Implantation. Die PL-Spektren wurden bei 4 K und verschiedenen Anregungsleistungen gemessen.

Analog zu den Untersuchungen an Cd-dotiertem GaN sollte durch Messungen der Anregungsleistungs- und Ag-Dosisabhängigkeit überprüft werden, ob ein Sättigungsverhalten der beobachteten PL-Übergänge vorliegt. Die dazu bei verschiedenen Anregungsleistungen gemessenen PL-Spektren der mit Ag implantierten (60 keV, 3×10^{12} cm^{-2}) GaN-Probe sind in Abb. 4.9 gezeigt. Im gesamten Anregungsleistungsbereich konnte kein Sättigungsverhalten festgestellt werden. Das Anpassen von Ausgleichsgeraden an die Messwerte ergab für alle Übergänge die gleiche Abhängigkeit von der Anregungsleistung (1.21/mW). Das Abweichen

der ermittelten Steigung für die Ag_3-Linie (1.31/mW) wird durch die Unsicherheit beim Ermitteln der PL-Intensität bei Erreichen der Nachweisgrenze verursacht, ebenso wie das zu niedrigen Anregungsleistung hin beobachtete Abweichen von dem zur Anregungsleistung proportionalen Verhalten (Abb. 4.10). Ag stellt aufgrund seiner Position im Periodensystem (Gruppe I) einen potentiellen Doppelakzeptor dar. Eine Änderung der Anregungsleistung führt nicht zu einer energetischen Verschiebung der Ag-Übergänge (Abb. 4.9), weshalb DAP-Rekombination als Ursache der Ag-Bande ausgeschlossen werden kann. Diese Beobachtungen sprechen für die schaleninterne Natur des Rekombinationsmechanismus der Ag-Bande.

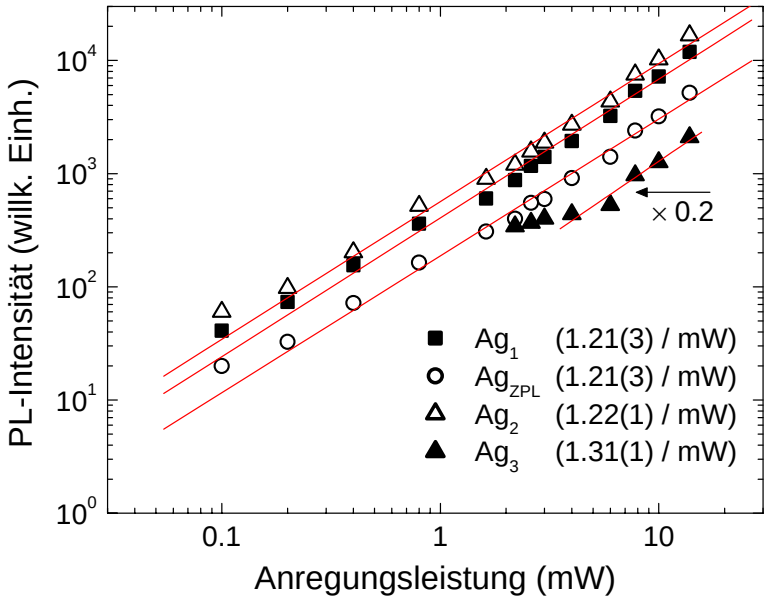


Abb. 4.10: PL-Intensität der Ag_{ZPL}-, Ag_1-, Ag_2-, und Ag_3-Linien in Abhängigkeit von der Anregungsleistung. Die durchgezogenen Linien sind an die Messwerte angepasste Ausgleichsgeraden. Die Steigungen sind in Klammern angegeben.

In Abb. 4.11a sind die PL-Spektren von drei mit verschiedenen Ag-Dosen implantierten GaN-Proben abgebildet. Die Messungen beweisen, dass bei Variation der Implantationsdosis zwischen $1 \times 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$ und $1 \times 10^{13}\,\mathrm{cm}^{-2}$ die durch Ag verursachte Lumineszenz kein Sättigungsverhalten zeigt und die PL-Intensität aller vier Ag-Linien linear mit der Ag-Konzentration ansteigt (Abb. 4.11b).

Die Lage der Nullphononenlinie (Ag_{ZPL}) ist von dem verwendeten Isotop eines Elements abhängig. Die Energieverschiebung der Nullphononenlinie für zwei verschiedene Isotope ist durch Gl. (4.4) gegeben. Hierin gehen die Massen m_1 bzw. m_2 der verschiedenen Isotope sowie Nullpunktsenergie (*g1*) und die Anregungsenergie (*e1*) der zu ZPL-Emission führenden Elektronenzustände ein. Die Energieverschiebung resultiert aus Beiträgen höherer Ordnung beim Beschreiben der Elektron-Phonon-Kopplung innerhalb der asymmetrischen Oszillatorpotentiale [Dav99]. Durch Gl. (4.4) lässt sich für eine Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand von 500 meV eine Energieverschiebung der Ag_{ZPL}-Linie um 2 meV abschätzen, wenn das Isotop ^{109}Ag anstatt von ^{111}Ag implantiert wird (die genauen

Energiedifferenzen des Grund- und Anregungszustandes konnten für GaN nicht gefunden werden, liegen aber typischerweise bei III-V Halbleitern bei einigen hundert meV [Dav99]).

$$\Delta E = \frac{1}{2}\left(1 - \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}\right)\left(\hbar\omega_{e1} - \hbar\omega_{g1}\right) \tag{4.4}$$

Im Rahmen dieser Messungen konnte an zwei Proben eine Verschiebung von $\Delta E = 1$ meV zwischen ^{111}Ag und ^{109}Ag-dotierten Proben beobachtet werden. Um die Temperaturabhängigkeit der PL-Intensität zu untersuchen, wurden PL-Messungen an einer mit 60 keV und 3×10^{12} Ag^+/cm^2 implantierten GaN-Probe im Temperaturbereich von 6 K bis 320 K durchgeführt. In Abb. 4.12a sind einige der gemessenen PL-Spektren dargestellt (von oben nach unten: 6 K, 37 K, 58 K, 75 K, 105 K, 169 K, 192 K und 320 K). Die integrale PL-Intensität der Ag-Bande ist in Abb. 4.12b logarithmisch über der inversen Messtemperatur aufgetragen. Die beste Anpassung von Gl. (4.3) an die Messdaten wurde mit zwei verschiedenen, nichtstrahlenden Rekombinationskanälen mit E_{A1} = 9(1) meV und E_{A2} = 61(1) meV erzielt. Die verschiedenen Beiträge sind gestrichelt in Abb. 4.12b eingezeichnet.

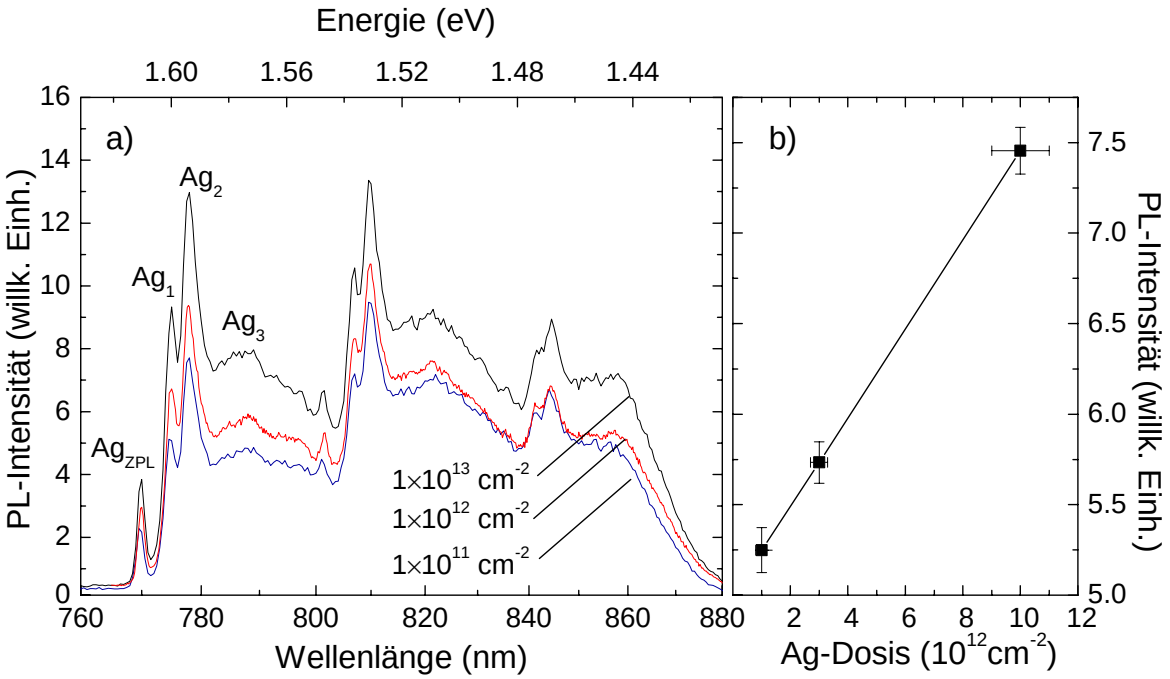


Abb. 4.11: a) PL-Spektren von GaN, nach Ag-Implantation mit 60 keV und Dosen von 1×10^{12} cm^{-2}, 3×10^{12} cm^{-2} und 1×10^{13} cm^{-2} nach Tempern bei 1250 K. b) PL-Intensität (integral) des Ag-Bandes in Abhängigkeit der implantierten Ag-Dosis.

Das Auftreten von zwei verschiedenen Aktivierungsenergien spricht für die Beteiligung zweier verschiedener Zustände in der Bandlücke und wird auch an Exzitonen in GaN beobachtet [Ler99]. Die kleine Aktivierungsenergie von 9 meV kann durch einen flachen Akzeptorzustand oberhalb des Valenzbandes bedingt sein. Dieser wird bei Temperaturerhöhung thermisch besetzt und es finden weniger Rekombinationen in diesen Zustand statt, wodurch die PL-Intensität abnimmt. Die höhere Aktivierungsenergie spricht für einen tiefer in

der Bandlücke liegenden Zustand, der erst bei höheren Temperaturen besetzt wird oder Elektronen ins Leitungsband abgibt, die dann nicht mehr für Rekombinationsprozesse in den Ag-Zustand zur Verfügung stehen. Eine genaue Aussage über die Natur der Rekombinationsprozesse erfordert, dass die Lage der Niveaus bekannt ist. Da nur die Energiedifferenzen gemessen werden können, ist unklar, ob die durch Ag verursachte Lumineszenz durch Rekombination aus Zuständen unterhalb des Leitungsbandes in die Bandmitte oder aus der Bandmitte ins Valenzband erfolgt.

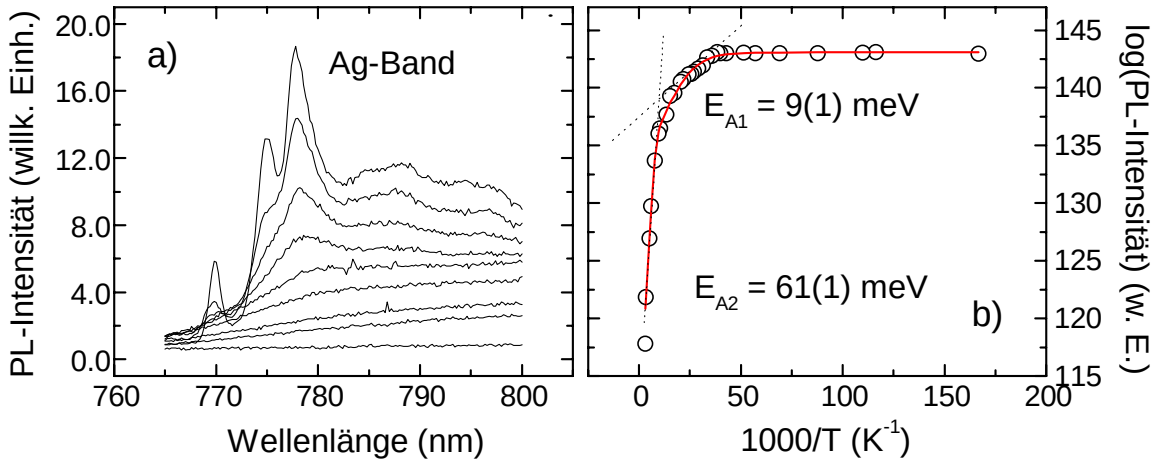


Abb. 4.12: a) PL-Spektren von Ag-implantierten GaN (60 keV, 3×10^{12} cm^{-2}), aufgenommen bei verschiedenen Messtemperaturen (von oben nach unten: 6 K, 37 K, 58 K, 75 K, 105 K, 169 K, 192 K und 320 K). b) Integrale PL-Intensität der Ag-Bande in Abhängigkeit von der inversen Messtemperatur. Die durchgezogene Linie zeigt eine Anpassung von Gl. (4.3) an die Messwerte.

4.1.4 Zusammenfassung

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass durch Cd ein breites Lumineszenzband im blauen Spektralbereich (2.7 eV) erzeugt wird. Damit wird die erstmals durch Pankove *et al.* [Pan76] an Cd-implantiertem GaN vorgenommene Zuordnung der 2.7 eV Bande zu Cd bestätigt. Im Gegensatz dazu konnten die von Ilegems *et al.* [Ile72] Cd zugeordneten PL-Übergänge I_1 (3.455 eV), I_1-14 meV und I_1-28 meV nicht bestätigt werden. Jedoch kann das an den Cd-Akzeptor gebundene Exziton I_1 in unseren Messungen möglicherweise nicht aufgelöst werden, womit sich Cd als Ursache des I_1-Überganges nicht völlig ausschließen lässt. Ein Zusammenhang zwischen Cd und einer bei 3.26 eV beobachteten DAP-Bande ([Pan76], [Kha83]) wurde nicht bestätigt. Die Messungen zeigen, dass die Implantation von Cd in GaN zu einem bandkantennahen Übergang bei Cd_1 = 3.341 eV führt. Zusätzlich wurden schwach aufgelöste Cd-Linien bei 3.328 eV und 3.249 eV identifiziert, die bisher nicht beobachtet wurden.

Die Daten zeigen, dass exakt ein Cd-Atom am Rekombinationsmechanismus beteiligt ist, wodurch das von Bergman *et al*. [Ber87] für die blaue Cd-Bande vorgeschlagene Rekombinationsmodell eines einfachen substitutionellen Cd-Akzeptors untermauert wird. Da aber die thermische Aktivierungsenergie mit 55 meV deutlich geringer ist, als die aus der Lage des Bandes abschätzbare Ionisierungsenergie von 550 meV, findet die Rekombination wahrscheinlich nicht nur zwischen dem Cd-Akzeptorzustand und dem Leitungsband statt, sondern unter Beteiligung eines weiteren flachen Zustandes. Auch in Mg-dotiertem GaN beobachtet man an tiefen Banden (2.9 eV-3.1 eV) thermische Aktivierungsenergien im Bereich von 68-80 meV, die unterhalb der Ionisierungsenergie von Mg (220 meV) liegen [Ler99]. Möglicherweise ist an den Rekombinationsmechanismen von Cd und Mg der gleiche flache Zustand beteiligt. Über den Entstehungsmechanismus der ungewöhnlich breiten Banden in GaN existieren verschiedene Deutungsansätze u. a. die großen Kovalenzradien der Akzeptoren [Lag74], die Wechselwirkung der *d*-Elektronen mit den Ga *s*-Elektronen [Str94] oder die relative Elektronegativitätsdifferenzen von N zu Ga [Pod96].

Durch Ag wird eine charakteristische PL-Signatur erzeugt, die aus drei einzelnen Übergängen bei 1.610 eV, 1.600 eV, 1.594 eV und 1.573 eV besteht. Jeder Übergang wird von zwei Phononenrepliken im Abstand von 63 meV begleitet. In der Literatur wird bisher nur von einer breiten, unstrukturierten PL-Bande bei 1.52 eV nach Ag-Implantation berichtet [Pan76]. In den durchgeführten Experimenten konnte die Unterstruktur der Ag-Bande erstmals aufgelöst und chemisch eindeutig zugeordnet werden. Das Auftreten von zwei verschiedenen thermischen Aktivierungsenergien (9 meV und 61 meV) spricht für das Vorhandensein zweier am Rekombinationsmechanismus beteiligten Zustände. Das zugehörige Rekombinationszentrum beinhaltet exakt ein Ag-Atom.

4.2 ^{197}Au-dotiertes GaN

4.2.1 Identifikation der Au- und Hg-spezifischen Lumineszenz

Hg und Au stellen als Gruppe II bzw. Gruppe I Elemente potentielle Akzeptoren in GaN dar und man erwartet analog zu Ag und Cd das Auftreten von PL-Banden aufgrund neuer Zustände in der Bandlücke. Um eine eindeutige chemische Zuordnung der durch Hg bzw. Au verursachten PL-Linien durchzuführen, wurde eine GaN-Probe mit dem Isotop ^{197}Hg implantiert (60 keV, 3×10^{12} cm^{-2}) und 600 s bei 1270 K unter N_2 Atmosphäre getempert. Die Einzelheiten hinsichtlich Produktion und Zerfall des Isotops ^{197}Hg, sowie der entsprechenden Implantationsparameter sind im Anhang bzw. in Tab. 2.2 zusammengefasst. Die Elementumwandlung von ^{197}Hg zu ^{197}Au wurde über einen Zeitraum von 50 d durch PL-Messungen verfolgt. Eine Auswahl der nach der Implantation und dem Tempern aufgenommenen PL-Spektren ist in Abb. 4.13 dargestellt. Die Intensität aller PL-Spektren wurde dabei auf die PL-Intensität der „gelben Lumineszenz“ bei 1.77 eV normiert. Allen Spektren gemeinsam ist die durch donatorgebundene Exzitonen (D^0X) verursachte Lumineszenz und die zugehörigen LO-

Phononenrepliken ((D^{0}X)-LO bzw. (D^{0}X)-2LO). Das 12 h nach dem Tempern aufgenommene PL-Spektrum zeigt eine neue PL-Bande bei 2.45 eV, sowie eine charakteristisch strukturierte PL-Bande bei 1.6 eV. Innerhalb der folgenden 50 d nimmt die PL-Intensität der 2.45 eV Bande kontinuierlich ab, während gleichzeitig ein Intensitätsgewinn der 1.7 eV-Bande zu beobachten ist. Dieses Verhalten zeigt eindeutig, dass das 2.45 eV-Band durch Hg verursacht wird und Au zu Lumineszenz bei 1.6 eV führt. 50 Tage nach der ^{197}Hg-Implantation hat sich das gesamte ^{197}Hg in ^{197}Au umgewandelt, und die Hg-Bande ist nicht mehr nachweisbar. Erwartungsgemäß lässt sich auch kein weiterer Intensitätszuwachs der Au-Bande beobachten. Die PL-Intensitäten der bandkantennahen Übergänge (D^{0}X), (D^{0}X)-LO und (D^{0}X)-2LO zeigen während des gesamten Messzeitraumes keine systematische Abhängigkeit der PL-Intensitäten von der Zeit nach der Implantation. Die leichten Intensitätsschwankungen sind auf das nicht vollständig reproduzierbare Anregen des gleichen Probenbereichs zurückzuführen.

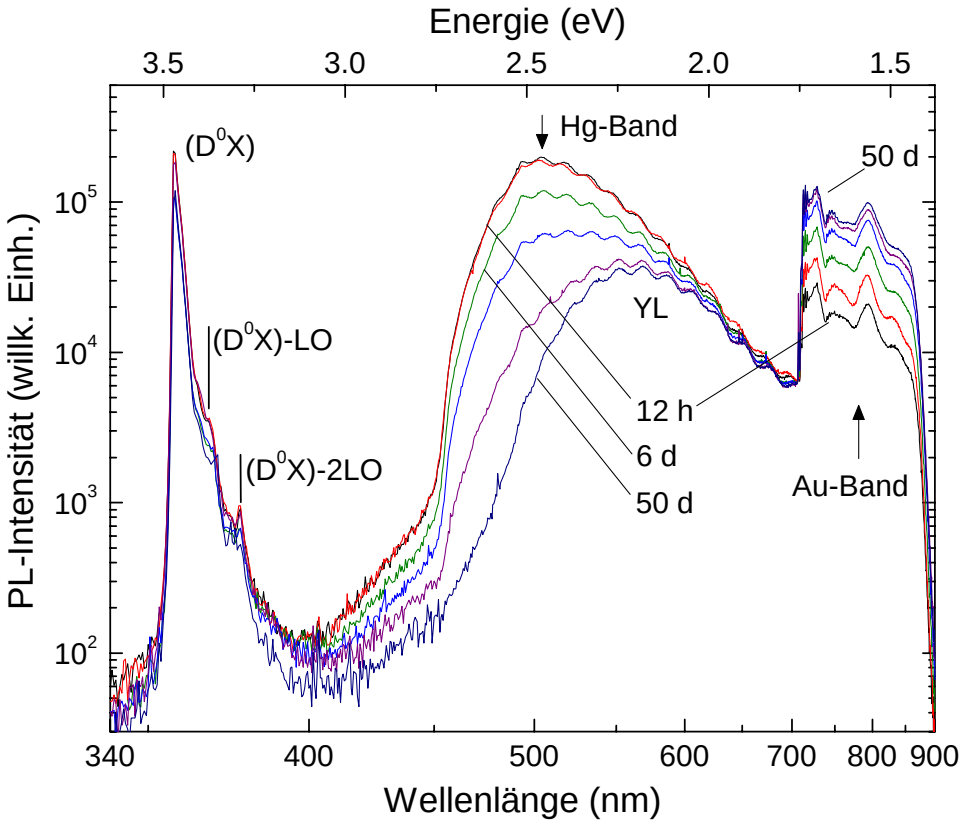


Abb. 4.13: PL-Spektren von mit ^{197}Hg implantiertem GaN aufgenommen bei 4 K in einem Zeitraum von 50 d nach der Implantation (60 keV, 3×10^{12} cm^{-2}) und dem Tempern bei 1270 K. Alle PL-Spektren sind auf die PL-Intensität bei 1.77 eV normiert.

In Abb. 4.14 sind die normierten PL-Intensitäten bei 2.45 eV (Hg-Band) und bei 1.6 eV (Au-Band) über der Zeit aufgetragen. Das Anpassen der Gl. (4.5) bzw. Gl. (4.6) an die Messwerte ergibt eine Halbwertszeit von 63(2) h für das Hg-Band und eine Halbwertszeit von 67(4) h für das Au-Band. Beide Werte stimmen sehr gut mit der Halbwertszeit von ^{197}Hg ($t_{½}$ = 64.14 h) überein [Shi96], woraus unter Berücksichtigung der im nächsten Abschnitt

gezeigten Daten folgt, dass in beiden Fällen jeweils ein Hg- bzw. Au-Atom am Rekombinationsprozess beteiligt sind.

$$I^{Hg}(t) = I_0 + I_0^{Ag} e^{-(\ln 2)t/t_{1/2}} \tag{4.5}$$

$$I^{Au}(t) = I_0 + I_0^{Au}\left(1 - e^{-(\ln 2)t/t_{1/2}}\right) \tag{4.6}$$

Auf eine Charakterisierung der optischen Eigenschaften des Hg-Bandes wurde verzichtet, da im Vergleich zu früheren Arbeiten an Hg-dotiertem GaN [Ejd74] keine grundsätzlich neuen spektralen Besonderheiten beobachtet wurden. Der Einfluss auf die Ladungsträgerkonzentration und Mobilität wird in Kap. 5 untersucht. Darüber hinaus erwies es sich aus technischen Gründen als schwierig, Implantationen mit stabilem Hg durchzuführen (giftige Ausgangsstoffe, schlechte Ionisierbarkeit der Hg-Verbindungen).

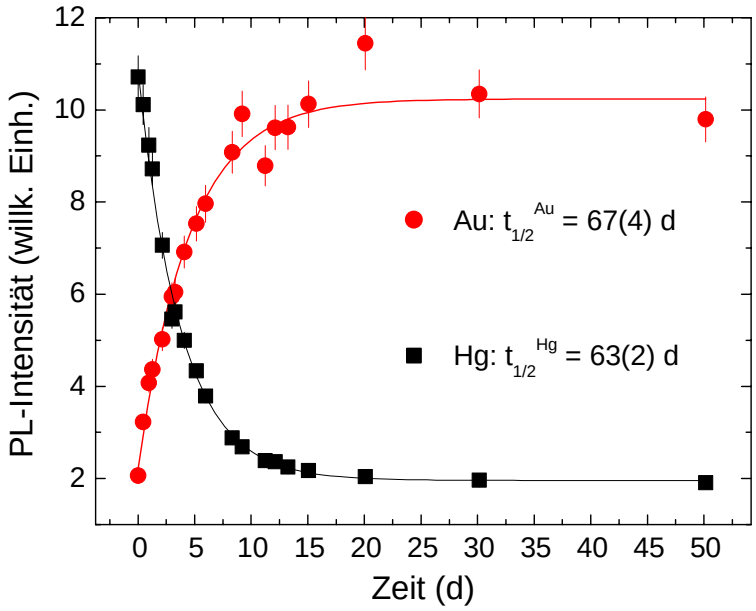


Abb. 4.14: Normierte PL-Intensitäten der Hg- und Au-Bänder in GaN in Abhängigkeit von der Zeit nach der Implantation.

4.2.2 Eigenschaften der Au-spezifischen Lumineszenz

Einen Ausschnitt eines 30 d nach der ^{197}Hg-Implantation aufgenommenen PL-Spektrums zeigt die Abb. 4.15 (oberes Spektrum). Im Vergleich dazu ist ein PL-Spektrum einer mit stabilem Au implantierten (60 keV, 3×10^{12} cm^{-2}) und bei 1270 K getemperten GaN-Probe gezeigt. Die PL-Spektren der Au-dotierten Proben zeichnen sich durch eine Nullphononenlinie (Au_{ZPL}) bei 1.751 eV aus. Eine Isotopieverschiebung kann aufgrund der identischen Massen der stabilen und radioaktiven Au-Isotope nicht beobachtet werden. Im Abstand von jeweils 6(1) meV folgen zu tieferen Energien mehrere Übergänge (FWHM ~ 5 meV) bis hin zu dem mit Au_1 bezeichneten Übergang (1.751 eV). Für jeden dieser Übergänge finden sich zwei Repliken im Abstand von 66 meV bzw. 132 meV. In Abb. 4.15 sind exemplarisch

ein Übergang und die zugehörigen Repliken markiert. Analog zu den im Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Ag-dotierten Proben stimmt diese Energiedifferenz gut mit der Energie für die Erzeugung transversaler optischer Phononen (TO^L) von 65.7 meV überein [BeA99]. Die PL-Daten zeigen auch, dass die Au-Atome in einer uneinheitlichen Umgebung im GaN-Gitter eingebaut wurden. Dies lässt sich zum einen aus der relativ große Linienbreite der Au_{ZPL}-Linie (FWHM ~ 4 meV) und zum anderen aus ihrer unsymmetrischen Linienform ableiten, da inhomogene Linienverbreiterungen durch lokale Potenzialschwankungen aufgrund von Versetzungen oder uneinheitlichen Umgebungen hervorgerufen werden. Homogene Linienverbreiterungen hingegen folgen aus der Lebensdauer der Anfangs- und Endzustände eines Rekombinationskanals [Kit93].

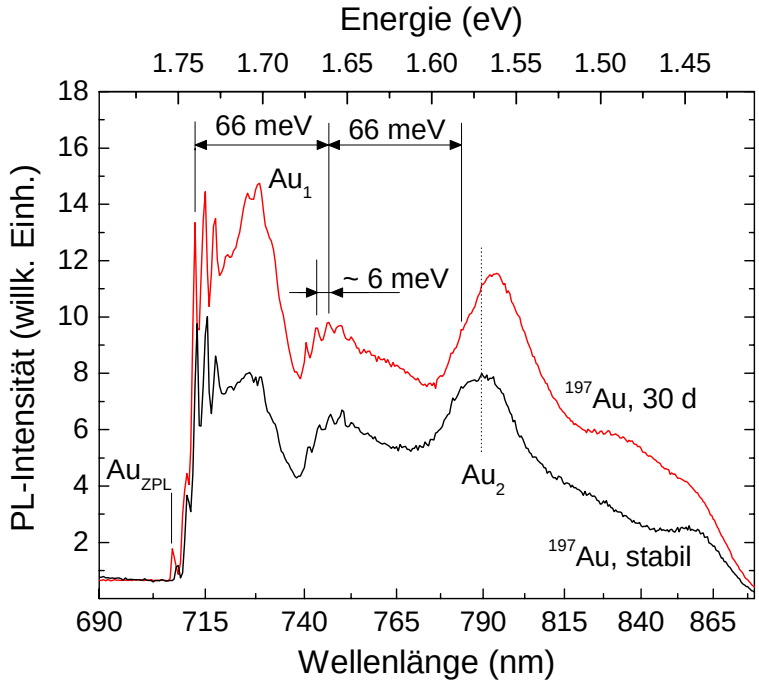


Abb. 4.15: Ausschnitt des PL-Spektrums einer mit ^{197}Hg implantierten GaN-Probe, gemessen 30 d nach der Implantation (oberes Spektrum), sowie einer mit stabilem Au implantierten GaN-Probe (jeweils 60 keV, 3×10^{12} cm^{-2}, T_A = 1270 K).

Mit Au_2 ist bei 1.56(3) meV eine weitere breite PL-Linie gekennzeichnet. Ein Vergleich beider in Abb. 4.15 gezeigten Spektren zeigt, dass die energetische Lage dieses Überganges im Gegensatz zu den anderen Linien um einige 10 meV variiert. Daraus kann man schließen, dass dieser Übergang unter der Beteiligung eines weiteren, nicht Au-spezifischen Zustandes erfolgt, dessen Lage durch den Temperprozess beeinflusst wird.

Da Au ein Übergangsmetall mit einer zu Ag ähnlichen Elektronenkonfiguration darstellt, kann die charakteristische Struktur des PL-Spektrums auch hier durch Übergänge innerhalb der Elektronenschalen gedeutet werden. Die zu geringeren Energien hin zunehmende Linienbreite der einzelnen äquidistant auftretenden Übergänge ist aber auch durch Anregung mehrerer Phononen erklärbar, wie sie auch an anderen Übergangsmetallen (z. B. Mn^{2+} in ZnO) beobachtet wird [Kit93]. Die bei verschiedenen Anregungsleistungen aufgenommenen PL-

Spektren einer mit Au implantierten GaN-Probe (3×10^{12} cm^{-2}, 60 keV) sind in Abb. 4.16 gezeigt. Die Energie der Au-Übergänge bleibt bei Variation der Anregungsleistung konstant, wodurch DAP-Banden als Ursache der Au-Lumineszenz ausgeschlossen werden können. Die PL-Intensität nimmt linear (Steigung: 76 / mW) mit der Anregungsleistung zu und es ist kein Sättigungsverhalten bis zu einer Anregungsleistung von 15 mW beobachtbar (Abb. 4.17).

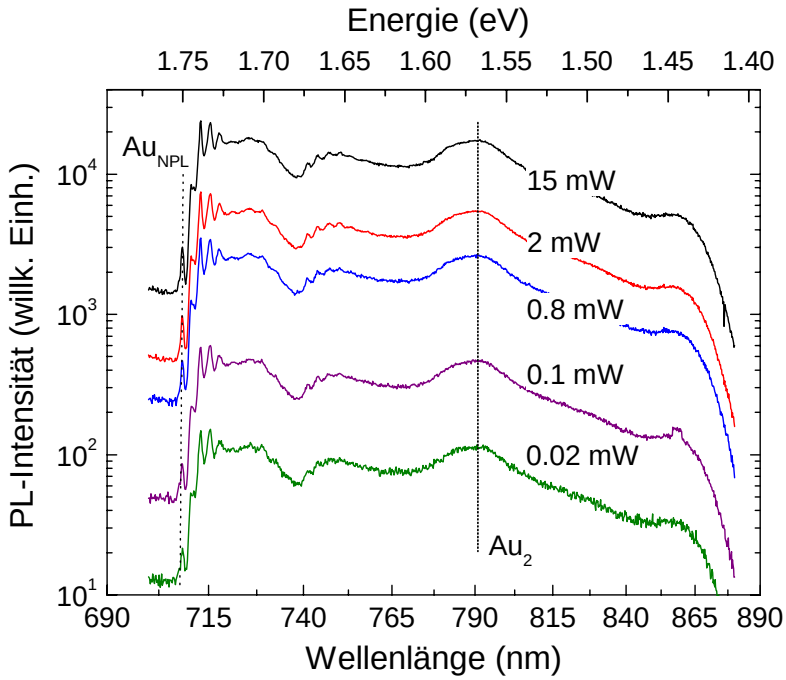


Abb. 4.16: PL-Spektren einer mit Au implantierten GaN-Probe (60 keV, 3 ×10^{12} cm^{-2}), aufgenommen bei verschiedenen Anregungsleistungen.

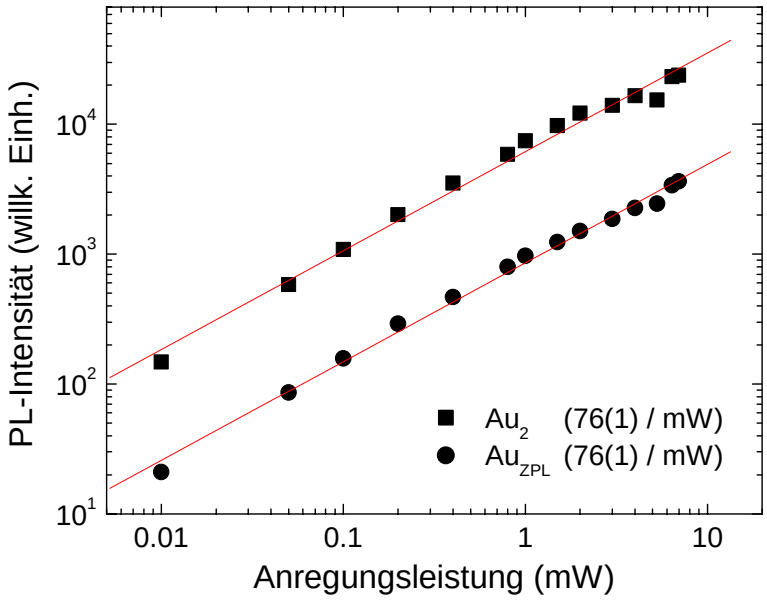


Abb. 4.17: PL-Intensität der Au_{ZPL}- und Au_2-Linien in Abhängigkeit der eingestrahlten Anregungsleistung. Die durchgezogenen Geraden sind an die Messwerte angepasste Ausgleichsgeraden, deren Steigungen in Klammern angegeben sind.

Um den Zusammenhang zwischen der PL-Intensität der Au-Linien und der Au-Konzentration zu untersuchen, wurden einige GaN-Proben mit verschiedenen Au-Dosen implantiert. In Abb. 4.18a sind die PL-Spektren nach Au-Implantation mit Dosen von 1×10^{11} cm^{-2}, 1×10^{12} cm^{-2}, 3×10^{12} cm^{-2} und 1×10^{13} cm^{-2} bei 60 keV Implantationsenergie gezeigt. Die zugehörigen PL-Intensitäten der Au-Übergange sind in Abb. 4.18b über der Au-Dosis aufgetragen.

Bereits nach der Implantation von 1×10^{11} Au-Ionen/cm^2 ist eine intensive und gut aufgelöste Au-Bande nachweisbar. Offensichtlich lässt sich Au leicht ins GaN Gitter einbauen und wirkt als sehr effizientes Rekombinationszentrum. Eine Begründung könnte der gut mit Ga (125 pm) übereinstimmende kovalente Radius von Au (134 pm) sein.

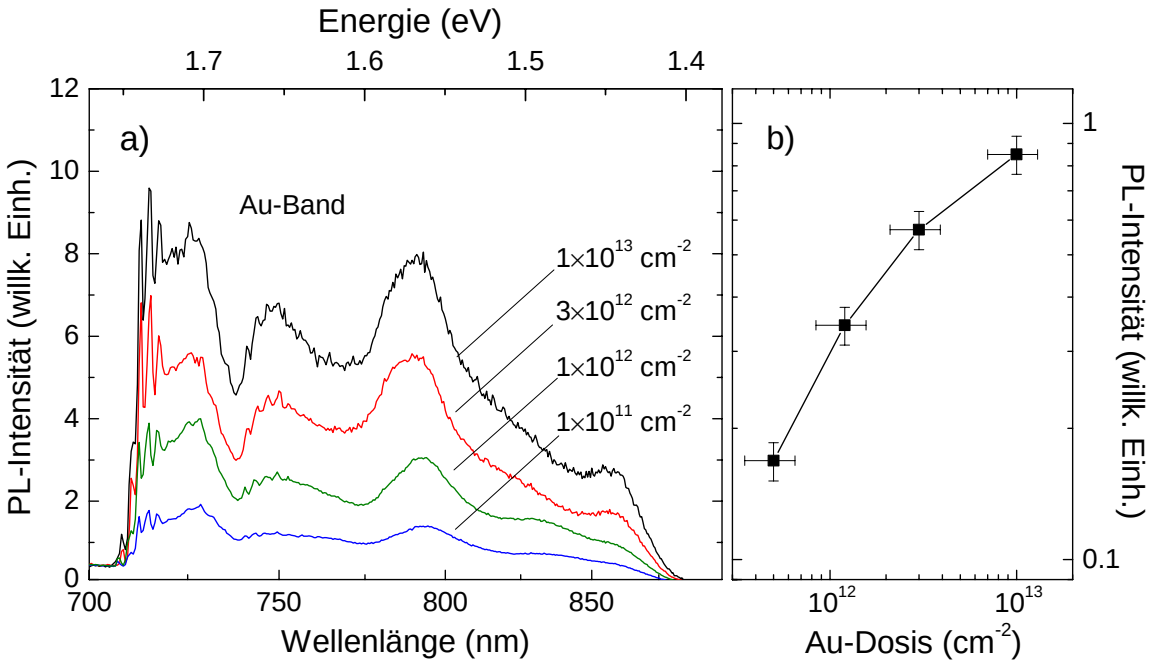


Abb. 4.18: a) PL-Spektren von GaN, aufgenommen nach der Implantation mit 1×10^{11} cm^{-2}, 1×10^{12} cm^{-2}, 3×10^{12} cm^{-2}, 1×10^{13} cm^{-2} Au-Ionen bei 60 keV. b) PL-Intensität der Au-Bande in Abhängigkeit von der Au-Dosis.

Die einsetzende Sättigung der PL-Intensität ist ab einer Au-Dosis von 3×10^{12} cm^{-2} beobachtbar. Dadurch erklärt sich auch der etwas größere Wert der an die Au-Bande angepassten Halbwertszeit im Vergleich zu Hg. Bei höheren Au-Konzentrationen fällt der Intensitätsanstieg mit steigender Au-Dosis geringer aus und es ergibt sich bei Anpassen einer Exponentialfunktion an die Messwerte eine größere Halbwertszeit. Da die ermittelte Halbwertszeit aber nur gering vom Wert des Isotops ^{197}Hg abweicht und das Sättigungsverhalten bis zu einer Au-Dosis von 3×10^{12} cm^{-2} nur schwach ausgeprägt ist, kann dennoch davon ausgegangen werden, dass jeweils nur ein Hg- bzw. Au-Atom in den Rekombinationszentren beteiligt ist.

Um qualitative Aussagen über die Lage der an der Rekombination beteiligten Zustände treffen zu können, wurden PL-Messungen an einer Au-dotierten (60 keV, 3×10^{12} cm^{-2}) GaN-Probe bei verschiedenen Messtemperaturen durchgeführt. Die zwischen 4.4 K und 295 K

gemessenen PL-Spektren sind in Abb. 4.19a gezeigt. Mit steigender Temperatur verlieren die scharfen Übergänge schneller an Intensität als die breiten Banden bei 750 nm und 780 nm. Die auf dem 750 nm-Band zunächst vorhandenen TO^{L}-Phononenrepliken thermalisieren gleichzeitig mit den zugehörigen „Mutterlinien", wodurch deren phononische Natur bestätigt wird.

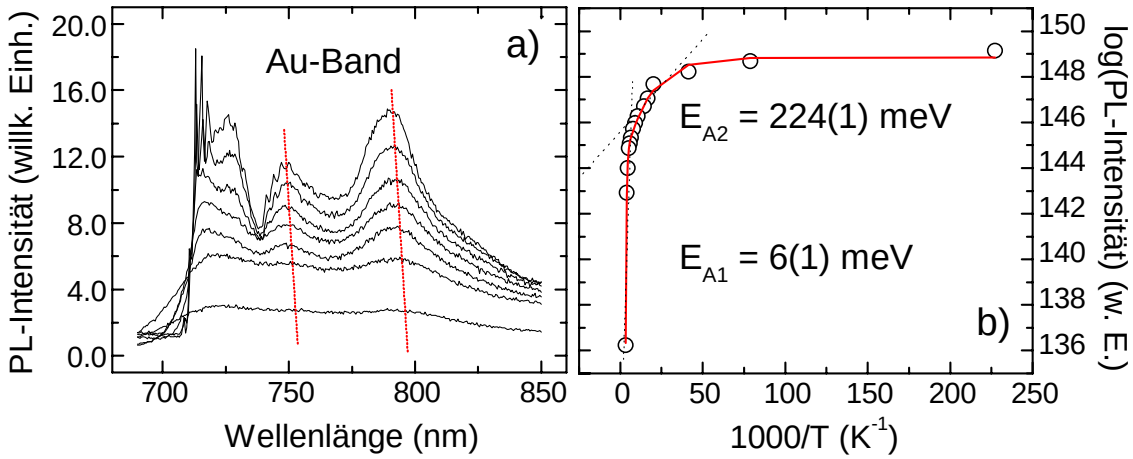


Abb. 4.19: a) PL-Spektren von Ag-dotiertem GaN (60 keV, 3 × 10^{12} cm^{-2}) aufgenommen bei 4.4 K, 24 K, 60 K, 94 K, 110 K, 220 K und 295 K (von oben nach unten). b) PL-Intensität der Au-Bande in Abhängigkeit der Messtemperatur. Die durchgezogene Line entspricht einer Anpassung nach Gl. (4.3).

Die breiten Banden können auch noch bei 295 K identifiziert werden. Darüber hinaus zeigen sie bei steigender Messtemperatur eine Verschiebung hin zu kleineren Energien (Abb. 4.19a). Dies zeigt, dass die Lage des zugehörigen Zustandes an die Lage der Bandkanten gekoppelt ist, ein Verhalten, dass üblicherweise für flache Störstellen beobachtet wird. Da die Energieverschiebung kleiner als die Änderung der Bandlücke im gleichen Temperaturintervall ist (vgl. z. B. [Wei99]), kann es sich nur um eine schwache Kopplung des Niveaus an die Bandkanten handeln. Im Gegensatz dazu zeigt die Energie der mit der Au_{ZPL}-Linie gekoppelten Übergänge keine Abhängigkeit von der Messtemperatur.

In Abb. 4.19b ist die integrale PL-Intensität der Au-Bande logarithmisch über der inversen Temperatur aufgetragen. Die durchgezogene Linie wurde durch Anpassen von Gl. (4.3) anhand zwei verschiedener Rekombinationskanäle A_1 und A_2 an die Messwerte bestimmt. Das Löschen der Au-Lumineszenzbande erfolgt in zwei Schritten. Der erste zeichnet sich durch eine Aktivierungsenergie von 6(1) meV aus, während bei 224(1) meV ein weiterer nichtstrahlender Rekombinationskanal thermisch aktiviert wird.

4.2.3 Zusammenfassung

Über Hg-dotiertes GaN existieren nur wenige Veröffentlichungen. Nach Hg-Implantation wird eine breite PL-Bande bei 2.43 eV und 1.7 eV beobachtet, während in Hg-dotiertem GaN von einer Bande bei 2.9 eV berichtet wird. Durch die vorliegenden Daten kann nur die von Pankove *et al.* [Pan76] vorgenommene Zuordnung des Hg-Bandes zu der 2.43 eV-

Bande bestätigt werden. Die bei 1.7 eV beobachtete Bande hingegen ist definitiv nicht durch Hg verursacht. Ejder *et al.* [Ejd74] zeigen, dass die zu der Cd- bzw. Hg-Lumineszenzbande führenden Rekombinationsmechanismen grundlegend verschieden sein müssen, obwohl beide Banden eine ähnliche Lage und Struktur besitzen [Ejd74].

Das Dotieren mit Au führt in GaN zur Bildung eines effizienten Rekombinationszentrums mit einer Lumineszenzbande bei 1.6 eV. Dieser Wert stimmt grob mit Beobachtungen von Pankove *et al.* [Pan76] überein, die nach Au-Implantation von Lumineszenz bei 1.7 eV berichten, jedoch weder das Spektrum noch andere spektrale Details veröffentlicht haben. Durch die gezeigten Messungen konnte die Struktur der Au-Bande erstmals aufgelöst und chemisch eindeutig identifiziert werden. Sie besteht aus bis zu sechs äquidistanten Übergängen (ΔE = 6(1) meV) beginnend bei der Nullphononenlinie (1.751 eV), die zusätzlich von zwei TO^L-Phononenrepliken begleitet werden. Durch Variation der Messtemperatur konnten zwei verschiedene Aktivierungsenergien (6 meV und 224 meV) ermittelt werden, die auf die Beteiligung eines sehr flachen und eines tiefen Niveaus bei der Rekombination schließen lassen. Die Beteiligung eines flachen Niveaus zeigt sich auch durch die an die Bandkanten gekoppelte Übergangsenergie des A_2-Übergangs.

Ein Intensitätsanstieg der „gelben Lumineszenz“ konnte nach Au-Implantation nicht bestätigt werden [Pan76]. Eine Beteiligung von Au an diesem Defekt kann daher ausgeschlossen werden.

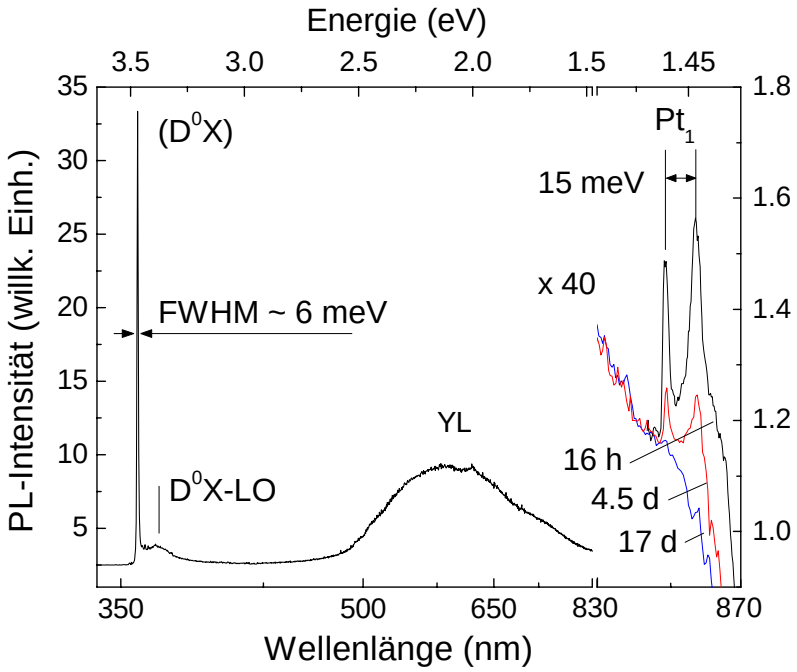
4.3 ^{191}Pt-dotiertes GaN

4.3.1 Identifikation der Pt-Defektzustände

Platin stellt neben Au und Ag ein weiteres d^{10}-Übergangsmetall dar, welches sowohl in Halbleitern als auch in organischen Verbindungen zur Bildung von Lumineszenzbanden führt ([Arm86], [Mae85]). In GaN wurden bisher keine Lumineszenzlinien mit Pt in Verbindung gebracht. Mit dem Isotop ^{191}Pt steht an der ISOLDE ein Isotop zur Verfügung (s. Anhang unter ^{191}Au), durch das die optische Aktivierung von Pt in GaN untersucht werden kann und gleichzeitig über den radioaktiven Zerfall eine eindeutige chemische Zuordnung der beobachteten Linien möglich wird.

Zu diesem Zweck wurde eine GaN-Probe mit ^{191}Au implantiert (3×10^{12} cm^{-2}, 60 keV) und 15 h nach der Implantation bei 1300 K unter N_2 Atmosphäre für 1200 s getempert. ^{191}Au zerfällt mit einer Halbwertszeit von 3 h zu ^{191}Pt, wodurch die Au-Konzentration nach 16 h vernachlässigt werden kann. Durch das 15 h nach Implantation stattfindende Tempern wird gewährleistet, dass ^{191}Pt auf den für Pt typischen Gitterplatz eingebaut wird und nicht auf den von Au vorgegebenen Gitterplatz. Während der Implantation blieb ein kleiner Teil der Probe abgedeckt, um einen Referenzpunkt beizubehalten. Das Isotop ^{191}Pt zerfällt mit einer Halbwertszeit von 2.9 d in ^{191}Ir, wobei die Elementumwandlung über einen Zeitraum von 27 d durch PL-Messungen verfolgt wurde.

Die aufgenommenen PL-Spektren sind in Abb. 4.20 (PMT) bzw. Abb. 4.21 (Ge-Detektor) gezeigt. Aufgrund der spektralen Empfindlichkeitsbereiche des Photovervielfachers (PMT: 300 nm - 870 nm) und des Ge-Detektors (900 nm-1700 nm) mussten für ein vollständiges PL-Spektrum zwei verschiedene Detektoren verwendet werden. Die mit dem PMT aufgenommenen PL-Spektren sind auf die PL-Intensität der „gelben Lumineszenz“ bei 2.2 eV normiert, während die mit dem Ge-Detektor aufgenommenen PL-Spektren auf die PL-Intensität bei 1.3 eV normiert wurden.



<u>Abb. 4.20:</u> PL-Spektren (PMT) von mit ^{191}Pt implantiertem GaN (60 keV, 3 × 10^{12} cm^{-2}) aufgenommen 16 h, 4.5 d und 17 d nach der Implantation und dem Tempern bei 1300 K. Der Ausschnitt zwischen 830 nm und 870 nm ist 40-fach vergrößert dargestellt. Alle PL-Spektren wurden bei 4 K aufgenommen und sind auf die PL-Intensität bei 2.2 eV normiert.

In dem 16 h nach der Implantation aufgenommenen PL-Spektrum (Abb. 4.20) ist der bekannte (D^0X)-Übergang und dessen Phononenreplik (D^0X)-LO erkennbar (vgl. Kap 2), Die PL-Intensität der (D^0X)-Linie ist um das 30-fache schwächer als in der als Referenz dienenden nicht implantierten Probenhälfte. Obwohl die schwache Exzitonenintensität auf ein schlecht ausgeheiltes GaN-Gitter schließen lässt, deutet die geringe Halbwertsbreite der (D^0X)-Linie mit 6 meV dennoch auf eine prinzipiell gute Kristallqualität hin. Zwei neue PL-Übergänge sind bei 1.461(3) eV (Pt_1) und 1.446(3) eV erkennbar. Aufgrund der stark abfallenden PMT-Empfindlichkeit sind bei kleineren Energiewerten keine weiteren Übergänge messbar. Innerhalb von 17 d nimmt die Intensität beider Übergänge ab und fällt letztlich unter die Nachweisgrenze. In dem mit einem Ge-Detektor aufgenommenen PL-Spektren (Abb. 4.21) ist 16 h nach dem Tempern ein im nahen Infrarot liegender PL-Übergang bei 1.273(1) meV (Pt_2) nachweisbar, der von sechs weiteren Übergängen im Abstand von jeweils 15 meV begleitet wird. Analog zu dem in Abb. 4.20 gezeigten Verhalten nimmt die PL-Intensität aller

Übergänge mit der Zeit kontinuierlich ab und ist nach 27 d schließlich nicht mehr nachweisbar. In Abb. 4.21 ist zum Vergleich das PL-Spektrum des nicht implantierten Probenteils (Referenz) eingezeichnet. Innerhalb des Messzeitraumes von 27 d konnte kein Anwachsen einer neuen PL-Linie im gesamten spektralen Bereich von 0.9 eV bis 3.5 eV beobachtet werden.

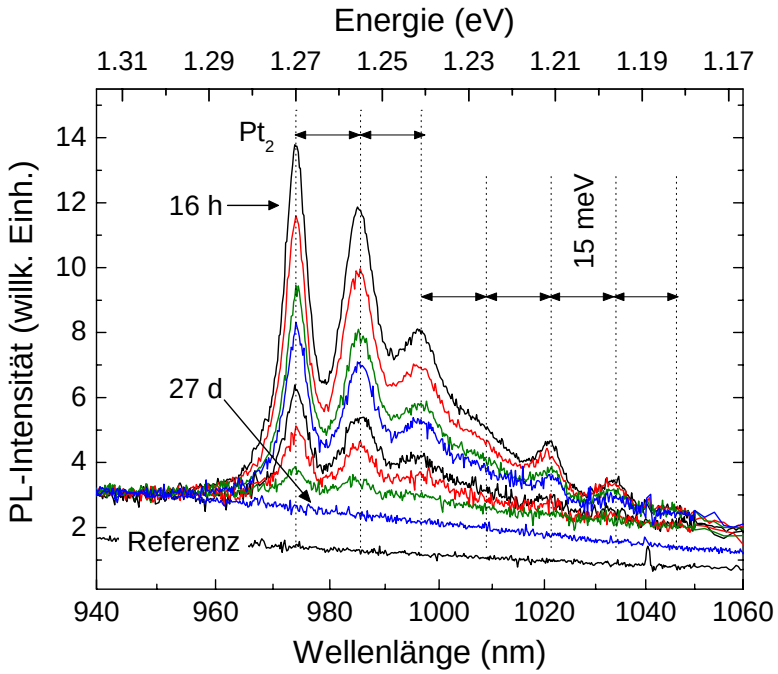


Abb. 4.21: PL-Spektren (Ge-Detektor) von mit ^{191}Pt implantiertem GaN (3×10^{12} cm^{-2}, 60 keV), aufgenommen bei 4 K innerhalb von 27 d nach der Implantation und dem Tempern bei 1300 K. Alle PL-Spektren sind auf die PL-Intensität bei 1.3 eV normiert. Mit Referenz ist das PL-Spektrum des nicht implantierten Probenteils gekennzeichnet.

In Abb. 4.22 ist die PL-Intensität der Pt_1- und Pt_2-Banden über der Zeit nach dem Implantieren aufgetragen. Die Messwerte wurden durch Gl. (4.7) angepasst (durchgezogene Linien in Abb. 4.22).

$$I^{Pt}(t) = I_0 + I_0^{Pt} e^{-(\ln 2)t/t_{1/2}} \tag{4.7}$$

Die Au-Konzentration ist 16 h nach der Implantation vernachlässigbar und somit in Gl. (4.7) nicht mehr berücksichtigt. Das Anpassen von Gl. (4.7) an die PL-Intensität der Pt_1-Bande ergibt eine Zeitkonstante von $t_{½} = (2.6 \pm 0.6)$ d. Die PL-Intensität der Pt_2-Bande liefert einen Wert von $t_{½} = (3.1 \pm 0.3)$ d. In beiden Fällen zeigt sich innerhalb des Fehlers eine Übereinstimmung mit der Halbwertszeit des Isotops ^{191}Pt (2.9 d, [Shi96]). Ein Vergleich mit dem Zerfallsschema von ^{191}Au beweist somit eindeutig, dass die jeweils bei Pt_1 und Pt_2 beginnenden PL-Banden durch Pt-Zustände verursacht sein müssen, da die Au-Konzentration im gemessenen Zeitbereich vernachlässigt werden kann und ^{191}Ir zu einer Zunahme der gemessenen PL-Intensität führen müsste. Da die neuen Pt_1- und Pt_2-Übergänge im Referenzteil der Probe nicht beobachtbar sind, können Temperdefekte als Ursache der Pt-Banden aus-

geschlossen werden. Da das Zeitverhalten der Pt-Banden exakt durch die Halbwertszeit des Isotops ^{191}Pt beschrieben werden kann, muss genau ein Pt-Atom am Rekombinationsmechanismus beteiligt sein.

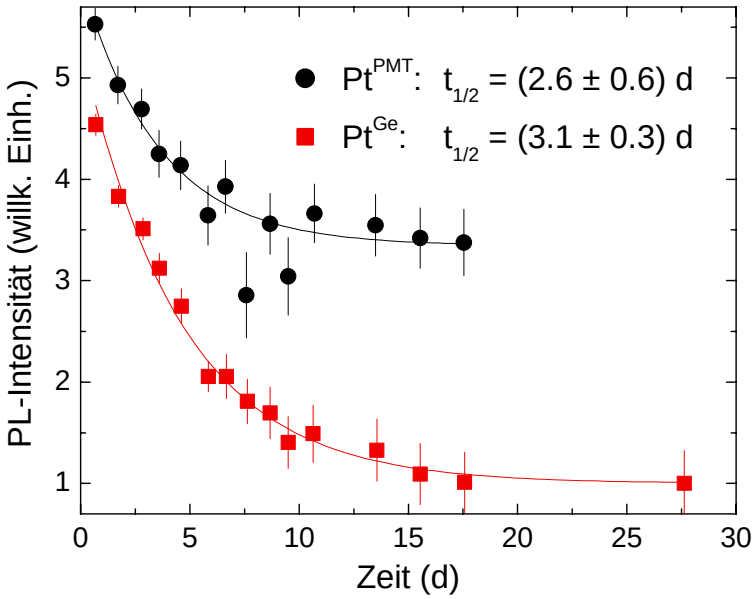


Abb. 4.22: Normierte integrale PL-Intensitäten der Pt_1- und Pt_2-Banden in GaN in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Tempern. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Anpassungen von Gl. (4.7) an die Messwerte.

Die Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Übergängen erlauben keine eindeutige Zuordnung zu bestimmten Phononen. Die Energiedifferenz zwischen den Pt_1- und Pt_2-Linien beträgt 188(4) meV. Dieser Wert kann innerhalb des Fehlers durch die Anregung von zwei LO-Phononen (92 meV) erklärt werden. Das Fehlen der entsprechenden ersten LO-Phononenreplik bei 1.369 eV kann aber nicht alleine durch die in diesem Bereich wenig sensitiven Detektoren erklärt werden. Die energetisch äquidistanten Linien können innerhalb des Fehlers auch als „E_2-Mode“ Phononen (17 meV) gedeutet werden [Edg99].

Die durchgeführten Experimente zeigen, dass ^{191}Ir zu keinem optisch aktiven Zustand in der Bandlücke führt. An Si durchgeführte Berechnungen von Watkins [Wat83], die auch für III-V Halbleiter Gültigkeit besitzen, zeigen, dass substitutionell eingebaute Übergangsmetalle im Gegensatz zu interstitiell sitzenden Übergangsmetallen nur dann zu Zuständen in der Bandlücke führen, wenn durch das Übergangsmetall leerstellenartige Orbitale erzeugt werden können. Die Elektronenkonfigurationen von Au, Ag und Pt lassen die Bildung derartiger Orbitale zu (Ag^0: $4d^{10} + V^-$, Au^0 bzw. Pt^-: $5d^{10} + V^-$). Dagegen unterscheidet sich Ir ([Xe]$4f^{14}5d^76s^2$) deutlich bezüglich seiner Elektronenkonfiguration von Pt ([Xe]$4f^{14}5d^96s$). Um eine analoge leerstellenartige Formation zu bilden, müsste die *d*-Schale mit drei Elektronen gefüllt werden. Eine solche Konfiguration ist energetisch jedoch ungünstig und wird nur mit geringer Wahrscheinlichkeit gebildet. Vergleicht man die kovalenten Radien von Pt (130 pm), N (70 pm) und Ga (125 pm), so erscheint der Einbau von Pt auf einem Ga-Platz

am wahrscheinlichsten [Huh95]. Unter dieser Voraussetzung wird auch Ir substitionell auf einem Ga-Platz eingebaut, da der beim Zerfall von ^{191}Pt zu ^{191}Ir an das Ir-Atom abgegebene Rückstoss mit 2.8 eV nicht für einen Platzwechsel ausreicht. Das Ausbleiben einer durch Ir verursachten Lumineszenzbande kann aufgrund der fehlenden leerstellenartigen Defektformation erklärt werden.

Da tiefe Rekombinationszentren in der Bandmitte gemäss der Shockley-Read-Hall Relation sehr effektive Rekombinationskanäle sind [Pan71], kann die einleitend geschilderte geringe Intensität der (D^0X)-Linie auch durch die Pt- bzw. Ir-Zustände begründet sein. Diese in der Bandmitte liegenden Rekombinationskanäle können in Konkurrenz zur Exzitonenbildung treten und verschieben das Fliessgleichgewicht augrund ihrer höheren Übergangswahrscheinlichkeiten deutlich zugunsten der Pt-Lumineszenz oder nichtstrahlender Rekombination über Ir-Zustände.

4.4 ^{71}As-dotiertes GaN

4.4.1 Identifikation der As- und Ge-Defektzustände

Neben der Identifikation von Defektzuständen bietet die Verwendung von radioaktiven Isotopen die Möglichkeit, Anti-site Defekte gezielt zu erzeugen. Anti-site Defekte stellen sowohl für die Überprüfung theoretischer Modelle, wie auch bei der Interpretation der elektrischen und optischen Eigenschaften eine wichtige Klasse intrinsischer Defekte dar. In GaN erhält man einen Anti-site Defekt, indem man ein N Atom durch ein Ga Atom ersetzt (Ga_N) oder ein Ga Atom durch N (N_{Ga}). Der Index bezeichnet hierbei den Gitterplatz. Normalerweise werden Anti-site Defekte durch Bestrahlung oder durch Abweichungen von der Stöchiometrie während des Kristallwachstums erzeugt. Durch die Verwendung des Isotops ^{71}As kann ein Ga_N-Anti-site definiert erzeugt werden. Das Isotop ^{71}As ist ein zu N isoelektronisches Atom und sollte nach der Implantation auf einem N-Platz eingebaut werden. Das Isotop ^{71}As wandelt sich über das Tochterisotop ^{71}Ge in das stabile Element ^{71}Ga um (s. Anhang). Findet während der gesamten Zerfallskette kein Platzwechsel statt, so befindet sich auch Ga auf einem N-Gitterplatz und bildet den gesuchten Anti-site Defekt Ga_N. Gleichzeitig bietet das Isotop ^{71}As die Möglichkeit, die durch As und Ge erzeugten Defekte zu untersuchen.

Am on-line Massenseparator ISOLDE wurde eine GaN-Probe mit dem Isotop ^{71}As implantiert (60 keV, 3×10^{12} cm^{-2}) und bei 1270 K unter N_2-Atmosphäre für 600 s ausgeheilt. Aus den Zerfallsgesetzen lässt sich für ^{71}As ($t_{½}$ = 64.28 h) bzw. ^{71}Ge ($t_{½}$ = 11.43 d) eine kontinuierliches Abnehmen der As-Konzentration berechnen, während die Ge-Konzentration zunächst innerhalb der ersten 7 Tage ansteigt um dann wieder abzufallen. Für Ga ergibt sich ein stetiger Konzentrationsanstieg bis alle ^{71}As-Atome zerfallen sind. Die Werte in Klammern entsprechen den Halbwertszeiten der jeweiligen Isotope. Die Elementumwandlung von ^{71}As über ^{71}Ge zu ^{71}Ga wurde durch PL-Messungen über einen Zeitraum von 56 Tagen verfolgt. Eine Auswahl der insgesamt 22 gemessenen PL-Spektren ist in Abb. 4.23 dargestellt. Um eine

anschaulichere Darstellung zu ermöglichen, sind zwischen 360 nm und 375 nm (Ge) nur drei Spektren eingezeichnet. Die PL-Spektren sind auf die PL-Intensität bei 1.59 eV normiert. Allen PL-Spektren gemeinsam ist das Auftreten einer intensiven exzitonischen (D^0X)-Linie bei 3.471 eV sowie die „gelbe Lumineszenzbande“ (YL) bei 2.2 eV. Das 12 Stunden nach der Implantation aufgenommene PL-Spektrum zeigt ein neues, breites PL-Band bei 2.58 eV. Dieses Band wird im nicht implantierten Probenbereich nicht beobachtet und zeichnet sich durch eine schwach aufgelöste Unterstruktur an der hochenergetischen Seite aus. Diese beginnt mit einer Nullphononenlinie (As_{ZPL}) bei 2.945 eV gefolgt von einer Serie kleinerer Linien im Abstand von jeweils 92 meV (LO-Phonon). Die dem 2.58 eV-Band überlagerte Oszillation wird durch Vielstrahlinterferenz zwischen der GaN-Oberfläche und dem Saphirsubstrat hervorgerufen. Bei 3.398 eV ist ein weiterer, mit Ge bezeichneter Übergang zu erkennen, der von einer LO-Phononenreplik bei 3.306 eV begleitet wird.

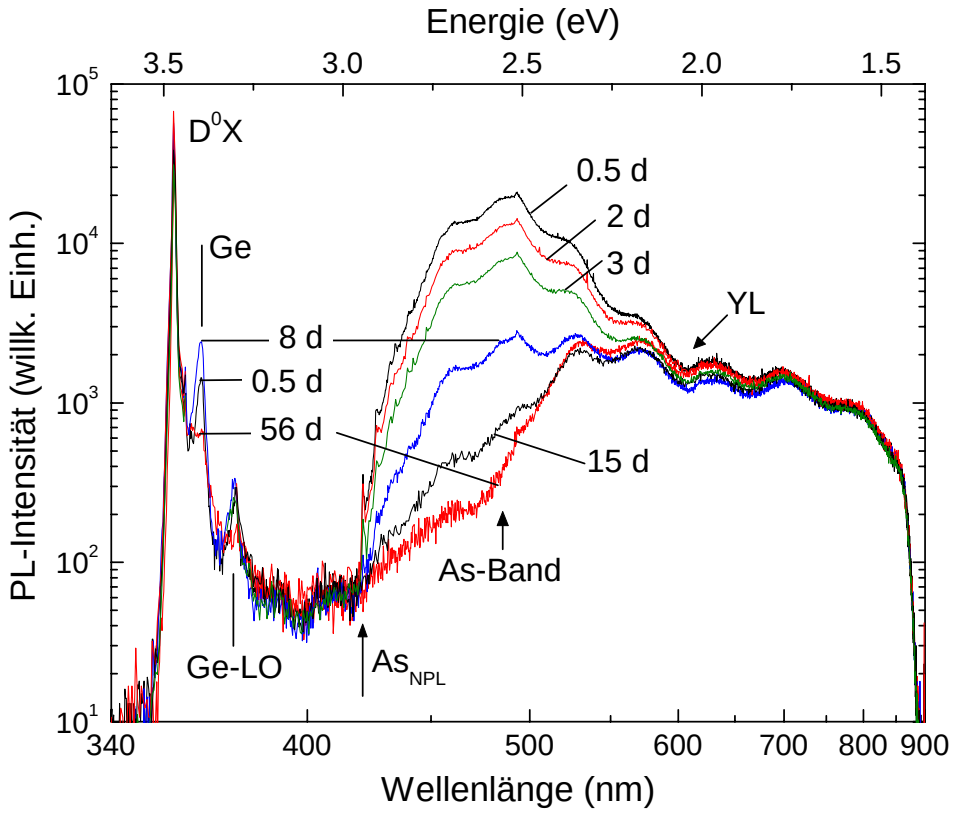


Abb. 4.23: PL-Spektren von mit ^{71}As implantiertem GaN (60 keV, 3×10^{12} cm^{-2}), aufgenommen bei 4 K innerhalb eines Zeitraumes von 56 d nach der Implantation und dem Tempern bei 1270 K. Alle Spektren sind auf die PL-Intensität bei 1.59 eV normiert.

Die Intensität des 2.58 eV Bandes nimmt kontinuierlich während des gesamten Messzeitraumes ab. Im Gegensatz dazu steigen die PL-Intensitäten der Ge und Ge-LO Übergänge innerhalb der ersten acht Tage an, um nach neun Tagen wieder abzunehmen. Nach 56 Tagen kann keine Lumineszenz bei 2.58 eV und eine nur noch schwach ausgeprägte Lumineszenz bei 3.398 eV nachgewiesen werden. Während des gesamten Messzeitraumes konnten keine weiteren systematischen Änderungen der PL-Signale, insbesondere das An-

wachsen neuer PL-Linien beobachtet werden. Zur Kontrolle wurden auch einige PL-Spektren mit einem Ge-Detektor im Bereich von 1.5 eV –0.9 eV aufgenommen, jedoch konnten auch in diesem Spektralbereich keine zusätzlichen PL-Linien identifiziert werden.

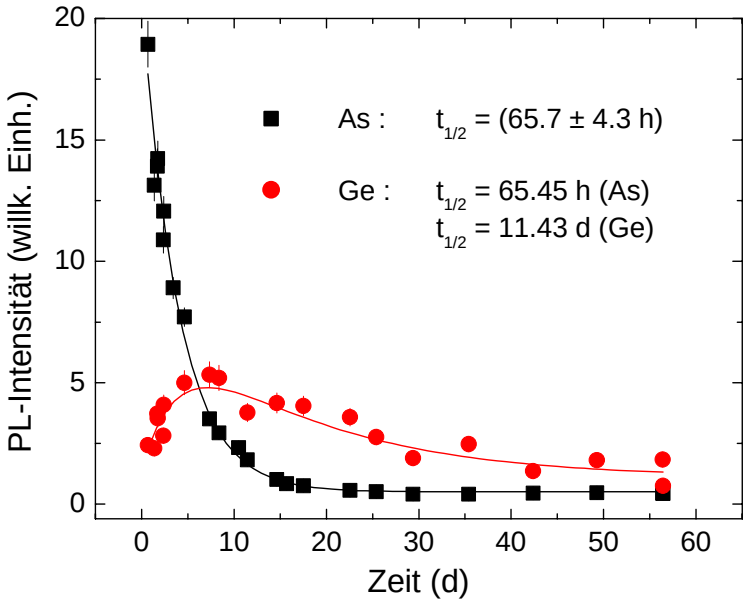


Abb. 4.24: Normierte PL-Intensität des As-Bandes (■) und der Ge-Linie (●) in Abhängigkeit von der Zeit nach der Implantation und dem Tempern. Die Messwerte wurden durch die Gln. (4.8)und (4.9) angepasst (durchgezogenen Linien).

Ein Vergleich mit dem Zerfallschema von ^{71}As zeigt, dass die 2.58 eV-Bande durch As hervorgerufen wird. Der PL-Übergang bei 3.398 eV und seine Phononenreplik können nur durch eine Beteiligung von Ge im zugehörigen Rekombinationszentrum erklärt werden. Die ansteigende Ga-Konzentration führt nicht zur Bildung neuer PL-Übergänge.

Um die in den Rekombinationszentren beteiligte Anzahl an As bzw. Ge Atomen zu ermitteln, wurden die normierten PL-Intensitäten durch die, die As- bzw. Ge-Konzentration beschreibenden Gl. (4.8) bzw. Gl. (4.9) angepasst.

$$I^{As}(t) = I_0 + I_0^{As} e^{-(\ln 2)t/t_{1/2}} \tag{4.8}$$

$$I^{Ge}(t) = I_0 + I_0^{As} \frac{t_{1/2}^{Ge}}{t_{1/2}^{As} - t_{1/2}^{Ge}} \left(e^{-(\ln 2)t/t_{1/2}^{As}} - e^{-(\ln 2)t/t_{1/2}^{Ge}} \right) + I_0^{Ge} e^{-(\ln 2)t/t_{1/2}^{Ge}} \tag{4.9}$$

In Abb. 4.24 sind die normierten PL-Intensitäten des As-Bandes (■) und der Ge-Übergänge (●) in Abhängigkeit von der Zeit nach der Implantation aufgetragen. Die durchgezogenen Linien entsprechen den an die Messwerte angepassten Gln. (4.8) und (4.9). Dabei ergibt sich für die PL-Intensität des As-Bandes eine Halbwertszeit von $t_{½} = (65.7 \pm 4.3)$ d in sehr guter Übereinstimmung mit der Halbwertszeit des Isotops ^{71}As. Das Anpassen von Gl. (4.9) an die PL-Intensität der Ge-Linien war nur möglich, indem für die Halbwertszeiten die Literaturwerte eingesetzt und festgehalten wurden. Die Streuung der Messwerte führt ansonsten bei fünf freien Parametern zu unbefriedigenden Ergebnissen. Insbesondere die bereits

bei der Implantation vorhandene Ge-Konzentration I_0^{Ge} geht empfindlich in die Anpassung ein. Wie in Abb. 4.24 gezeigt, lässt sich der zeitliche Verlauf der Ge-Linie sehr gut mit den Halbwertszeiten der Isotops ^{71}As und ^{71}Ge beschreiben. Da das As-Band kein Sättigungsverhalten zeigt (vgl. Abschnitt 4.4.2), kann daraus eindeutig geschlossen werden, dass in beiden Rekombinationszentren exakt ein As- bzw. Ge-Atom enthalten sein muss.

4.4.2 Eigenschaften der As-spezifischen Lumineszenz

Analog zu den in Kap. 4.1 und 4.2 beschriebenen Experimenten, wurde die Abhängigkeit der PL-Intensität des As-Bandes von der implantierten As-Dosis untersucht. Dazu wurden drei GaN-Proben mit As-Dosen von 1×10^{12} cm^{-2}, 3×10^{12} cm^{-2} und 1×10^{13} cm^{-2} und einer Implantationsenergie von 60 keV implantiert und anschließend bei 1270 K unter N_2-Atmosphäre getempert.

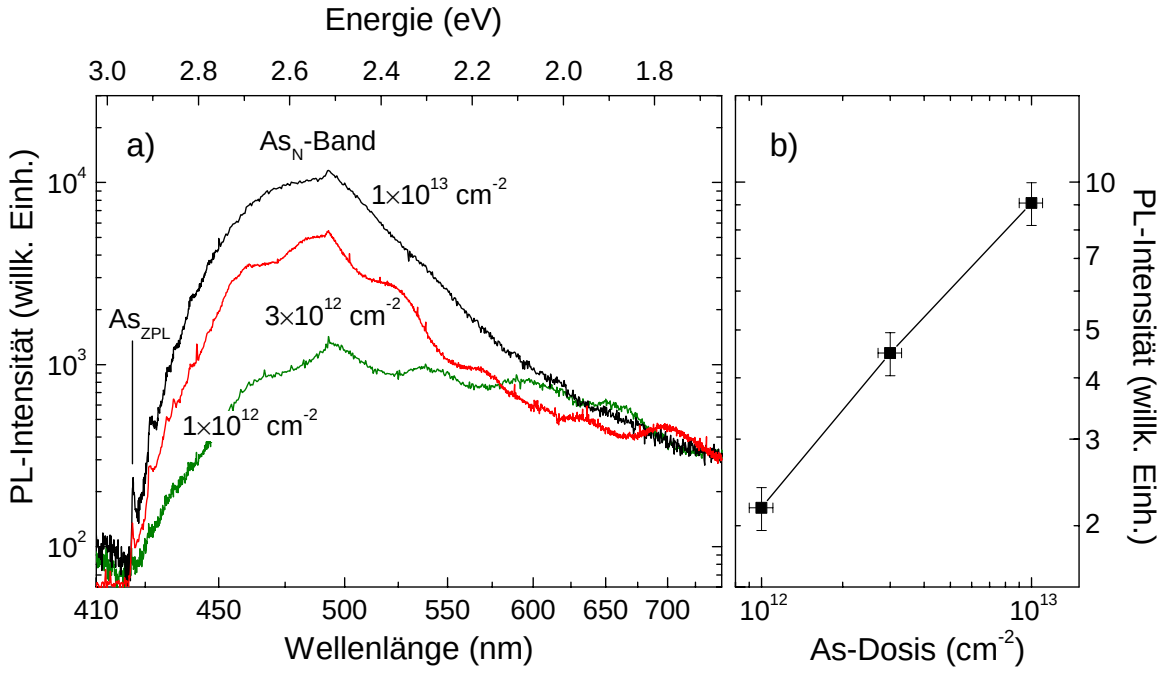


Abb. 4.25: a) PL-Spektren von GaN nach der Implantation von As mit 1×10^{12} cm^{-2}, 3×10^{12} cm^{-2} und 1×10^{13} cm^{-2} bei 60 keV. b) PL-Intensität des As-Bandes in Abhängigkeit von der implantierten As-Dosis.

In Abb. 4.25a ist der für As relevante Ausschnitt dargestellt. Man kann klar die mit steigender As-Konzentration zunehmende Intensität des As-Bandes erkennen. In dem PL-Spektrum der mit 1×10^{13} cm^{-2} As Ionen implantierten GaN-Probe ist eine sehr gut aufgelöste Nullphononenlinie As_{ZPL} bei 2.945 eV erkennbar, gefolgt von drei LO-Phononenrepliken. Die integrale PL-Intensität steigt linear mit der implantierten As-Dosis an, und es tritt keine Sättigung der PL-Intensität ein (Abb. 4.25b).

Die Leistungsabhängigkeit der As-Bande wurde nicht untersucht, da As einen isoelektronischen Defekt darstellt (siehe 4.4.3) und ein DAP-Verhalten nicht zu erwarten ist. Die thermische Aktivierungsenergie der As-Bande wurde von Li *et al.* [LiK98] zu 50 meV bestimmt. Dabei wird angenommen, dass diese Aktivierungsenergie der Energie entspricht, die nötig ist, um ein Elektron von dem an das As gebundene Exziton abzulösen (vgl. 4.4.3).

Die durch Ge hervorgerufenen Linien konnten nicht charakterisiert werden. Einerseits ist nach Abschluss der Messreihe mit radioaktivem Ge die Ge-Linie nicht mehr nachweisbar, andererseits konnte durch Implantation mit stabilem Ge der Ge-Übergang bei 3.398 eV nicht reproduziert werden. Wahrscheinlich werden bei der „direkten" Ge-Implantation Ge_{Ga}-Zustände erzeugt, da Ge üblicherweise als Donator (E_D~ 42meV) verwendet wird ([Bog97], [Par97], [Zha98], [Zho98], [Nak92]) und die Ge_N-Zustände können nicht auf direktem Weg gebildet werden.

4.4.3 Zusammenfassung

Der von ^{71}As in GaN besetzte Gitterplatz spielt bei der Interpretation der gezeigten Daten eine entscheidende Rolle. Da durch die PL-Spektroskopie der Gitterplatz eines Atoms nicht direkt bestimmt werden kann, ist man auf die mit anderen Methoden erzielten Ergebnisse angewiesen. Es wird daher auf einige Ergebnisse der folgenden Kapitel (Kap. 5 und Kap. 4.5) vorgegriffen, um eine verständlichere Argumentation zu ermöglichen.

Arsen: Durch die Verwendung des Isotops ^{71}As konnte As als Rekombinationszentrum der 2.58 eV-Bande klar identifiziert werden. Die Zuordnungen in [Pan76], [Met78] und [LiK98] werden dadurch bestätigt.

Offen ist bisher die Frage, ob das Band durch As_N - oder As_{Ga}-Atome hervorgerufen wird. Da sich die kovalenten Radien von As (1.21 Å) und N (0.70 Å) stark unterscheiden, erscheint der Einbau eines As-Atoms auf einem Ga-Platz (125 Å) wahrscheinlicher [Huh95]. Der Einbau des As-Atoms auf einem Ga-Platz führt zu einer „elektronischen Fehlanpassung", da ein Gruppe V Element auf einem Gruppe III Platz eingebaut wird. Bei Defekten vom Anti-site-Typ erwartet man die Bildung tiefer Störstellen in der Bandlücke [Wal00], während isoelektronische Störstellen keine Zustände in der Bandlücke verursachen sollten.

Das „anormale Verhalten" von GaN im Vergleich zu den konventionellen III-V Halbleitern GaAs oder InP [Zun99] hinsichtlich der isoelektronischen Defekte As und P führte zu einer Vielzahl verschiedener Veröffentlichungen über P- oder As-Defekte in GaN, mit teils sehr widersprüchlichen Ergebnissen. Mattila *et al.* [Mat98] folgern aus LDA-Rechnungen (local density approximation), dass durch As_N dreifach entartete t_2-Orbitale entstehen, die zu Zuständen 0.75 eV oberhalb der Valenzbandoberkante führen. Sie deuten die in As- oder auch P-dotiertem [Jad98] GaN beobachtbaren PL-Banden durch isoelektronisch gebundene Exzitonen, wobei die Bindungsenergie der Exzitonen an die As-Atome mit 0.41 eV angegeben wird und die zugehörige Franck-Condon-Verschiebung (ΔE zwischen As_{ZPL} und max. Intensität des As-Bandes) mit 0.11 eV. Die Werte gelten für neutrale oder einfach geladene Störstelle $As_N^{(+,0)}$. Ferner postulieren sie, dass durch die Paarbildung zweier As-Atome die

Entartung der t_2-Orbitale aufgehoben wird und bis zu sechs zusätzliche optische Übergänge möglich werden [Mat99], die experimentell bisher aber nicht bestätigt wurden. Im Gegensatz dazu zeigen LDA-Rechnungen von Van de Walle *et al.* [Wal00], dass in *p*-Typ GaN ($E_F < 2.3$ eV) As auf einem Ga-Platz eingebaut wird und in *n*-Typ GaN ($E_F > 2.3$ eV) die Wahrscheinlichkeiten für den Einbau auf einen N- bzw. Ga-Platz gleich groß sind. Die 2.58 eV Bande erklären die Autoren durch As_{Ga}-Donatorzustände (sogenannte „negative U-Zentren", d. h. eine typischerweise bei großen Gitterrelaxationen auftretende Inversion in der Besetzungsreihenfolge der neutralen und ionisierten Elektronenzustände). Guido *et al.* [Gui98] widersprechen dieser These damit, dass die Elektronenzustände von As_{Ga} voll besetzt sind und somit keine strahlende Rekombination möglich ist. Sie schließen aus dem Vergleich ihrer Hall- (steigende Mobilität bei konstanter Ladungsträgerkonzentration) und PL-Daten (2.6 eV-Band, steigende DX-Emission auf Kosten der gelben Lumineszenz bei höherer As-Dosis), dass As in beiden Konfigurationen - As_N und As_{Ga} - vorkommt. Li *et al.* [LiK98] berichten dagegen von einer Kompensation der Ladungsträger in *n*-leitendem Material, was weder durch As_N oder As_{Ga} direkt erklärbar ist. Jenkins *et al.* [Jen89] berechnen für die neutrale As_N-Störstelle einen Zustand bei ~ 0.2 eV oberhalb des Valenzbandes während die As_{Ga}-Störstelle nicht berücksichtigt wurde.

Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, kann die gleiche As-Bande bei 2.58 eV auch in ^{72}Se-dotiertem GaN beobachtet werden. Daraus kann geschlossen werden, dass das beobachtete Band durch As_N hervorgerufen wird und nicht durch die von Van der Walle *et al.* vorgeschlagenen Donatorzustände. Auch die in dieser Arbeit durchgeführten Hallmessungen (Kap. 5) zeigen, dass durch ^{71}As keine Donatorzustände erzeugt werden. Die Messungen sprechen für die Beteiligung isoelektronisch gebundener Exzitonen ([Mat98], [LiK98]). Isoelektronische Störstellen können ein Elektron einfangen, ohne zusätzlich ein Loch zu erzeugen. Das eingefangene Elektron kann dann selbst ein Loch binden und so ein „gebundenes Exziton" erzeugen. Die dabei entstehenden Exzitonen sind an die Störstelle As_N gebunden und somit lokalisiert. Die Rekombinationseffizienz der lokalisierten Exzitonen ist dabei höher als für delokalisierte Exzitonen [Jen89].

Aus der hier erstmals beobachteten Nullphononenlinie (2.945 eV) lässt sich gemäss Gl. (4.10) die Bindungsenergie des Exzitons zu 0.557 eV berechnen [Tan98].

$$E_B = E_{Gap} - E_{ZPL} \tag{4.10}$$

Im Gegensatz zu der guten Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Werte in P-dotiertem GaN, weicht hier der Wert um 0.147 eV ab. Die für die Franck-Condon-Verschiebung berechneten Werte (0.11 eV) fallen analog zu P-dotiertem GaN [Jad98] deutlich zu klein aus (0.365 eV). Da exakt ein As-Atom im Rekombinationszentrum beteiligt ist, können die von Mattila *et al.* vorhergesagten (As-As)-Paar-Linien nicht beobachtet werden [Mat99].

Germanium: Geht man davon aus, dass der während des As_N-Zerfalls an das Ge-Atom übertragene Rückstoss von ca. 30 eV nicht zu einem Platzwechsel des Ge-Atoms führt, so wird die bei 3.398 eV liegende Ge-Linie durch ein auf einem N-Platz eingebautes Ge-Atom

verursacht. Diese Annahme wird auch durch die Tatsache, dass der gleiche Übergang in Ge-implantierten Proben nicht beobachtet wird und die in Kap. 5 vorgestellten Halldaten unterstützt. Berechnungen von Jenkins *et al.* [Jen89] zeigen, dass die *s*-Zustände des Ge_N-Akzeptors mit dem Valenzband zusammenfallen und dadurch optisch nicht aktiv sind, während die *p*-Zustände 0.4 eV oberhalb der Valenzbandkante im Band liegen und mit fünf Elektronen besetzt sind. Dadurch steht ein Loch für Rekombinationen zur Verfügung, und der Übergang kann prinzipell optisch beobachtet werden. Die hier gefundene PL-Linie bei 3.398 eV stimmt nur in etwa mit dem berechneten Wert (~ 3.1 eV) überein. Hierbei muss man aber eine gewisse Unsicherheit der theoretisch vorhergesagten Zustände im Bereich einiger zehntel eV berücksichtigen. Zu den von Boguslawski *et al.* [Bog97] berechneten Werten (Ge_N: $E_V + 1.35$ eV) zeigen die gemessenen Werte eine drastische Abweichung, so dass die Berechnungen von Jenkins *et al.* verlässlicher erscheinen. Die mit Ge_{Ga} verbundenen *s*- und *p*-Orbitale liegen im Leitungsband und bilden einen sogenannten „effective-mass“ Donator ([Jen89], [Bog97]). Diskrete Übergänge sind hierbei im Gegensatz zu den Beobachtungen nicht zu erwarten, was auch für den Einbau auf einen N-Platz spricht.

Gallium: Der Zustand des Anti-site Ga_N wird von Tansley *et al.* [Tan92] und Jenkins *et al.* [Jen89] übereinstimmend 0.7 eV oberhalb der Valenzbandkante angenommen. Dagegen glauben Neugebauer *et al.* [Neu94] dass der Ga_N-Anti-site nicht gebildet wird und Boguslawski *et al.* Bog95] berechnen den Zustand 1.4 eV oberhalb der Valenzbandkante.

In den gezeigten Messungen konnte kein Ansteigen einer neuen PL-Linie im gesamten Spektralbereich von 0.9 eV bis 3.5 eV beobachtet werden. Daraus kann geschlossen werden, dass der Ga_N-Anti-site nicht gebildet wird oder übereinstimmend mit Neugebauer *et al.* optisch inaktiv bleibt. Jedoch ist auch hier zu berücksichtigen, dass diese Interpretation der Messdaten voraussetzt, dass kein Platzwechsel während der gesamten Zerfallskette stattfindet und Ga auf einem N-Platz sitzt. Sonst wäre das Ausbleiben neuer Lumineszenzlinien trivial, da Ga in GaN ein Eigenatom darstellt, wodurch keine Zustände, außer der schon vorhandenen N-Leerstellen, erzeugt werden. Somit ist keines der bisher publizierten theoretischen Modelle in der Lage, alle beobachteten PL-Übergänge widerspruchsfrei zu erklären.

4.5 ^{72}Se-dotiertes GaN

4.5.1 Identifikation der Se_N-, As_N- und Ge-Zustände

Obwohl theoretische Berechnungen zeigen ([PaC97], [Bog97]), dass Se und Ge effizientere Donatoren in GaN bilden, als das oft verwendete Si, ist hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften nur wenig bekannt. Bis auf die frühen Arbeiten von Pankove *et al.,* die Se ein tiefes PL-Band bei 1.5 eV zuordnen [Pan76], konnten bisher keine neuen Übergänge nach Ge- oder Se-Implantation nachgewiesen werden ([NaM92], [Pan76]). So wird bei steigender Ge-Konzentration lediglich ein Anwachsen der „gelben Lumineszenz“ beobachtet [Che97] und im Zusammenhang mit Se wird von einer intensiveren DAP-Lumineszenz bei 3.278 eV berichtet

[YiW96]. Wie im Kapitel 4.4 gezeigt wurde, führt As zur Bildung einer PL-Bande bei 2.58 eV und Ge zu einer PL-Linie bei 3.398 eV. Über die von den Ge- und insbesondere As-Atomen in GaN eingenommenen Gitterplätze können anhand der in Kap. 4.4 gezeigten PL-Daten jedoch keine eindeutigen Aussagen getroffen werden. Der Gitterplatz von Se in GaN lässt sich mit größerer Sicherheit angeben, da der kovalente Radius von Se sich mit 107 pm nicht so stark von dem Radius von N (~ 70 pm) unterscheidet, wie der Radius von As (~ 121 pm) [Huh95]. Für den Einbau auf einen N-Platz sprechen auch die an Se-dotierten Proben durchgeführten elektrischen Messungen ([Che97], [YiW96]) und theoretische Überlegungen von Jenkins *et al.* [Jen89], die übereinstimmend Se als Donator zeigen.

Implantiert man GaN mit dem Isotop ^{72}Se, lassen sich sowohl die durch Se, As und Ge erzeugten Zustände untersuchen, als auch zusätzliche Informationen hinsichtlich des As-Gitterplatzes erhalten. Das Isotop ^{72}Se wandelt sich über die Zerfallsreihe ^{72}Se (8.4 d) $\rightarrow$ ^{72}As (26 h) $\rightarrow$ in stabiles ^{72}Ge um [Shi96], wobei der an das ^{72}As abgegebene Rückstoss (0.83 eV, s. Anhang) vernachlässigbar ist.

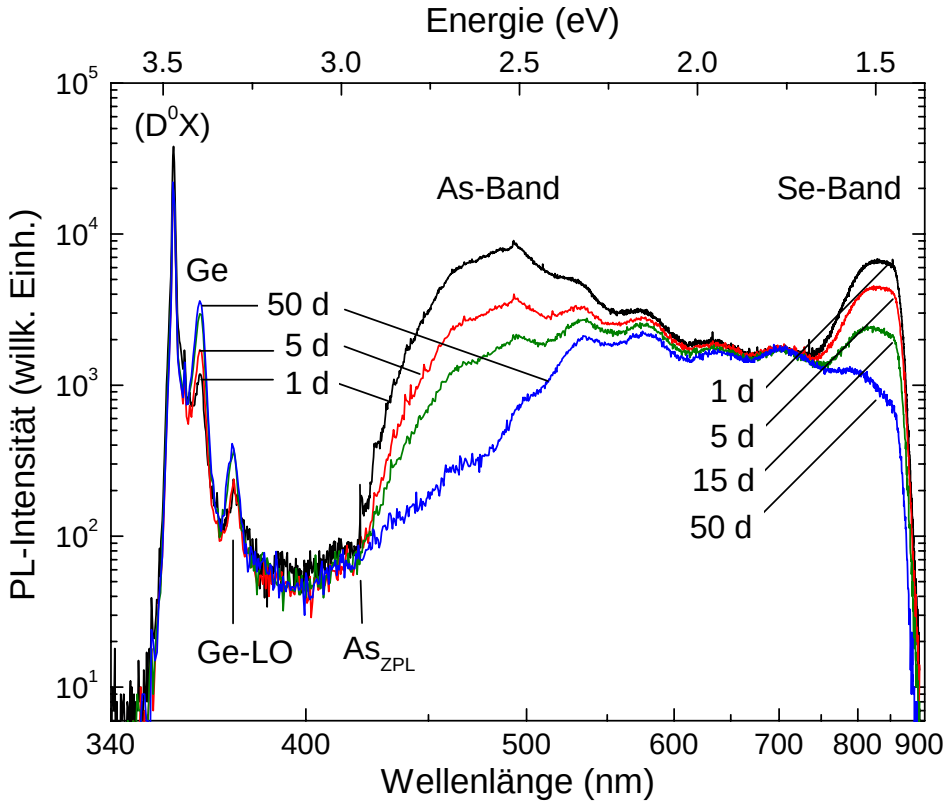


Abb. 4.26: PL-Spektren von GaN nach Implantation von ^{72}Se (60 keV, 3×10^{12} cm^{-2}) und Tempern bei 1270 K. Die Spektren sind auf die Intensität bei 1.83 eV normiert und wurden innerhalb von 1 d, 5 d, 15 d bzw. 50 d nach der Implantation aufgenommen.

In Abb. 4.26 sind vier PL-Spektren einer mit ^{72}Se implantierten (3×10^{12} cm^{-2}, 60 keV) und bei 1270 K getemperten GaN-Probe dargestellt. Die Spektren wurden innerhalb eines Zeitraumes von 50 Tagen nach der Implantation und dem Tempern aufgenommen und sind auf die PL-Intensität bei 1.83 eV normiert. In allen Spektren ist ein intensives, donatorgebundenes

Exziton (D^0X) erkennbar, woraus auf eine gute Probenqualität geschlossen werden kann. Das einen Tag nach Implantation aufgenommene PL-Spektrum zeigt eine neue PL-Bande bei 1.49 eV, sowie die bereits aus dem vorherigen Abschnitt bekannten As- (2.58 eV), Ge- (3.398 eV) und Ge-LO (3.306 eV) Übergänge. Innerhalb von 50 Tagen nimmt die PL-Intensität der 1.49 eV Bande und der As-Bande ab, während der Ge-Übergang und die zugehörige Phononenreplik kontinuierlich an Intensität gewinnen. Die in Kap. 4.4 festgelegten Zuordnungen des 2.58 eV Bandes zu As und des 3.398 eV Übergangs zu Ge werden dadurch nochmals bestätigt. Die Daten zeigen auch, dass Se mit dem 1.49 eV Band in Verbindung stehen muss. Da ^{72}As das Tochterisotop von ^{72}Se ist, erwartet man, dass die Intensität des As-Bandes zunächst zunimmt und erst nach Erreichen eines Maximus wieder abzufallen beginnt. Im vorliegenden Fall wurde direkt nach der Implantation eine sinkende PL-Intensität beobachtet. Daraus folgt, dass bereits während der Implantation ein Anteil des Isotops ^{72}As implantiert wurde. Dies erklärt sich dadurch, dass bei der Implantation die Isotope ^{72}Se und ^{72}As aufgrund ihrer fast gleichen Masse nicht separiert werden können und auch im Produktionstarget aufgrund des dort ebenso stattfindenden radioaktiven Zerfalls ^{72}As gebildet wird. Man kann anhand der Zerfallsgesetze zeigen, dass ab einem Verhältnis von ^{72}Se/^{72}As = 5:1 nur noch ein Abnehmen des As-Bandes beobachtbar ist.

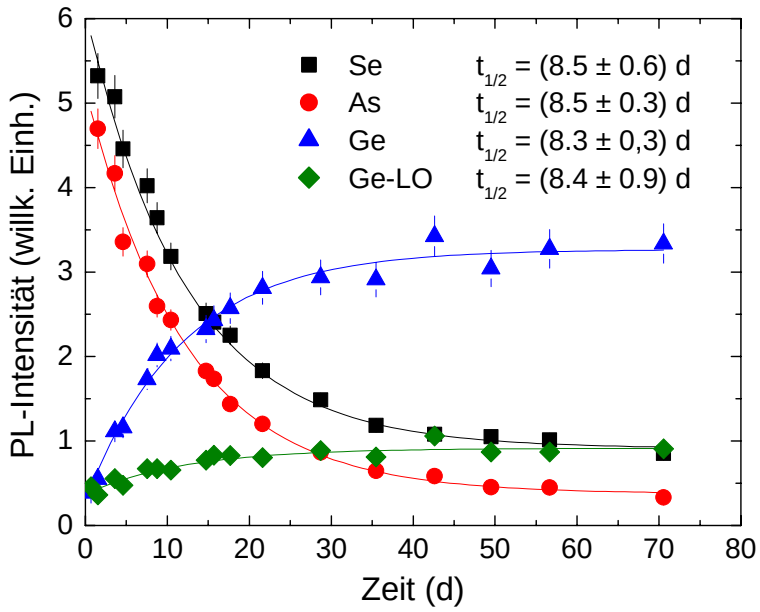


Abb. 4.27: Normierte PL-Intensität der Se- (■), As- (●), Ge- (▲) und Ge-LO-Übergänge (◆) in GaN in Abhängigkeit von der Zeit. Die durchgezogenen Linien entsprechen den mit Gl. (4.11) an die Daten angepassten Werten.

In Abb. 4.27 sind die normierten PL-Intensitäten der Ge-, Ge-LO, As- und Se-Übergänge über der Zeit nach der Implantation aufgetragen. Durch Anpassen der Gl. (4.11) an die Messwerte ergeben sich in allen Fällen perfekt mit der Halbwertszeit des Isotops ^{72}Se übereinstimmende Halbwertszeiten: $t_{1/2}^{Se} = (8.5 \pm 0.6)$ d, $t_{1/2}^{As} = (8.5 \pm 0.3)$ d, $t_{1/2}^{Ge} = (8.3 \pm 0.9)$ d und $t_{1/2}^{Ge-LO} = (8.4 \pm 0.9)$ d.

$$I(t) = I_0 + I^x e^{-(\ln 2)t/t_{1/2}^x} \tag{4.11}$$

Da die Halbwertszeit von ^{72}As (26 h) wesentlich kleiner als die Halbwertszeit von ^{72}Se (8.4 d) ist, kann die bei der Implantation zusätzlich implantierte ^{72}As-Konzentration nach zwei Tagen vernachlässigt werden. Darüber hinaus führt dies dazu, dass sich die As- und Ge-Konzentrationen praktisch mit der Halbwertszeit von ^{72}Se entwickeln. Es ist daher möglich, die Messwerte durch eine einfache Exponentialfunktion mit nur einer Halbwertszeit anzupassen, anstatt einen Ausdruck zu verwenden, der alle am Zerfall beteiligten Isotope berücksichtigt. Setzt man voraus, dass kein Sättigungsverhalten der beobachteten PL-Banden im betrachteten Dosis- und Anregungsleistungsbereich vorliegt, so zeigen die Messwerte eindeutig, dass Se zu einem PL-Band bei 1.49 eV führt, in dessen Rekombinationszentrum exakt ein Se-Atom beteiligt ist. Die Beteiligung von genau einem As- bzw. Ge-Atom an der As-Bande bzw. dem Ge-Übergang wird durch die gezeigten Daten erneut bestätigt.

4.5.2 Eigenschaften der Se-spezifischen Lumineszenz

In Abb. 4.28a sind die bei 4 K und verschiedenen Anregungsleistungen aufgenommenen PL-Spektren einer mit 60 keV und 3×10^{12} cm^{-2} implantierten GaN-Probe gezeigt. Die PL-Intensität nimmt mit sinkender Anregungsleistung ab und lässt sich unterhalb von 0.8 mW Anregungsleistung nicht mehr nachweisen. In Abb. 4.28b ist die integrale PL-Intensität des Se-Bandes über der Anregungsleistung aufgetragen. Die durchgezogene Linie ist eine Ausgleichsgerade an die Messwerte, die die lineare Abhängigkeit der PL-Intensität von der Anregungsleistung erkennen lässt. Ein Sättigungsverhalten des Se-Bandes tritt somit entsprechend der oben gemachten Annahme bei den verwendeten Anregungsleistungen nicht auf.

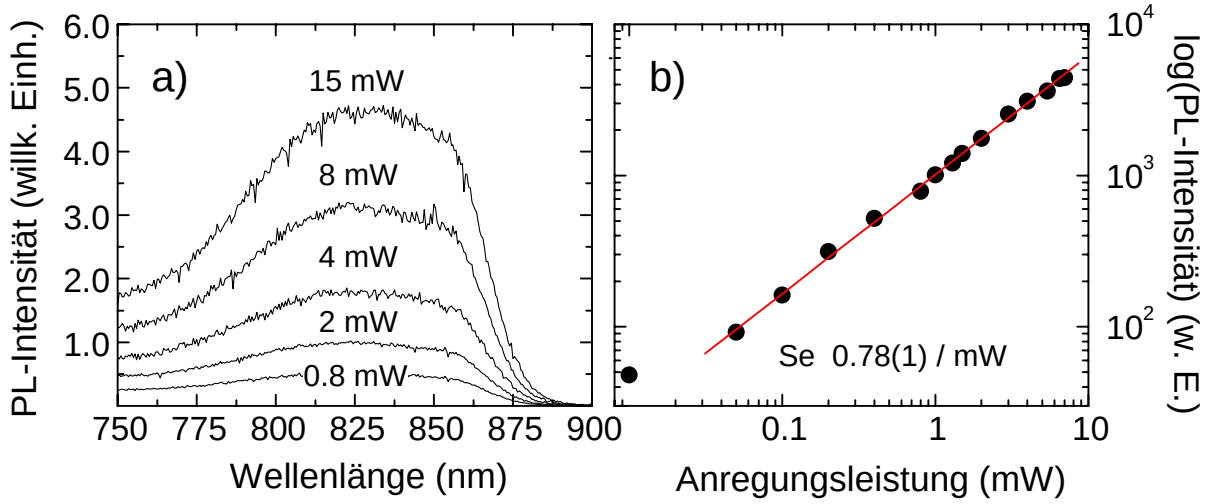


Abb. 4.28: a) PL-Spektren von GaN aufgenommen bei 4 K nach Se-Implantation (60 keV, 3×10^{12} cm^{-2}) bei 0.8 mW, 2 mW, 4 mW und 8 mW Anregungsleistung. b) Integrale PL-Intensität des Se-Bandes in Abhängigkeit von der Anregungsleistung. Die durchgezogene Linie stellt eine an die Messwerte angepasste Ausgleichsgerade (0.78(1) / mW) dar.

Um das Verhalten des Se-Bandes bei Variation der Implantationsdosis zu untersuchen, wurden drei GaN-Proben mit einer Energie von 60 keV und Se-Dosen von 1×10^{12} cm^{-2}, 3×10^{12} cm^{-2} bzw. 1×10^{13} cm^{-2} implantiert. Die nach dem Tempern bei 1270 K aufgenommenen PL-Spektren zeigt die Abb. 4.29a. Nach Implantation von 1×10^{12} cm^{-2} Se-Ionen ist das Se-Band nur schwach vom Untergrund unterscheidbar. Erst Implantationsdosen oberhalb von 3×10^{12} cm^{-2} führen zu einer klar ausgeprägten Se-Bande. Die in Abb. 4.29b über der Implantationsdosis aufgetragene integrale PL-Intensität des Se-Bandes nimmt nahezu linear mit der Implantationsdosis zu. Auch hier kann kein Sättigungsverhalten innerhalb des Messfehlers festgestellt werden.

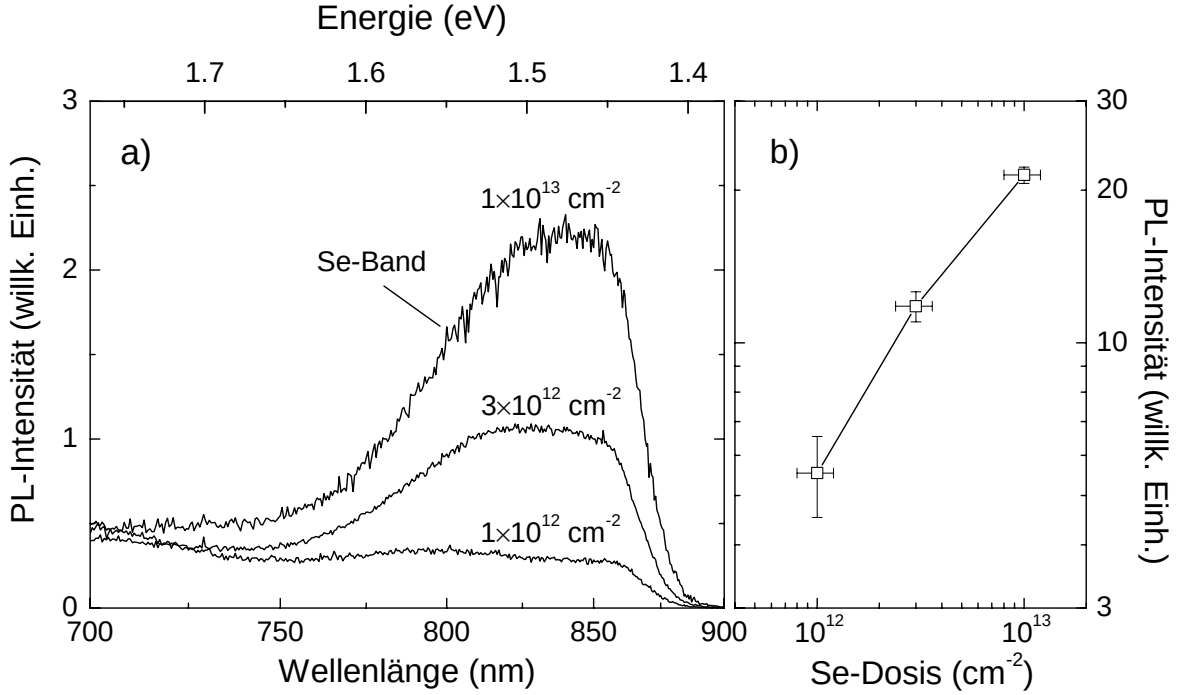


Abb. 4.29: a) PL-Spektren von GaN nach der Implantation von Se mit 1×10^{12} cm^{-2}, 3×10^{12} cm^{-2} und 1×10^{13} cm^{-2} und 60 keV. b) Integrale PL-Intensität des Se-Bandes in Abhängigkeit von der Se-Implantationsdosis.

4.5.3 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel vorgestellten Experimente zeigen zweifelsfrei, dass durch Se ein PL-Band bei 1.49 eV erzeugt wird, wodurch die chemische Zuordnung von Pankove *et al.* bestätigt werden kann [Pan76]. Eine Verbindung mit Tempereffekten kann dagegen ausgeschlossen werden. Darüber hinaus konnte im Gegensatz zu Yi *et al*. [YiW96] kein Einfluss der Se-Konzentration auf die bandkantennahe Lumineszenz beobachtet werden.

Berechnungen von Jenkins *et al*. [Jen89] zeigen, dass Se_N einen Donator in GaN bildet, dessen voll besetztes *s*-Band vollständig mit dem Valenzband zusammen fällt, während das mit sechs Elektronen voll besetzte *p*-Band dicht oberhalb der Valenzbandkante liegt. Ein überschüssiges Elektron wird dabei bereits durch nicht ionisierten Se-Störstellen im Leitungsband

platziert. Eine mögliche Erklärung der 1.49 eV Lumineszenz ist, dass während der Anregung freie Se-Zustände durch Ionisation der *p*- oder *s*-Orbitale nahe der Valenzbandkante erzeugt werden. Elektronen, die aus tiefen Störstellen in der Bandmitte in diese freien Plätze rekombinieren, führen dann zur Photonenemission mit einer Energie um 1.5 eV. Die Breite der Bande kann durch die Verteilung der tiefen Zustände in der Bandlücke gedeutet werden. Vergleicht man die Leistungsabhängigkeiten der Au-Bande mit der Se-Bande, so wird in beiden Fällen die gleiche Steigung ($\sim 76/\mathrm{mW}$) beobachtet. Dies kann ein Hinweis auf die Beteiligung der gleichen tiefen Störstellen in beiden Banden sein, da in Au-dotiertem GaN neben den diskreten Au-Linien auch breitere PL-Banden bei 1.55 eV beobachtet werden.

Für die Versetzung eines Atoms von seinem Gitterplatz sind ca. 25 eV erforderlich [Des77]. Beim Zerfall von ^{72}Se zu ^{72}As wird an das As Atom ein Rückstoss von 0.83 eV übertragen (s. Anhang), wodurch eine Versetzung von dem N-Gitterplatz ausgeschlossen werden kann. Die durch As hervorgerufene PL-Bande kann daher definitiv As_N zugeschrieben werden. Der Gitterplatz von Ge hingegen kann nicht mit Sicherheit angegeben werden, da die Rückstossenergie mit 140 eV beim Zerfall von ^{72}As zu ^{72}Ge bei weitem ausreicht, Ge von dem N-Platz zu versetzen.

Die As- und Ge-Banden wurden in Kap. 4.4.3 bereits ausführlich diskutiert. Es soll aber nochmals darauf hingewiesen werden, dass die Deutung der Messdaten unter der Annahme der Besetzung von N-Gitterplätzen durchgeführt wurde.

4.6 ^{77}Br-dotiertes GaN

4.6.1 Identifizierung der Br-Defektzustände

Die durch Br in GaN erzeugten Zustände sind bisher weitgehend unerforscht, obwohl Br Bestandteil einiger bei der Herstellung von GaN und GaN-Bauelementen verwendeter Chemikalien ist. Bromhaltige Chemikalien werden u. a. beim Plasmaätzen [Var96], nasschemischen Ätzen [Man94] oder als Precursor [Wel97] beim Wachstum von GaN verwendet. Dabei können Br-Verunreinigungen in GaN eingebracht werden, die die optischen und elektrischen Eigenschaften von GaN beeinflussen können. Darüber hinaus stellt das Isotop ^{77}Br eine an Halbleitern oft verwendete PAC-Sonde dar (s. Anhang).

Um den Einfluss von Br auf die optischen Eigenschaften von GaN zu untersuchen, wurde eine GaN-Probe mit dem Isotop ^{77}Br implantiert (60 keV, 3×10^{12} cm^{-2}), welches mit einer Halbwertszeit von 57 h zu stabilem ^{77}Se zerfällt (s. Anhang). Um den Gitterschaden auszuheilen, wurde die Probe 600 s bei 1270 K unter N_2-Atmosphäre getempert. Die Elementumwandlung von ^{77}Br zu ^{72}Se wurde über einen Zeitraum von 70 d durch PL-Messungen verfolgt.

In Abb. 4.30 ist eine Auswahl der nacheinander bei 4 K aufgenommenen PL-Spektren gezeigt. Die PL-Spektren wurden auf die Intensität bei 2.3 eV (YL) normiert, um Intensitätsschwankungen aufgrund der Probeninhomogenität auszugleichen. In Abb. 4.30 ist zu beachten,

dass die PL-Intensität unterhalb von 540 nm logarithmisch und oberhalb von 540 nm linear aufgetragen ist. Mit „Referenz“ ist das PL-Spektrum des nicht implantierten Probenbereiches gekennzeichnet. Das 21 h nach Implantation aufgenommene PL-Spektrum zeigt neben den für GaN typischen Übergängen (vgl. Kap. 2) der donatorgebundenen Exzitonen (D^0X, D^0X-LO), dem Donator-Akzeptor-Paar Übergang (D,A) und der „gelben Lumineszenz“ ein neues PL-Band bei 2.1 eV. Ein weiteres, durch Se hervorgerufenes PL-Band ist bei 1.49 eV erkennbar (vgl. Kap. 4.5). Das schon zu Beginn der Messreihe intensive Se-Band ist auf einen hohen mit-implantierten Anteil von stabilem ^{77}Se zurückzuführen. Tempereffekte können als Ursache beider Banden ausgeschlossen werden, wie ein Vergleich mit dem PL-Spektrum der nicht implantierten Probenstelle zeigt. Mit fortschreitender Zeit nach der Implantation nimmt die Intensität des 2.1 eV Bandes sukzessive ab, woraus bereits auf einen Zusammenhang mit Br geschlossen werden kann. Die PL-Intensität des Se-Bandes bleibt im gleichen Zeitraum in etwa konstant, obwohl aufgrund der zunehmenden Se-Konzentration ein Intensitätsanstieg zu erwarten wäre. In Abb. 4.31 sind die normierten PL-Intensitäten des Se-Bandes und des Br-Bandes über der Zeit nach dem Tempern aufgetragen.

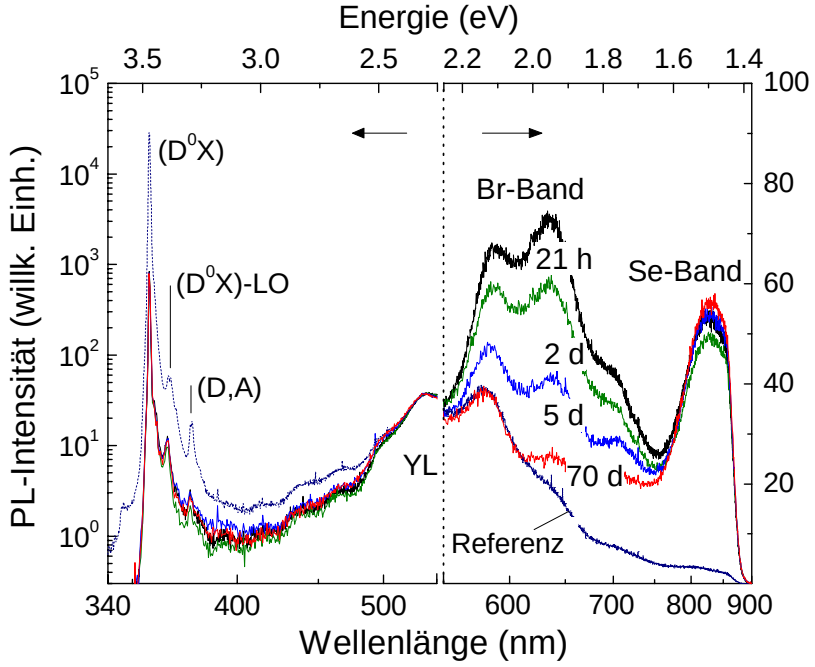


Abb. 4.30: PL-Spektren einer mit ^{77}Br implantierten GaN-Probe (60 keV, 3×10^{12} cm^{-2}) aufgenommen 21 h, 2 d, 5 d und 70 d nach der Implantation und dem Tempern bei 1270 K. Das Referenz-Spektrum wurde an einer nicht implantierten Probenstelle aufgenommen. Die Spektren sind auf die PL-Intensität bei 2.3 eV normiert. Unterhalb von 540 nm ist die PL-Intensität logarithmisch aufgetragen, oberhalb von 540 nm linear.

Das Anpassen der Exponentialfunktion (4.12) an die Intensität der Br-Bande liefert in sehr guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert ($t_{½}$ = 57.03 h, [Shi96]) eine Halbwertszeit von $t_{½}$ = 57(1) h. Daraus folgt, dass die PL-Bande bei 2.1 eV durch ein Rekombinations-zentrum erzeugt wird, welches exakt ein Br-Atom enthält.

$$I^{Br}(t) = I_0 + I_0^{Br} e^{-(\ln 2)t/t_{1/2}} \tag{4.12}$$

Die Intensität des Se-Überganges ist innerhalb des Fehlers konstant. Dieses Verhalten kann durch einen bereits bei der Implantation eingebrachten Anteil an stabilem ^{77}Se verursacht sein. Hierbei muss aber berücksichtigt werden, dass das Se-Band kein Sättigungsverhalten bis zu Implantationsdosen von 1×10^{13} Se-Ionen/cm^2 zeigt (Kap. 4.5.2). Aus der nach der Implantation gemessenen Aktivität der Probe kann abgeschätzt werden, dass die ^{77}Se Konzentration maximal 50 % der gesamten Implantationsdosis betragen kann, d. h. höchstens 1.5×10^{12} cm^{-2}. Daraus folgt, dass das Sättigungsverhalten alleine nicht ausreicht, um den ausbleibenden Intensitätszuwachs des Se-Bandes zu erklären.

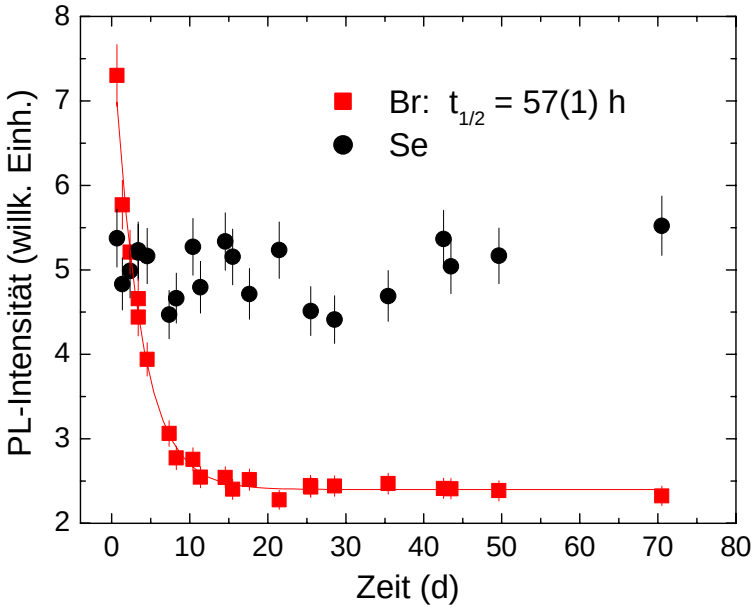


Abb. 4.31: PL-Intensität der Br- und Se-Übergänge in Abhängigkeit von der seit der Implantation vergangenen Zeit. Die Intensitätswerte sind auf die „gelbe Lumineszenz“ bei 2.3 eV normiert.

Durch Anpassen einer Gauß-Funktion an die PL-Spektren können das Br und Se-Band entfaltet und die jeweiligen Anteile der Se- bzw. Br-Banden an der gemessenen Gesamtintensität der Se-Bande berechnet werden (Abb. 4.32). Die Modulation aufgrund der Fabry-Pérot-Interferenzen wurde nicht berücksichtigt. Dabei ergibt sich ein Anteil von 63 % für die Se-Bande und ein Anteil von 37 % für die Br-Bande. Hierbei wurde der Bereich zwischen 760 nm und 900 nm betrachtet.

Setzt man gleiche Übergangswahrscheinlichkeiten für beide Rekombinationskanäle voraus, so wird ein Teil des Intensitätszuwachses der Se-Bande durch den Intensitätsverlust der Br-Bande kompensiert und die PL-Intensität der Se-Bande steigt geringer an als erwartet. Ferner kann bei Präsenz zweier verschiedener Rekombinationskanäle das Sättigungsverhalten früher einsetzen als in Kap. 4.5.2 gezeigt.

Da die energetische Lage des Se-Bandes identisch mit der Lage des Bandes nach ^{72}Se-Implantation ist, muss auch nach ^{77}Br-Implantation Se auf einem N-Platz eingebaut sein. Der Rückstoss während des Zerfalls beträgt 13 eV und ist für eine Versetzung des Se-Atoms von einem Gitterplatz nicht ausreichend. Daraus folgt, dass auch ^{77}Br nach der Implantation und dem Tempern auf einem N-Platz in GaN eingebaut wird.

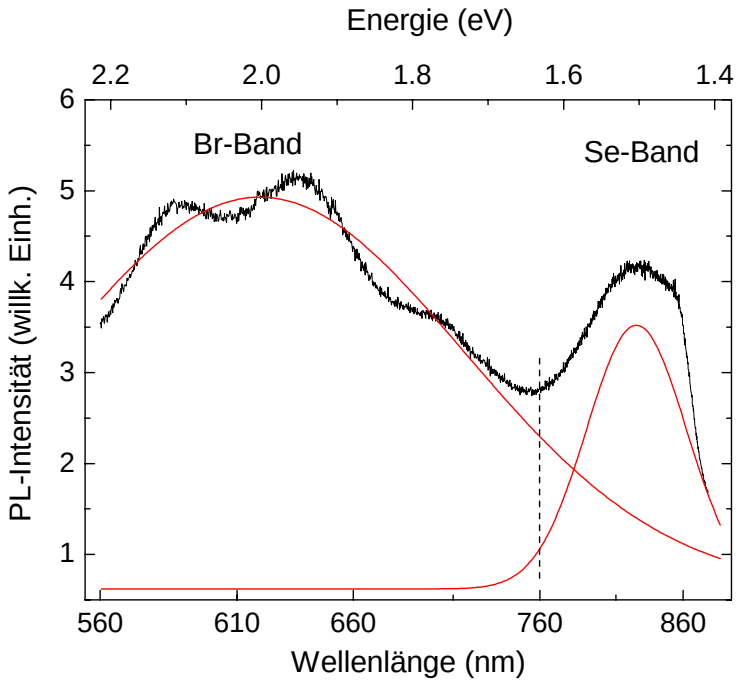


Abb. 4.32: Ausschnitt aus einem PL-Spektrum einer mit ^{77}Br implantierten GaN-Probe nach Tempern bei 1270 K. Die durchgezogenen Linien zeigen die an der Gesamtintensität beteiligten Se- bzw. Br-Anteile nach Entfalten des PL-Spektrums durch das Anpassen von Gauß-Kurven (s. Text).

Zusammenfassend konnte erstmals ein durch Br_N hervorgerufenes PL-Band bei 2.1 eV nachgewiesen werden, dessen Rekombinationszentrum exakt ein Br-Atom enthalten muss. Das Se_N zugeordnete PL-Band bei 1.49 eV konnte bestätigt werden. Da keine Veröffentlichungen zu Br in GaN vorliegen, ist ein Vergleich mit Literaturdaten nicht möglich. Eine Charakterisierung der Br-Bande wurde nicht durchgeführt, da es an keinem der zur Verfügung stehenden Massenseparatoren möglich war, GaN mit stabilem Br zu implantieren. Auf die elektrischen Eigenschaften wird in Kap. 5 eingegangen.

5. Elektrische Charakterisierung radioaktiver Isotope in GaN

Nachdem in Kap. 4 die optischen Eigenschaften von GaN nach Implantation mit verschiedenen Isotopen untersucht und die dabei erzeugten Zustände chemisch identifiziert wurden, soll nun der Einfluss dieser Elemente auf die Ladungsträgerkonzentration *n*, den spezifischen Widerstand ρ und die Mobilität μ in GaN untersucht werden. Die elektrische Charakterisierung erfolgt wieder unter Zuhilfenahme der in Kap. 4 verwendeten radioaktiven Isotope ^{111}Ag, ^{197}Hg, ^{77}Br, ^{72}Se und ^{71}As.

Das Charakterisieren der elektrischen Eigenschaften von GaN nach Implantation ist schwierig, da aufgrund des nicht vollständig ausheilbaren Implantationsschadens (s. Kap. 3), eine Vielzahl verschiedener Defekte erzeugt werden, die zu einer Veränderung der elektrischen Eigenschaften beitragen können. So kompensieren donatorartige Stickstoffleerstellen (V_N^+), die durch Implantation in GaN eingebrachten Akzeptoren (A^-) durch die Bildung von neutralen Komplexen gemäß $V_N^+ + A^- \rightarrow (V_N^+\text{-}A^-)^0$. Darüber hinaus können beim Tempern Verunreinigungen unbeabsichtigt elektrisch aktiviert werden oder intrinsische Defekte wie z. B. Versetzungen, Leerstellen oder Stapelfehler ausheilen. Als Folge dessen werden die Konzentration und Mobilität der Ladungsträger in GaN bereits durch die Implantation und das Tempern nachhaltig beeinflusst. Im Gegensatz zur PL-Spektroskopie führen die verschiedene Defekte nicht zu optisch trennbaren Übergängen, sondern man erhält durch Hallmessungen nur Informationen über die Summe aller elektrisch aktiven Zustände. Nur für eine kleine Anzahl verschiedener Defekte ist es möglich, durch das Anpassen der Messwerte mit entsprechenden Funktionen, die elektrischen Eigenschaften der absichtlich und unabsichtlich eingebrachten Defekte zu separieren. Das Trennen verschiedener Defekte ist insbesondere dann schwierig, wenn die Ionisierungs- und Bindungsenergien der verschiedenen Zustände vergleichbare Werte annehmen. Dementsprechend existieren nur wenig Veröffentlichungen über die elektrischen Eigenschaften von GaN nach Ionenimplantation ([Pea95], [Zol97]). Natürlich werden auch bei der Verwendung radioaktiver Isotope Implantations- oder Temperdefekte gebildet, nur ändern sich diese - im Gegensatz zu der Konzentration der radioaktiven Isotope - nicht mit der Zeit. Zeigen daher die Ladungsträgerkonzentration, der spezifische Widerstand oder die Mobilität eine Zeitabhängigkeit, so kann daraus auf die Beteiligung des radioaktiven Isotops geschlossen werden. Es lässt sich insbesondere aus der beobachteten Zeitkonstanten die Anzahl der beteiligten Ladungsträger ermitteln, wodurch man Informationen über den vorliegenden Ladungszustand (z. B. Doppel- oder Einfachakzeptor) des Isotops erhält.

Durch die im Folgenden dargestellten Hallmessungen soll der *qualitative* Einfluss der Isotope ^{111}Ag, ^{197}Hg, ^{77}Br, ^{72}Se und ^{71}As auf die elektrischen Eigenschaften von GaN untersucht und am Schluss mit den bekannten Daten verglichen werden. Auf *quantitative* Aussagen hinsichtlich der Aktivierungsenergien der Akzeptor- oder Donatorzustände wurde verzichtet, da die Werte aufgrund der geringen Implantationsdosen und Implantationstiefe nicht ohne weiteres auf während des Wachstum dotiertes GaN übertragbar sind.

5.1 ^{111}Ag-dotiertes GaN

5.1.1 Spezifischer Widerstand und Ladungsträgerkonzentration

Um den Einfluss von Ag und Cd auf die elektrischen Eigenschaften von GaN zu untersuchen, wurde eine 5×5 mm^2 große undotierte GaN-Probe (Cree Research) mit ^{111}Ag implantiert (vgl. Kap. 7). Die Implantationsdosis betrug 1×10^{13} cm^{-2} bei einer Implantationsenergie von 260 keV (vgl. Tab. 2.2). Die Probe wurde während der Implantation mit einer Lochblende ($\varnothing$ = 5 mm) abgedeckt, um einen symmetrischen Implantationsbereich zu gewährleisten. Um den Gitterschaden auszuheilen wurde die Probe unter Zugabe von 500 mg Si in Quarzglasampullen bei 1573 K für 600 s getempert. Anschließend wurde die SiN-Schutzschicht durch Ätzen in einer Mischung aus 2 HF: $5\,HNO_3 : 2\,C_2H_4O_2$ entfernt und die Probe durch einlegierte In-Kontakte (673 K, 60 s) in allen vier Ecken kontaktiert.

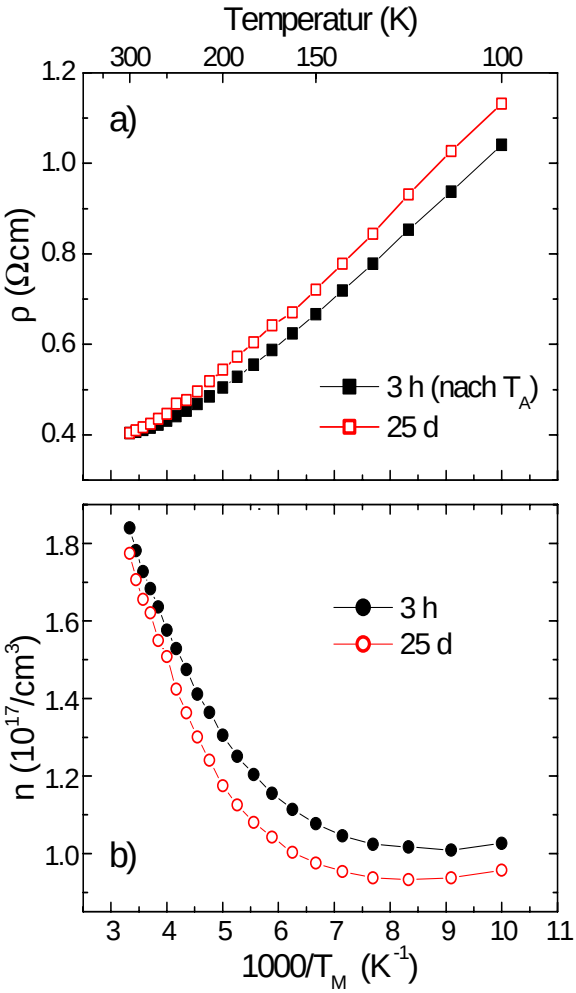


Abb. 5.1: a) Spezifischer Widerstand ρ und b) Ladungsträgerkonzentration n von ^{111}Ag-dotiertem GaN (1×10^{13} cm^{-2}, 260 keV) in Abhängigkeit von der Messtemperatur T_M. Die Daten wurden 3 h (geschlossene Symbole) bzw. 25 d (offene Symbole) nach dem Tempern bei 1573 K aufgenommen.

In Abb. 5.1 ist der spezifische Widerstand und die Nettoladungsträgerkonzentration $n \equiv \left(N_D^+ - N_A^-\right)$ über der inversen Temperatur aufgetragen. Die geschlossenen Symbole kennzeichnen die drei Stunden nach dem Tempern aufgenommenen Daten, die offenen Symbole zeigen die Werte 25 Tage nach dem Tempern. Da die absolut gemessene Änderung sehr gering ist, sind nur zwei der insgesamt 15 aufgenommenen Spektren gezeigt. Sowohl der spezifische Widerstand ρ als auch die Ladungsträgerkonzentration n zeigen mit sinkender Temperatur das typische Ausfrieren der Ladungsträger bei gleichzeitig ansteigendem spezifischen Widerstand. Ein Vergleich der drei Stunden nach dem Tempern aufgenommenen Werte mit den Daten, die 25 Tage später aufgezeichnet wurden, zeigt, dass mit zunehmender Cd-Konzentration die Ladungsträgerkonzentration abnimmt, während der spezifische Widerstand im gleichen Zeitraum zunimmt. Die Änderungen sind bei tiefen Temperaturen (~ 150 K) stärker ausgeprägt als bei Raumtemperatur. Dies ist dadurch erklärbar, dass bei Raum-

temperatur die Probeneigenschaften im Wesentlichen durch die intrinsischen Ladungsträger bestimmt werden und die zusätzlich durch Ag bzw. Cd eingebrachten Ladungsträger nur einen geringen Beitrag liefern. Bei tiefen Temperaturen frieren die intrinsischen Ladungsträger schneller aus, als die durch Ag bzw. Cd erzeugten Ladungsträger, wodurch der Einfluss von Ag und Cd an Bedeutung gewinnt. Da mit zunehmender Cd-Konzentration die Nettoladungsträgerkonzentration *n* abnimmt, muss Cd einen Akzeptor darstellen. Dies scheint auf den ersten Blick ungewöhnlich. Hierbei muss aber berücksichtigt werden, dass das Ausgangsmaterial *n*-leitend ist. Mit steigender Akzeptorkonzentration werden immer mehr Elektronen kompensiert und die Ladungsträgerkonzentration nimmt ab. Für ein Umwandeln des *n*-GaN zu *p*-GaN ist die implantierte ^{111}Ag-Konzentration nicht ausreichend. Die Ladungsträgerkonzentration des Ausgangsmaterials beträgt ca. 5×10^{16} cm^{-3}, was bei einem Probenvolumen von 3.8×10^{-5} cm^3 etwa 2×10^{12} freien Ladungsträgern entspricht. Geht man von einer vollständigen Aktivierung der implantierten Atome aus, würde bei einer Implantationsdosis von 1×10^{13} cm^{-3} im Idealfall gerade vollständige Kompensation, d. h. semiisolierendes GaN erreicht.

Ag ist ein Element der I. Nebengruppe des Periodensystems und sollte aufgrund seiner Valenz einen Doppelakzeptor bilden. Die abnehmende Ladungsträgerkonzentration bestätigt diese Annahme jedoch nicht, da unter dieser Voraussetzung eine ansteigende Ladungsträgerkonzentration beim Zerfall von ^{111}Ag zu ^{111}Cd beobachtbar sein müsste ($Ag^{2-} \rightarrow Cd^{-} + e^{-}$). Daraus folgt, dass nur Cd ionisiert wird und zu einem einfachen Akzeptorzustand in GaN führt.

Um die zeitliche Entwicklung der Ladungsträgerkonzentration und des spezifischen Widerstandes qualitativ zu erfassen, wurden für jede Messtemperatur die Werte mit einer entsprechenden Exponentialfunktionen angepasst. In Abb. 5.2b ist exemplarisch die bei 130 K gemessene Ladungsträgerkonzentration über der Zeit nach dem Tempern dargestellt. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung von Gl. (5.1) an die Messwerte. Die dabei erhaltenen Parameter sind in Abb. 5.2 a (Halbwertszeit), Abb. 5.2c (Ladungsträgerkonzentration n_0) und Abb. 5.3d (Vorfaktor A_n) über der Messtemperatur aufgetragen.

$$n(t) = n_0 + n_{Cd}(t) = n_0 + A_n e^{-(\ln 2)t/t_{1/2}} \tag{5.1}$$

Abgesehen von den Messungen bei 300 K, 285 K und 270 K liefert das Anpassen von Gl. (5.1) über den gesamten Temperaturbereich Werte zwischen 4.7 d und 6.2 d, bei einem Mittelwert von 5.7(2.6) d. Innerhalb des Fehlers kann die Halbwertszeit von ^{111}Ag mit 7.4 d [Shi96], meist gut reproduziert werden. Die Daten zeigen somit, dass Cd einen Einfachakzeptor gemäß seiner Stellung in der II. Hauptgruppe bildet, während Ag bis zu 300 K nicht ionisiert wird. Auch die angepassten Halbwertszeiten bestätigen, dass zu tiefen Temperaturen hin der Anteil der durch Cd erzeugten Ladungsträger an Bedeutung gewinnt, wodurch aufgrund der größeren Effekte auch die Messfehler kleiner werden. Der elektrisch aktivierte Anteil der implantierten Cd-Ionen A_n zeigt bei Temperaturen oberhalb von 250 K ein ungewöhnliches Verhalten, da der Anteil monoton mit der Temperatur abfallen sollte, ohne zunächst anzusteigen. Erst unterhalb von 250 K zeigen die ermittelten A_n-Werte das Ausfrieren der Cd-Akzeptoren. Da das Anpassen der Daten aber zu physikalisch sinnvollen n_0-Werten

führt, d. h. die n_0-Werte verhalten sich entsprechend einer nichtimplantierten Probe, liegt die Abweichung der A_n-Werte über 250 K an der Messunsicherheit.

Aus den bei 300 K angepassten Daten lässt sich der Anteil der nach Implantation und Tempern bei 1573 K elektrisch aktivierten Cd-Atome zu 20(5)% berechnen. Auch bei Verwendung des höheren A_n-Wertes bei 200 K ergibt sich maximal eine elektrische Aktivierung der Cd-Atome von 27(4) %. Die absolute Änderung der Ladungsträgerkonzentration innerhalb des Messzeitraumes beträgt 6 % vom Ausgangswert.

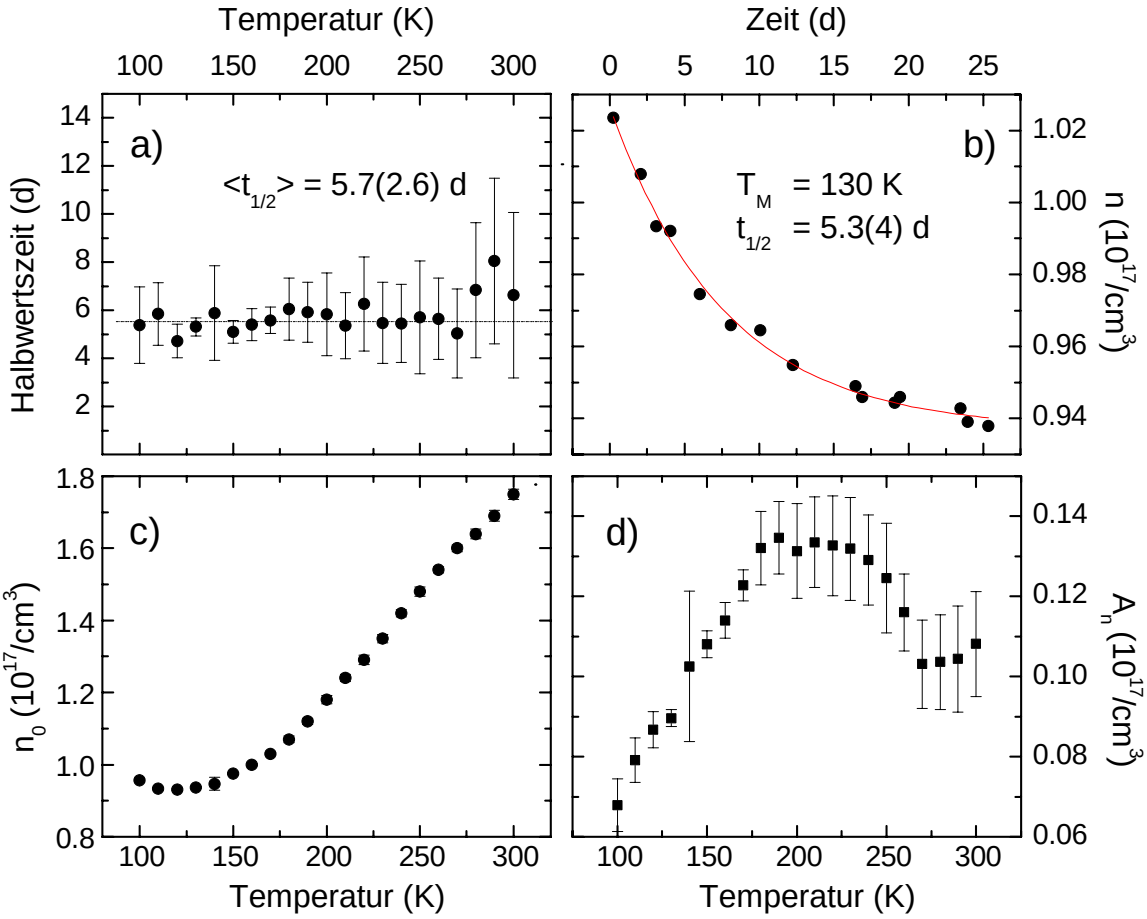


Abb. 5.2: Halldaten und Parameter der an die Messwerte angepassten Gl. (5.1) von mit ^{111}Ag implantiertem GaN (1×10^{13} cm^{-2}, 260 keV) nach Tempern bei 1573 K. a) Halbwertszeit, b) bei 130 K gemessene Ladungsträgerkonzentration mit angepasster Theoriefunktion (durchgezogene Kurve), c) Ladungsträgerkonzentration n_0 und d) Vorfaktor A_n.

Da das verwendete GaN nicht semiisolierend ist, müssen die nicht implantierten Anteile der Probe bei der Auswertung des spezifischen Widerstandes berücksichtigt werden. Dazu wurde die GaN-Probe durch eine stark vereinfachende Ersatzschaltung simuliert, die den spezifische Gesamtwiderstand in Form einer Reihen und Parallelschaltung idealisierter Einzelbeiträge ausdrückt. Der spezifische Gesamtwiderstand ρ setzt sich hierbei aus dem spezifischen Widerstand ρ_i der implantierten Schicht und einer parallel dazu liegenden Zwischenschicht zusammen (ρ_L), die aufgrund von aus dem Al_2O_3-Substrat stammenden Sauerstoff (Donator) stärker leitend ist [Loob99]. In Reihe dazu liegt der nicht implantierte

Probenbereich, an welchem die In-Kontakte angebracht wurden (ρ_0). Der gemessene spezifische Gesamtwiderstand ρ ist somit gegeben durch:

$$\rho = \rho_0 + \frac{\rho_L \; \rho_i \; e^{-(\ln 2) t_{1/2}/t}}{\rho_L + \rho_i \; e^{-(\ln 2) t_{1/2}/t}} \tag{5.2}$$

Die durch Anpassen von Gl. (5.2) an die Messwerte gewonnenen Daten sind in Abb. 5.3 zusammengestellt. In Abb. 5.3b ist der bei 130 K gemessene spezifische Widerstand und die durch Gl. (5.2) angepasste Funktion gezeigt.

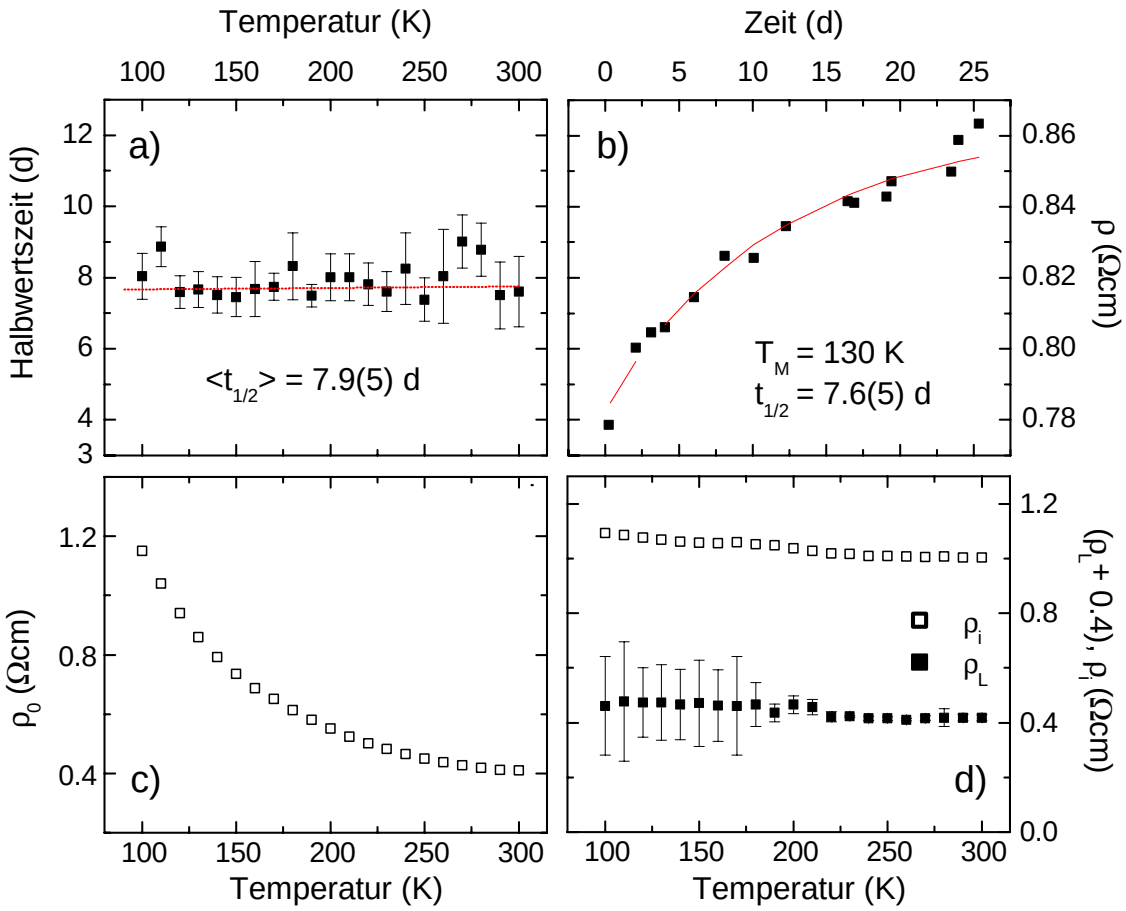


Abb. 5.3: Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse aus den Widerstandsmessungen an ^{111}Ag-implantiertem GaN (1×10^{13} cm^{-2}, 260 keV). a) Halbwertszeit, b) Messwerte bei 130 K und angepasste Theoriefunktion in Abhängigkeit von der Zeit, c) spez. Widerstand ρ_0, d) spez. Widerstände ρ_i und ρ_L (s. Gl. (5.2)).

Die Auswertung der Messwerte ergibt eine mittlere Halbwertszeit von 7.9(5) d in sehr guter Übereinstimmung mit der Halbwertszeit des Isotops ^{111}Ag (Abb. 5.3a). Der Temperaturverlauf des spezifischen Widerstandes von unbehandeltem GaN wird durch die angepassten ρ_0-Werte sehr gut reproduziert, wodurch die Gültigkeit von Gl. (5.2) bestätigt wird.

In Abb. 5.3d ist der spezifische Widerstand der implantierten Schicht im Vergleich zum spezifischen Widerstand der niederohmigen Zwischenschicht über der Messtemperatur aufgetragen. Übereinstimmend mit der beobachteten Kompensation von Ladungsträgern ist der

spezifische Widerstand ρ_i der implantierten Schicht größer als der spezifische Widerstand ρ_0 der nicht implantierten Bereiche. Zu tiefen Temperaturen hin nimmt der spezifische Widerstand ρ_i der implantierten Schicht leicht zu, da die Cd-Akzeptoren auszufrieren beginnen. Der spezifische Widerstand ρ_L der degenerierten Zwischenschicht liegt aufgrund der durch die O-Kontamination verursachten erhöhten Leitfähigkeit deutlich unter den Werten ρ_i und ρ_0 und ändert sich nur unwesentlich mit sinkender Temperatur in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Look *et al.* [Loob99]. Die ρ_L-Werte sind in Abb. 5.3d um $\Delta\rho_L = +0.4\,\Omega\text{cm}$ verschoben um eine deutlichere Darstellung zu ermöglichen.

Durch die Messungen wird bestätigt, dass Cd einen Einfachakzeptor in GaN bildet und der Ag-Akzeptor bis zu 300 K nicht ionisiert wird. Die absolute Änderung des spezifischen Widerstandes von 5.6 % stimmt sehr gut mit der absoluten Änderung der Ladungsträgerkonzentration (6 %) überein, so dass die Widerstandsänderung direkt durch die Änderung der Ladungsträgerkonzentration erklärt werden kann.

5.1.2 Hallmobilität nach ^{111}Ag-Implantation

Die drei Stunden bzw. 25 Tage nach dem Tempern gemessene Hallmobilität der Ladungsträger ist in Abb. 5.4a über der Messtemperatur aufgetragen. Oberhalb von 150 K ist mit zunehmender Cd-Konzentration ein leichter Mobilitätszuwachs zu verzeichnen. Die zeitliche Entwicklung der bei 300 K gemessenen Mobilität ist in Abb. 5.4b dargestellt. Mit steigender Cd-Konzentration nimmt die Anzahl der ionisierten Störstellen zunächst zu. Man erwartet daher, dass die Mobilität im Gegensatz zu den gemessenen Werten abnimmt. Unter Berücksichtigung der Ladungsträgerkompensation kann das Verhalten aber dadurch erklärt werden, dass durch die ionisierten Cd-Akzeptoren (Cd^-) donatorartige Störstellen (D^+) kompensiert werden und sich dabei neutrale Komplexe $(Cd^- - D^+)^0$ bilden. Die Summe der ionisierten Störstellen nimmt dann bei ansteigender Cd-Konzentration ab und die Mobilität steigt an. Dies erfordert aber, dass die Cd-Akzeptoren in ihrer unmittelbaren Umgebung eine donatorartige Störstelle vorfinden müssen, da die auf substitutionellen Ga-Plätzen eingebauten Cd-Atome nicht mehr mobil sind. Eine „langreichweitige“ Kompensation der Ladungsträger würde sich nicht auf die Mobilität auswirken, da die attraktiven und repulsiven Streupotentiale der Akzeptoren bzw. Donatoren bestehen bleiben. Das Vorhandensein verschiedenster Defekte in der unmittelbaren Cd-Umgebung wird durch die anschließend gezeigten PAC-Messungen bestätigt, so dass z. B. durch die Paarbildung zwischen einem Cd-Akzeptor und einer N-Leerstelle ein insgesamt neutraler Komplex gebildet werden kann Ein Anstieg der Mobilität durch den Einfluss von Phononenstreuung (vgl. Kap. 2) kann ausgeschlossen werden, da die Steigung der Mobilitätskurve sich im Bereich zwischen 220 K und 300 K nicht signifikant ändert (Abb. 5.4a).

Die Hallmobilität ist der Quotient aus der Hallkonstanten und dem spezifischen Widerstand, wodurch die Zeitabhängigkeit der Mobilität durch die Zeitabhängigkeit dieser beiden Größen beeinflusst wird. Da die Hallmobilität nicht linear mit der Ladungsträgerkonzentration variiert, kann das Anpassen einer Exponentialfunktion an die gemessenen Hallmobilitäten zu

einer von der Halbwertszeit des Isotops verschiedenen Zeitkonstanten führen. Auf das Anpassen einer Exponentialfunktion an die Hallmobilitäten wurden daher verzichtet. Jedoch korrespondiert die absolute Änderung der Mobilität von 4.5% (300 K) gut mit den entsprechenden Werten des spezifischen Widerstandes (5.6%) und der Ladungsträgerkonzentration (6%)

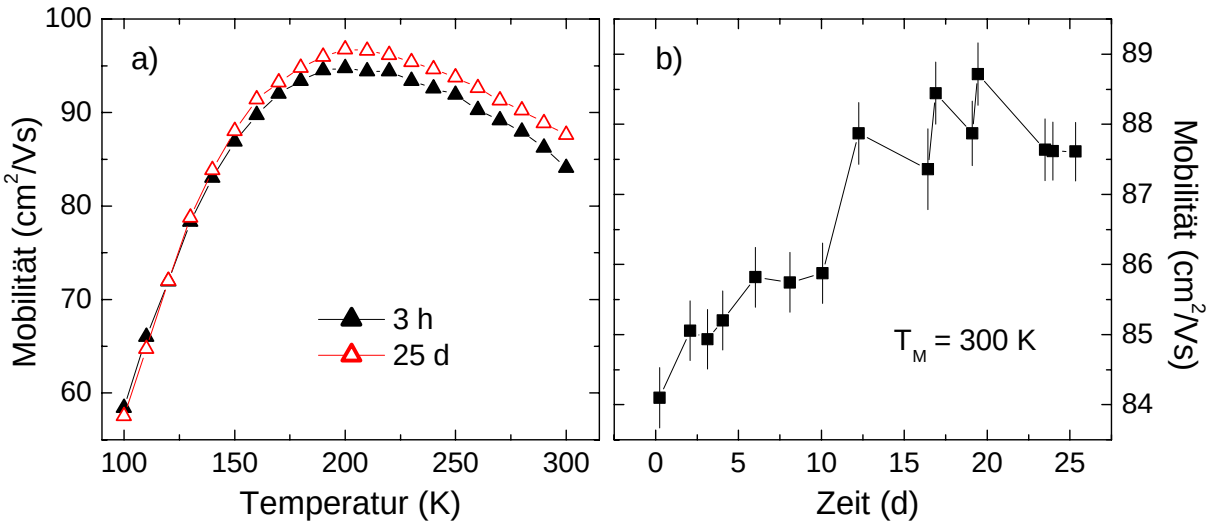


Abb. 5.4: a) Hallmobilität einer ^{111}Ag-dotierten GaN-Probe (1×10^{13} cm^{-2}, 260 keV), aufgenommen 3 h bzw. 25 d nach dem Tempern bei 1573 K. b) Bei 300 K gemessene Hallmobilität von ^{111}Ag-dotiertem GaN in Abhängigkeit von der seit dem Tempern vergangenen Zeit.

5.1.3 PAC-Messungen an ^{111}Ag-dotiertem GaN

Simultan zu den Hallmessungen wurden an der gleichen Probe PAC-Messungen durchgeführt, da das Isotop ^{111}Ag auch eine geeignete PAC-Sonde darstellt (s. Anhang). In Abb. 5.5a zeigt das *R(t)*-Spektrum der mit ^{111}Ag-dotierten GaN-Probe.

Das Anpassen der PAC-Daten mit einer Theoriefunktion ergibt, dass 34(3)% aller Cd-Atome auf einem substitutionellen Gitterplatz eingebaut sind, die durch einen Feldgradienten mit einer Quadrupolkopplungskonstanten $\nu_Q = 10.3(7)$ MHz und einer Breite von $\Delta\nu_Q = 1.6(5)$ MHz gekennzeichnet sind. Dieser Wert stimmt in etwa mit maximalen elektrischen Aktivierung der Cd-Atome (27%) überein (vgl. Kap.5.1.1). Weitere 50(5)% aller Sonden sind auf Gitterplätzen eingebaut, die durch einen Feldgradienten mit $\nu_Q = 23(3)$ MHz und einer Verteilung von $\Delta\nu_Q = 19.1(3)$ MHz gekennzeichnet sind. Das Auftreten eines zweiten Feldgradienten konnte auch während der in Kap. 3.2.2 gezeigten Anlassreihen an GaN beobachtet werden. Es zeigt sich auch hier, dass Anlasstemperaturen von 1573 K zur Bildung neuer Defekte in GaN führen. Diese zusätzlich entstehenden Defekte können eine Ursache der vergleichsweise geringen erreichbaren elektrischen Aktivierung des Cd-Akzeptors von nur 27% sein.

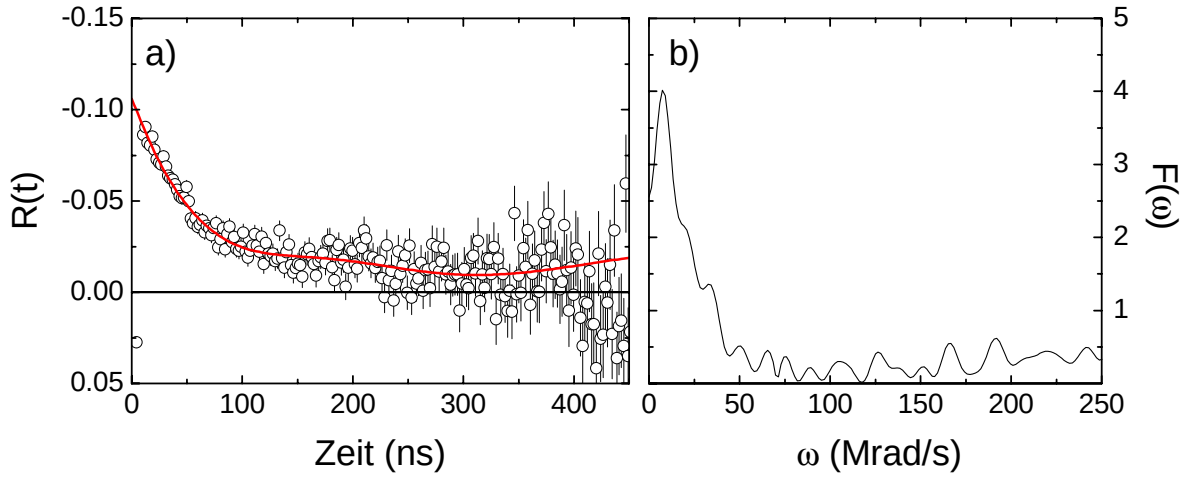


Abb. 5.5: a) R(t)-Spektrum einer mit ^{111}Ag implantierten GaN-Probe (1×10^{13} cm^{-2}, 260 keV) nach Tempern bei 1573 K. b) Fouriertransformierte F(ω) des R(t)-Spektrums. Die c-Achse des GaN wurde senkrecht zur Detektorebene ausgerichtet.

5.2 ^{197}Hg-dotiertes GaN

5.2.1 Spezifischer Widerstand und Ladungsträgerkonzentration

In Kap. 4.2 wurde gezeigt, dass Hg und Au zu charakteristischen PL-Banden führen. Der Einfluss von Hg oder Au auf die elektrischen Eigenschaften ist bisher nicht untersucht worden, da weder Hg noch Au „klassische“ Akzeptoren in III-V Halbleitern darstellen. Au und Hg werden aber oft als Kontaktmaterial für GaN verwendet (z. B. [Pus97], [Mae99]), wobei es hilfreich ist, deren Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften zu kennen. Aus diesem Grund wurde eine GaN-Probe mit dem Isotop ^{197}Hg (s. Anhang) implantiert (1×10^{13} cm^{-2}, 60 keV) und 600 s bei 1523 K unter Si-Zugabe getempert. Die Probe wurde analog zu der in Kap. 5.1 beschriebenen Methode geätzt und mit In- Kontakten versehen, bevor sie über einen Zeitraum von 25 Tagen durch Hallmessungen charakterisiert wurde.

Die 12 Stunden bzw. 25 Tage nach dem Tempern gemessenen spezifischen Widerstände und Ladungsträgerkonzentrationen sind in Abb. 5.6a,b über der Messtemperatur aufgetragen. Während des Zerfalls von ^{197}Hg zu ^{197}Au nimmt der spezifische Widerstand über den gesamten Temperaturbereich zu, während die Ladungsträgerkonzentration (*n*-Leitung) im gleichen Zeitraum abnimmt. Diese zunehmende Kompensation der freien Ladungsträger kann erklärt werden, falls Au einen Doppelakzeptor und Hg einen Einfachakzeptor in GaN entsprechend ihrer Stellung im Periodensystem bilden. Während der Elementumwandlung von Hg zu Au entsteht ein zusätzliches Loch, welches ein freies Elektron kompensiert und dabei die Ladungsträgerkonzentration *n* verringert. Die Zunahme des spezifischen Widerstandes ρ ist eine direkte Folge der abnehmenden Ladungsträgerdichte. Analog zu den in Kap. 5.1 gezeigten

Messungen ist die Änderung der *n*- bzw. ρ-Werte bei tiefen Temperaturen deutlicher ausgeprägt als bei 300 K. Daraus folgt, dass die intrinsischen Ladungsträger eine höhere thermische Aktivierungsenergie als die durch Au bzw. Hg erzeugten Ladungsträger besitzen. Die Messwerte wurden durch Gl. (5.3) angepasst.

$$\begin{aligned} n(t) &= n_0 - n_{Hg}(t) - 2n_{Au}(t) = n_0 - A_n e^{-(\ln 2)t/t_{1/2}} - 2A_n(1 - e^{-(\ln 2)t/t_{1/2}}) \\ &= (n_0 - 2A_n) + A_n e^{-(\ln 2)t/t_{1/2}} \\ &\approx n_0 + A_n e^{-(\ln 2)t/t_{1/2}} \end{aligned} \tag{5.3}$$

Die Nettoladungsträgerkonzentration ergibt sich aus der Ladungsträgerdichte n_0 des unbehandelten GaN und den kompensierend wirkenden Anteilen des einfachen Akzeptors Hg ($n_{Hg}(t)$) und des Doppelakzeptors Au ($n_{Au}(t)$).

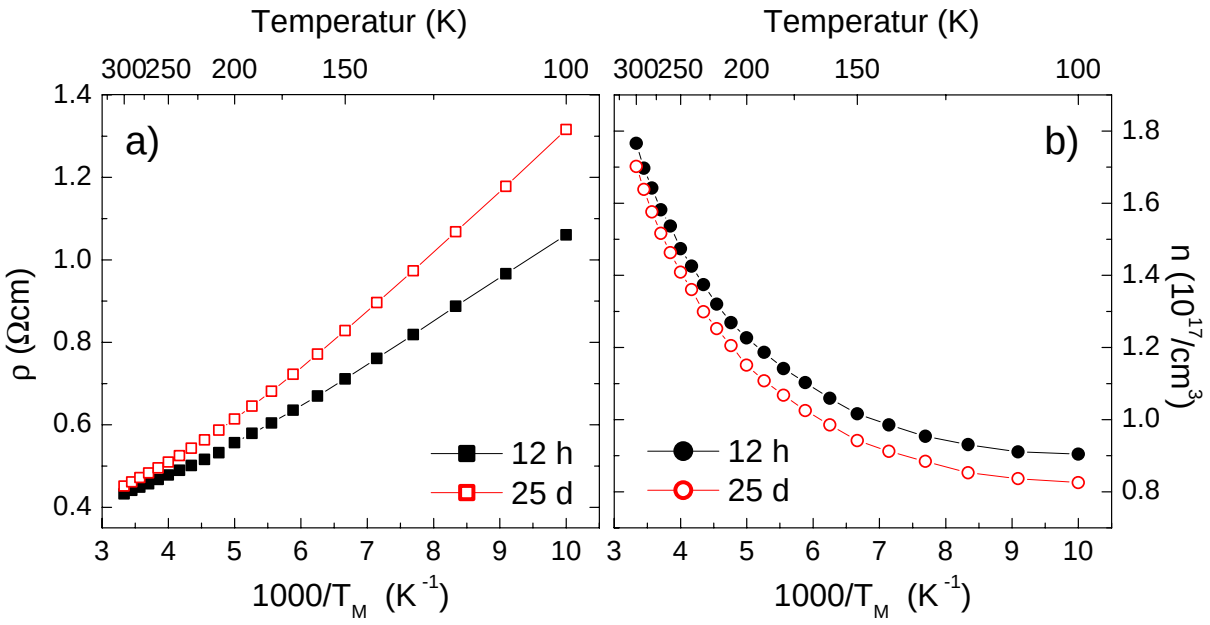


Abb. 5.6: a) Spezifischer Widerstand ρ und b) Ladungsträgerkonzentration n von ^{197}Hg-dotiertem GaN (1×10^{13} cm^{-2}, 60 keV) in Abhängigkeit von der Messtemperatur. Die Daten wurden 12 h (geschlossene Symbole) bzw. 25 d (offene Symbole) nach dem Tempern bei 1523 K aufgenommen.

In Abb. 5.7b sind die bei 130 K gemessenen Ladungsträgerkonzentrationen in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Die durchgezogene Linie zeigt die durch Gl. (5.3) berechneten Werte. Die Auswertung der Daten über den gesamten Temperaturbereich von 100 K bis 300 K liefert eine mittlere Halbwertszeit von $< t_{½} >$ = 2.8(9) d in sehr guter Übereinstimmung mit der Halbwertszeit des Isotops ^{197}Hg (2.67 d). Da exakt die Halbwertszeit des Isotops ^{197}Hg angepasst werden kann, muss Au einen Doppelakzeptor und Hg einen Einfachakzeptor in GaN bilden. Da innerhalb des Fehlers über den gesamten Temperaturbereich die gleiche Halbwertszeit ermittelt wird und darüber hinaus die n_0-Werte das gewöhnliche Ausfrieren der Ladungsträger analog zu einer nicht implantierten Probe zeigen, kann aus den Messwerten geschlossen werden, dass kein großer Unterschied in den Aktivierungsenergien der Hg- und

Au-Akzeptoren vorliegt. Deutlich verschiedene Aktivierungsenergien würden sich in einem Sprung in der angepassten Halbwertszeit äußern, da nach Ausfrieren des Hg-Akzeptors zwei Elektronen ($Hg^0 \rightarrow Ag^{2-}$) pro Zerfall kompensiert werden anstatt nur ein Elektron ($Hg^- \rightarrow Ag^{2-}$). Im jeweils gleichen Zeitfenster wäre dann eine größere Änderung der Ladungsträgerdichte beobachtbar, was beim Anpassen der Messwerte mit einer Exponentialfunktion zu kleineren Halbwertszeiten führt. Aus den A_n-Werten ergibt sich eine elektrische Aktivierung der Hg-Ionen von 22(4)%, in guter Übereinstimmung mit den nach ^{111}Ag-Implantation gefundenen Werten.

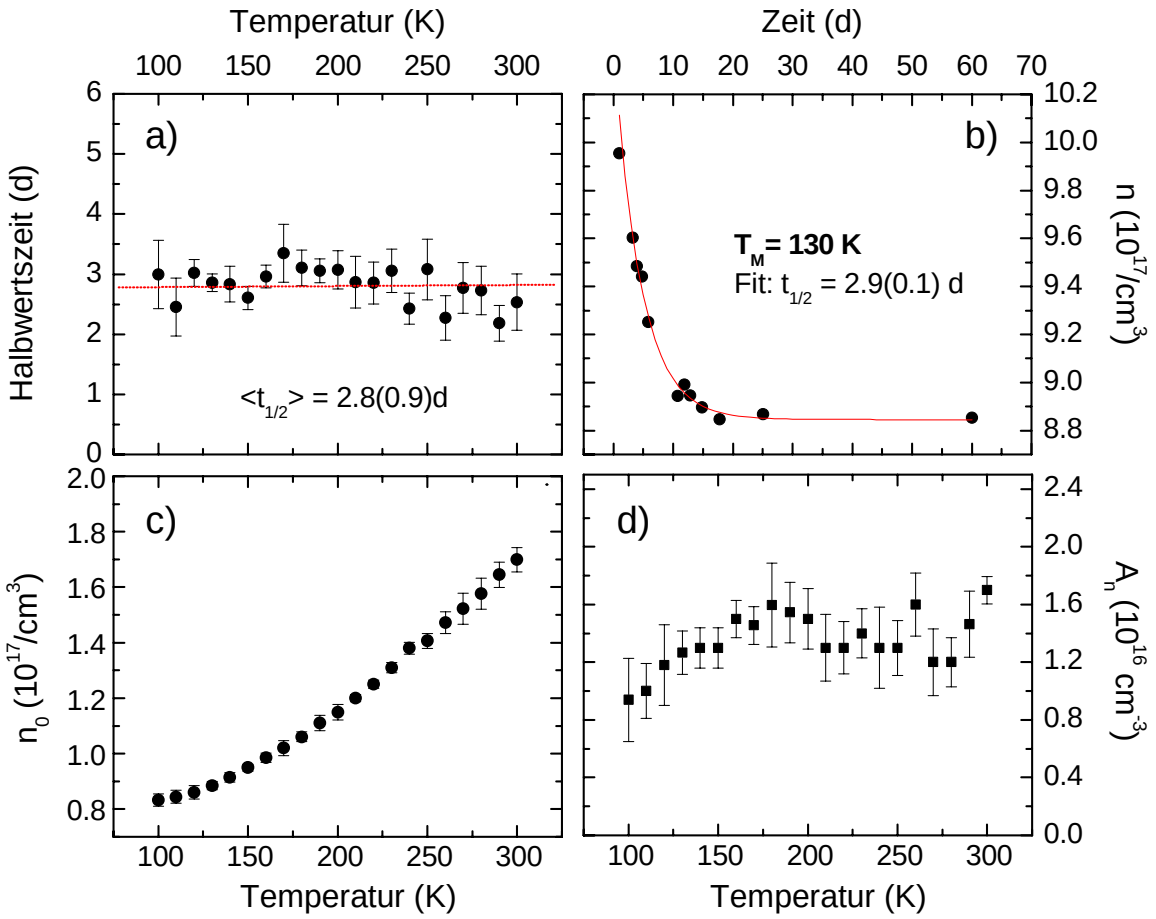


Abb. 5.7: Halldaten und die durch Anpassen von Gl. (5.3) ermittelten freien Parameter von ^{197}Hg-dotiertem GaN (1×10^{13} cm^{-2}, 60 keV) nach Tempern bei 1573 K. a) Halbwertszeit, b) bei 130 K gemessene Ladungsträgerkonzentrationen mit angepasster Theoriefunktion (durchgezogene Kurve), c) Ladungsträgerdichte n_0, und d)Vorfaktor A_n.

Analog zu Kapitel 5.1 wurden die spezifischen Widerstandswerte durch Gl. (5.2) angepasst. Die dabei gewonnenen Ergebnisse sind in Abb. 5.8 zusammengestellt. Die Verwendung des in Kap. 5.1 aufgestellten Widerstandmodells ergibt in guter Übereinstimmung mit der Halbwertszeit des Isotops ^{197}Hg eine mittlere Halbwertszeit von $< t_{½} > = 3.1(1.3)$ d (Abb. 5.8a). Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Widerstandswerte ρ_0 von unbehandeltem GaN wird dabei sehr gut reproduziert (Abb. 5.8c). Der spezifische Widerstand ρ_L der implantierten

Schicht ist aufgrund der vorliegenden Kompensation ca. dreimal höher als in der nicht implantierten Schicht.

Die als niederohmig angenommene Schicht zwischen Saphirsubstrat und implantiertem Probenbereich erreicht in dieser Probe im Vergleich zu ρ_0 zu hohe Widerstandswerte, zeigt aber analog zu Kap. 5.1 eine geringe Abhängigkeit von der Messtemperatur. Die zu hohen Widerstandswerte können dadurch erklärt werden, dass im Gegensatz zur in Kap. 5.1 beschriebenen ^{111}Ag-Implantation mit 260 keV hier nur eine Implantationsenergie von 60 keV zur Verfügung stand. Dadurch setzt sich die Zwischenschicht aus einer nicht implantiertem GaN-Schicht und der hochleitenden Schicht zusammen.

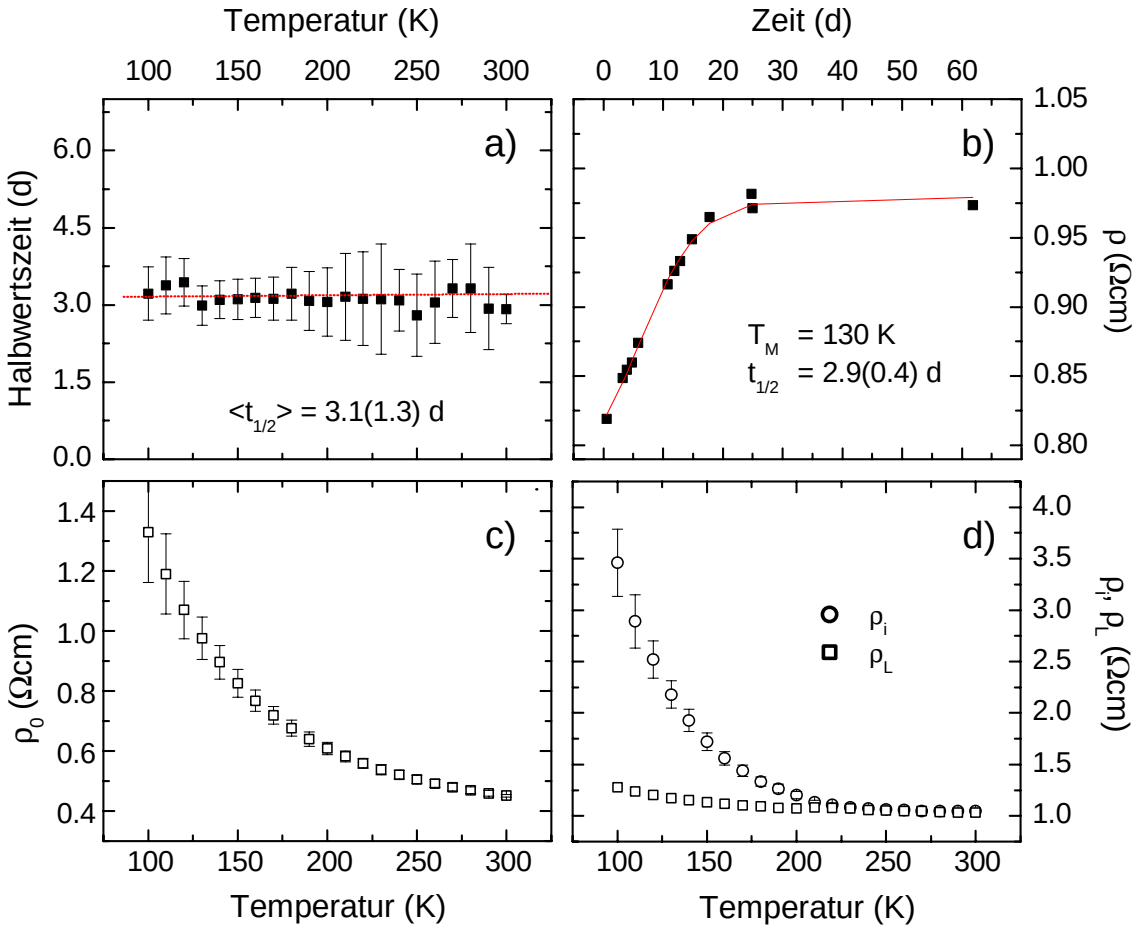


Abb. 5.8: Spezifischer Widerstand bei 130 K (b) und die durch Anpassen von Gl. (5.2) an die Messwerte von ^{197}Hg-dotiertem GaN (1 ×10^{13} cm^{-2}, 260 keV) nach Tempern bei 1573 K erhaltenen Parameter. a) Halbwertszeit, c) spezifischer Widerstand ρ_0, und d) spezifischer Widerstand der implantierten Schicht ρ_i und der niederohmigen Zwischenschicht ρ_L(s. Kap. 5.1).

Die gezeigten Daten stimmen gut mit den gemessenen Ladungsträgerkonzentrationen überein und liefern einen weiteren Beweis, dass Hg einen Einfachakzeptor und Au einen Doppelakzeptor in GaN bilden.

5.2.2 Hallmobilität nach ^{197}Hg-Implantation

Da die Ladungsträgerdichte bei der Elementumwandlung von $^{197}Hg \rightarrow {}^{197}Au$ in GaN abnimmt, erwartet man in einem nichtkompensierten Halbleiter ein Ansteigen der Hallmobilität μ aufgrund der dadurch reduzierten Störstellendichte. Im Gegensatz dazu beobachtet man nach der ^{197}Hg-Implantation in GaN unterhalb von 225 K ein Verringerung der Hallmobilität innerhalb von 25 Tagen (Abb. 5.9a).

Bei tiefen Temperaturen ist der Einfluss ionisierter Störstellen auf die Streuung freier Ladungsträger am größten. Daher muss die Anzahl oder die Ionisierung der vorhandenen Störstellen zugenommen haben. Diese Forderung ist konsistent mit einem Übergang vom Einfachakzeptor Hg^- zum Doppelakzeptor Au^{2-}. Das Abfallen der Mobilität entsteht durch das von dem doppelt geladenen Au^{2-} verursachte stärkere Streupotential. Dabei wird die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger verkürzt und die Mobilität nimmt ab.

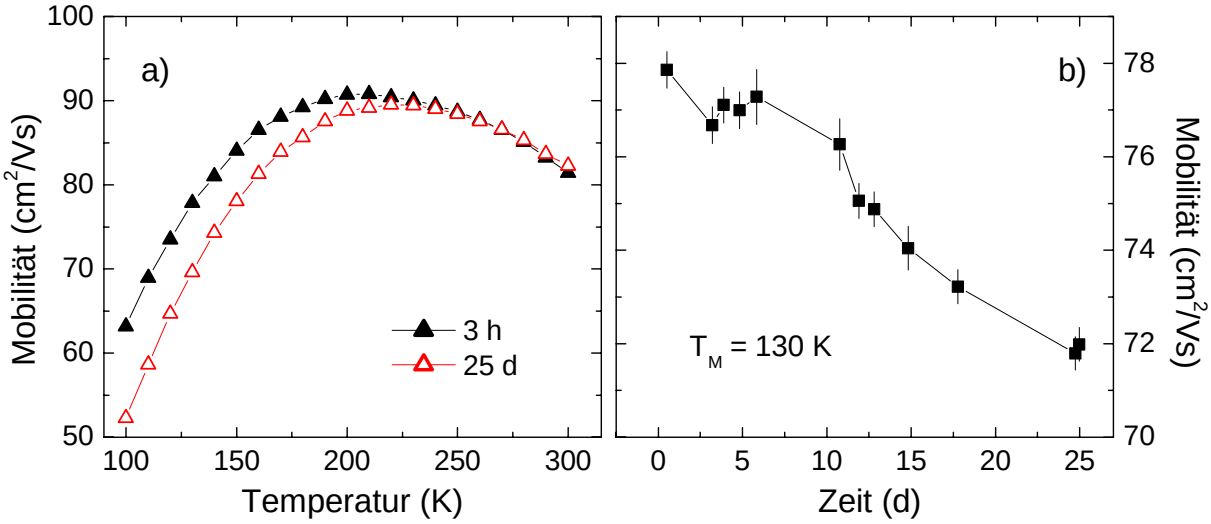


Abb. 5.9: a) Hallmobilität einer mit ^{197}Hg dotierten GaN-Probe (1×10^{13} cm^{-2}, 60 keV), aufgenommen 3 h (◢) bzw. 25 d (△) nach dem Tempern bei 1573 K. b) Bei 130 K gemessene Hallmobilität von ^{197}Hg-dotiertem GaN in Abhängigkeit von der seit dem Tempern vergangenen Zeit.

In Abb. 5.8b ist die bei 130 K gemessene Mobilität über der Zeit nach dem Tempern aufgetragen. Innerhalb von 25 Tagen nimmt die Mobilität bei 130 K um 8 % ab. Auch dieser Wert stimmt gut mit der absoluten Änderung der Ladungsträgerkonzentration von 10 % überein und zeigt den Zusammenhang zwischen der durch Au bzw. Hg veränderten Ladungsträgerdichte und der Mobilitätsänderung.

5.3 ^{77}Br-dotiertes GaN

5.3.1 Spezifischer Widerstand und Ladungsträgerkonzentration

Obwohl Br als Verunreinigung während vieler technischer Prozessschritte in GaN eingebaut werden kann ist über die optischen und elektrischen Eigenschaften von Br in GaN bislang wenig bekannt. Um Einflüsse von Br auf die elektronischen Eigenschaften von GaN zu untersuchen, wurde eine GaN-Probe mit ^{77}Br (s. Anhang) implantiert (1×10^{13} cm^{-2}, 260 keV), für 600 s bei 1573 K unter Si-Zusatz getempert und nach dem Abätzen der SiN-Schicht mit einlegierten In-Kontakten versehen (s. Kap. 2). Die Probe wurde über einen Zeitraum von 50 Tagen durch Hallmessungen bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Die 0.5 h bzw. 50 d nach dem Tempern aufgenommenen Messwerte sind in Abb. 5.10 dargestellt. Der spezifische Widerstand ρ nimmt innerhalb des Messzeitraumes (Abb. 5.10a) bei gleichzeitiger Zunahme der Ladungsträgerkonzentration n ab. In n-leitendem GaN lässt sich dieses Verhalten während des Zerfalls von ^{77}Br zu ^{77}Se nur erklären, wenn Se ein einfacher Donator ist und ^{77}Br entgegen seiner Stellung in der VII. Hauptgruppe keinen Doppeldonator in GaN bildet. Das donatorartige Verhalten von Se in GaN bestätigt den bei der Interpretation der PL-Daten in Kap. 4 vorausgesetzten Einbau auf einem N-Platz. Aus der Tatsache, dass ^{77}Br nicht als Doppeldonator in Erscheinung tritt, kann aber nicht geschlossen werden, dass dieser Zustand nicht gebildet wird. Innerhalb des verwendeten Temperaturbereichs werden tief in der Bandlücke liegende Donatorzustände nur zu einem kleinen Anteil ionisiert und können möglicherweise nicht gemessen werden. Analog zur Vorgehensweise in den vorherigen Kapiteln wurde die Zeitabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration durch Gl. (5.4) angepasst:

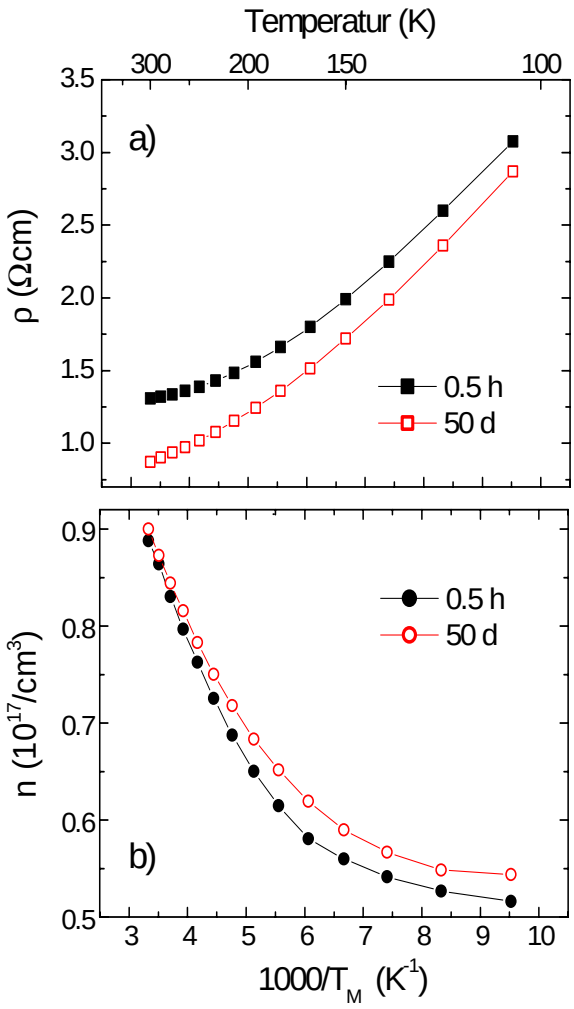


Abb. 5.10: a) Spezifischer Widerstand ρ und b) Ladungsträgerkonzentration n von ^{77}Br-dotiertem GaN (1×10^{13} cm^{-2}, 260 keV) in Abhängigkeit von der Messtemperatur. Die Daten wurden 0.5 h (geschlossene Symbole) bzw. 50 d (offene Symbole) nach dem Tempern bei 1573 K aufgenommen.

$$n(t) = n_0 + n_{Se}(t) = n_0 + A_n e^{-(\ln 2)t/t_{1/2}} \qquad (5.4)$$

In Abb. 5.11 sind die beim Anpassen von Gl. (5.4) an die Messdaten verwendeten Parameter und Halbwertszeiten zusammengefasst. Abb. 5.11b zeigt die bei 300 K aufgenommenen Daten zusammen mit der durch Gl. (5.4) angepassten Funktion.

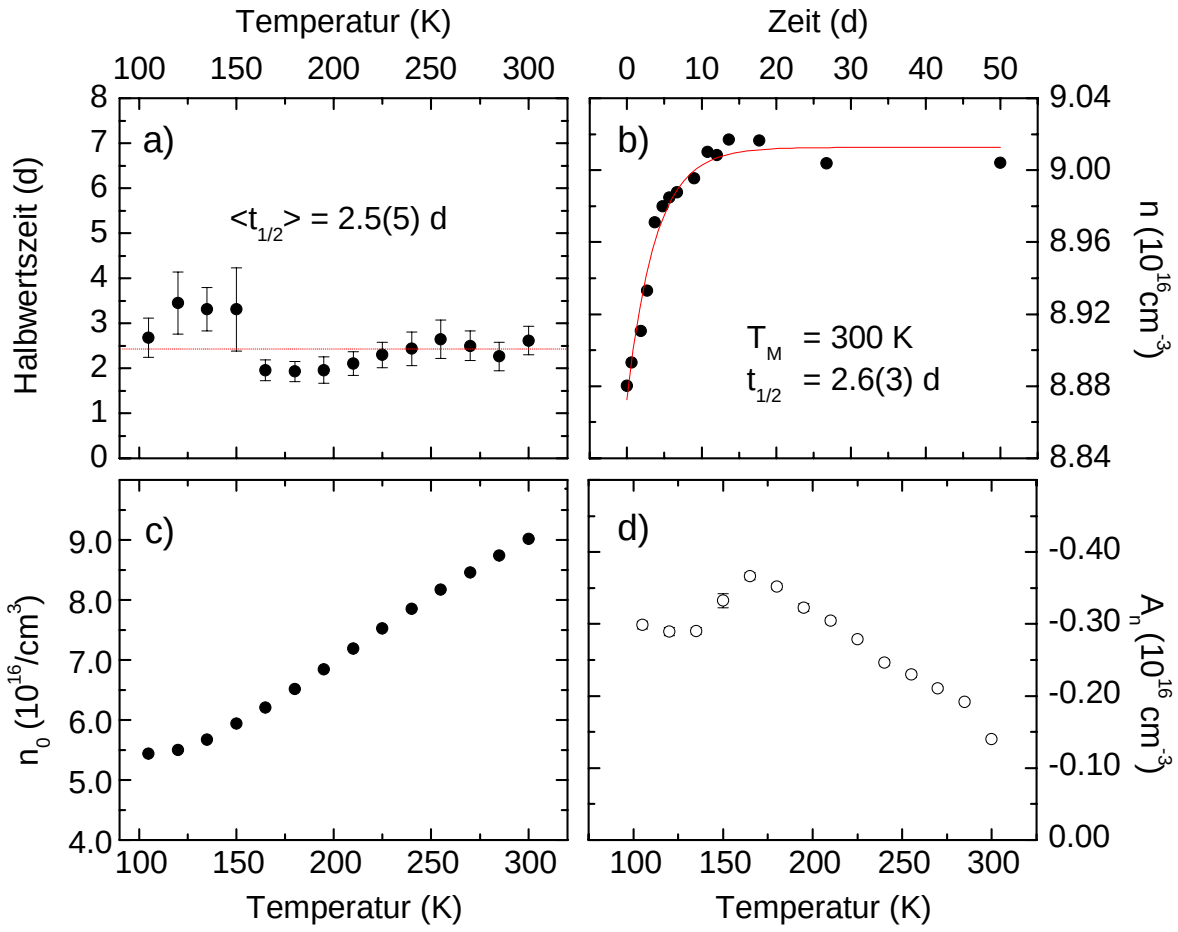


Abb. 5.11: Halldaten und die durch Anpassen von Gl. (5.4) erhaltenen Parameter von ^{77}Br-dotiertem GaN (1×10^{13} cm^{-2}, 260 keV) nach Tempern bei 1573 K. a) Halbwertszeit, b) Messwerte bei 300 K mit angepasster Theoriefunktion, c) Ladungsträgerkonzentration n_0 und d) Vorfaktor A_n.

Obwohl die gemessenen Effekte insgesamt sehr klein sind ($\Delta n \approx 5\,\%$ bei 100 K), ergibt das Anpassen von Gl. (5.4) eine sehr gut mit der Halbwertszeit des Isotops ^{77}Br (2.4 d, s. Anhang) übereinstimmende mittlere Halbwertszeit von 2.5(5) d (Abb. 5.11a). Auch hinsichtlich der Ladungsträgerkonzentration n_0 und dem Vorfaktor A_n ergeben sich physikalisch sinnvolle Werte (Abb. 5.11c,d). Sowohl die Ladungsträgerdichte n_0 als auch der Se-Anteil A_n frieren bei sinkenden Messtemperaturen erwartungsgemäß aus (die A_n-Werte sind in Abb. 5.11d negativ aufgetragen). Aus den A_n-Werten ergibt sich, dass nur 8(2) % aller Se-Atome elektrisch aktiviert wurden.

Das Zeitverhalten des spezifischen Widerstandes kann durch die in Abb. 5.12 zusammengefassten Werte unter Verwendung von Gl. (5.2) beschrieben werden. Das Anpassen der Messwerte ergibt hierbei in guter Übereinstimmung mit der Halbwertszeit von ^{77}Br

eine mittlere Halbwertszeit von 2.1(0.6) d (Abb. 5.12a). In Abb. 5.12b sind die bei 300 K aufgenommenen spezifischen Widerstandswerte zusammen mit der durch Gl. (5.2) an die Messwerte angepassten Funktion gezeigt. Die einzelnen Beiträge ρ_0, ρ_L und ρ_i zum gemessenen spezifischen Gesamtwiderstand sind in Abb. 5.12 c und Abb. 5.12 aufgetragen.

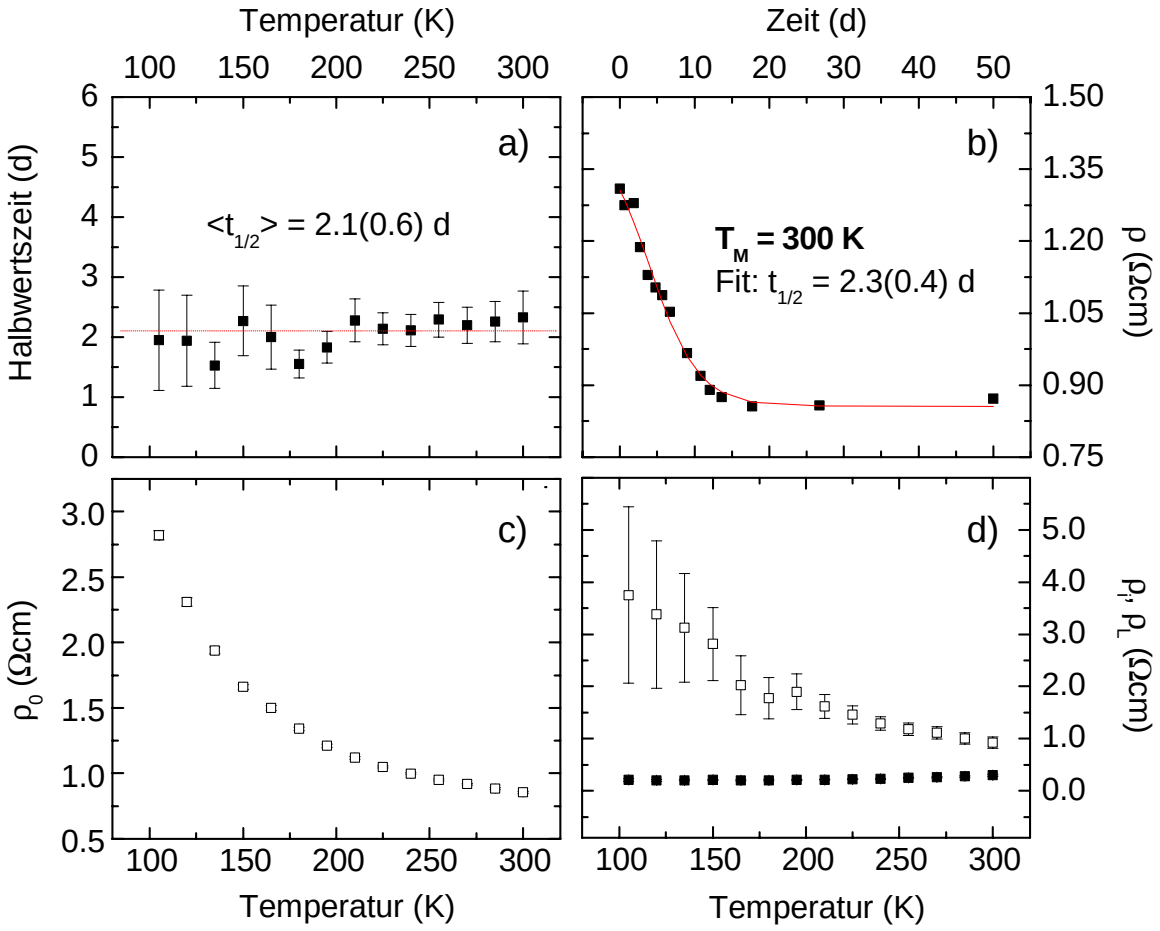


Abb. 5.12: Halldaten und die durch Anpassen von Gl. (5.2) erhaltenen Parameter von ^{77}Br-dotiertem GaN (1×10^{13} cm^{-2}, 260 keV) nach Tempern bei 1573 K. a) Halbwertszeit, b) bei 300 K gemessener spez. Widerstand mit angepasster Theoriefunktion, c) spezifischer Widerstand ρ_0 und d) spezifischer Widerstand ρ_i der implantierten Schicht und der niederohmigen Zwischenschicht ρ_L.

Für die niederohmige Zwischenschicht ergeben sich wieder nahezu temperaturunabhängige Widerstandswerte, die deutlich unterhalb der Werte für den spezifischen Widerstand von unbehandeltem GaN liegen. Das Temperaturverhalten von ρ_0 wird dabei exakt reproduziert. Der spezifische Widerstand der implantierten Schicht liegt nur unwesentlich über dem der nichtimplantierten Probenbereiche, obwohl dieser Bereich durch die Ionenimplantation geschädigt ist und hochohmiger sein sollte. Dies zeigt, dass durch Se freie Ladungsträger erzeugt werden, durch die der spezifische Widerstand reduziert wird. Dadurch wird das donatorartige Verhalten von Se und das neutrale Verhalten von Br in GaN wird auch durch die Auswertung der gemessenen spezifischen Widerstandswerte bestätigt.

5.3.2 Hallmobilität nach ^{77}Br-Implantation

Die in Abb. 5.13a dargestellten Hallmobilitäten zeigen ein ungewöhnliches Verhalten. Die Mobilität nimmt mit steigender Ladungsträgerkonzentration zu. Da durch die ^{77}Br Implantation keine Akzeptoren gebildet wurden, die zu einer Kompensation von donatorartigen Defekten führen können, erwartet man ein Abnehmen der Mobilität aufgrund der mit der Se-Konzentration ansteigenden Anzahl ionisierter Störstellen. Bei den verwendeten Proben handelt es sich nach Implantation um ein Zweischichtsystem bestehend aus GaN und implantierter GaN-Schicht. Der Einfluss der Ladungsträgerstreuung an den Grenzflächen muss daher berücksichtigt werden. Daher wurden die Mobilitätsdaten mit dem in Kap. 2.2.4 beschriebene Verfahren korrigiert [Loo97]. Die korrigierten Werte sind für die 0.5 h bzw. 50 d nach Tempern durchgeführten Messungen in Abb. 5.13a mit aufgetragen (○). Bis auf eine Änderung der Absolutwerte ergibt sich hinsichtlich des Zeitverhaltens der Mobilität keine Änderung.

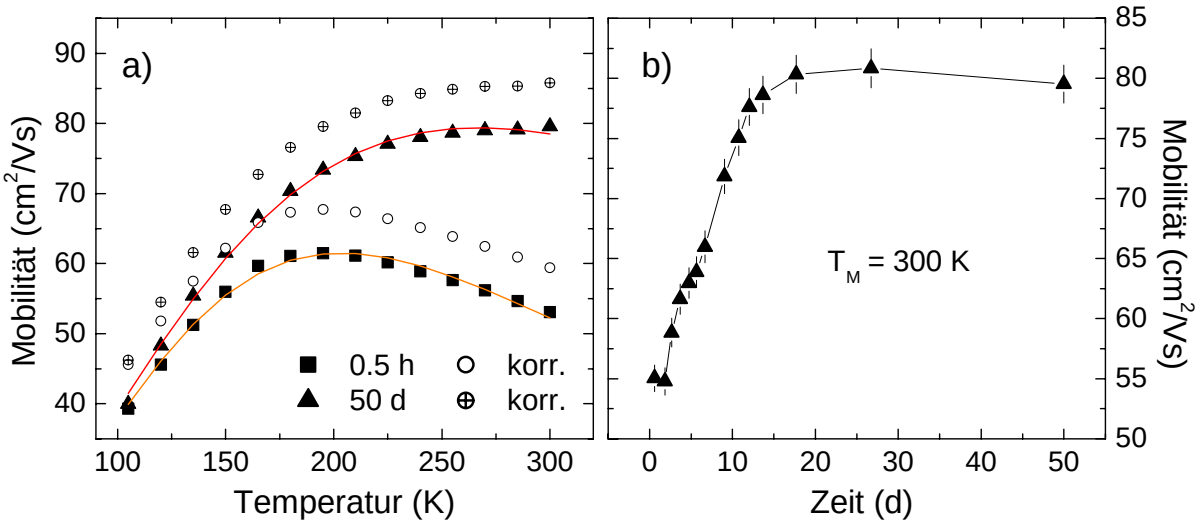


Abb. 5.13: a) Hallmobilität einer mit ^{77}Br dotierten GaN-Probe (1×10^{13} cm^{-2}, 260 keV) aufgenommen 0.5 h (■) bzw. 50 d (▲) nach dem Tempern bei 1573 K. Die durchgezogenen Linien wurden durch Gl. (5.5) an die Messwerte angepasst. Die korrigierten Werte (siehe Text) sind durch offene Kreise dargestellt. b) Bei 300 K gemessene Mobilität in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Tempern.

Mit der Matthiesen-Regel (vgl. Kap. 2) wurde versucht, die Messwerte näherungsweise durch die Mobilitätsanteile aus der Streuung an Phononen ($\propto T^{-3/2}$) und an ionisierten Störstellen ($\propto n_i^{-1}T^{3/2}$) anzupassen:

$$\mu_{Hall} \approx \left(\frac{1}{\mu_{iS}} + \frac{1}{\mu_P}\right)^{-1} \approx \left(\left(\frac{a}{T^e}\right)^{-1} + \left(\frac{b}{n_i T^d}\right)^{-1}\right)^{-1} \qquad (5.5)$$

Die durchgezogenen Linien in Abb. 5.13a wurden durch Anpassen von Gl. (5.5) an die Messwerte erhalten. Die Parameter *a* und *b* stellen Materialkonstanten dar, *T* entspricht der Messtemperatur und *e* bzw. *d* sind die jeweiligen Exponenten für Phononen- oder Stör-

stellenstreuung. Die Anzahldichte der ionisierten Störstellen geht durch n_i ein. Die Messwerte können gut durch Gl. (5.5) unter Verwendung der nahezu korrekten theoretischen Exponenten (■: $-e = d = 1.5$; ▲: $e = -1.1$, $d = 1.5$) beschrieben werden. Das Anpassen der Gl. (5.5) ergibt einen Anstieg der relativen Störstellendichte um 8(1)% innerhalb von 50 d. Da dieser Wert mit der maximal gemessenen Änderung der Ladungsträgerkonzentration von 7(1)% gut übereinstimmt, ist ein Zusammenhang zwischen der Se-Konzentration und der Anzahl ionisierter Störstellen trotz des konträren Verhaltens nicht auszuschließen. Um über den Mechanismus der Mobilitätszunahme detaillierte Aussagen machen zu können, sind jedoch weiterführende Experimente nötig.

5.5.3 PAC-Messungen an ^{77}Br-dotiertem GaN

Aufgrund einer geeigneten $\gamma\gamma$-Kaskade können mit dem Isotop ^{77}Br auch PAC-Messungen durchgeführt werden (s. Anhang). In Abb. 5.14a ist das *R(t)*-Spektrum der mit ^{77}Br dotierten (1×10^{13} cm^{-2}, 260 keV) GaN-Probe, an der auch die Hallmessungen durchgeführt wurden, zusammen mit der zugehörigen Fouriertransformierten *F(ω)* gezeigt (Abb. 5.14b). Die *c*-Achse wurde während der PAC-Messungen senkrecht zu der Detektorebene ausgerichtet.

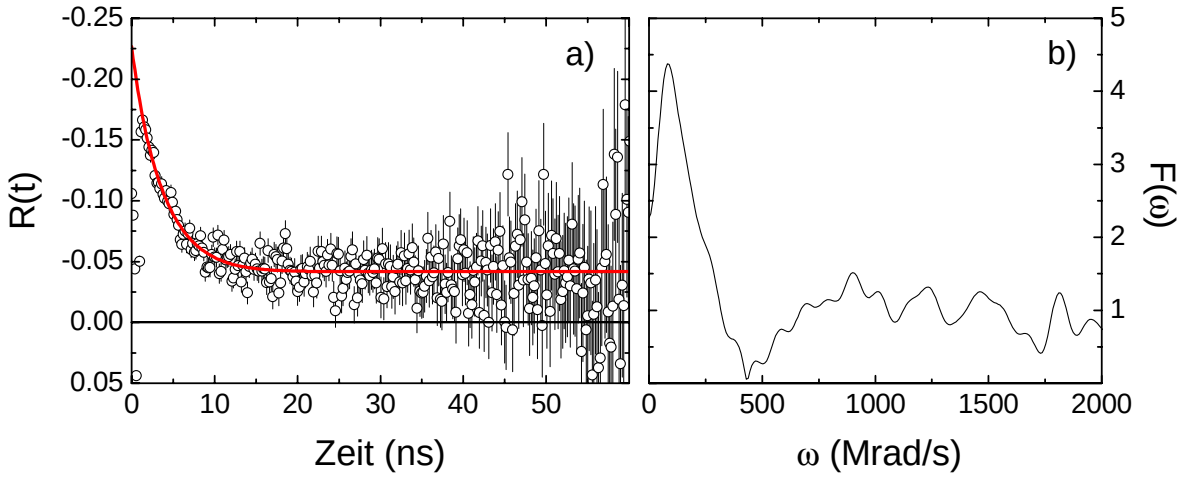


Abb. 5.14: a) R(t)-Spektrum einer ^{77}Br-implantierten GaN-Probe (1×10^{13} cm^{-2}, 260 keV) nach Tempern bei 1573 K. b) Fouriertransformierte F(ω) des R(t)-Spektrums. Die c-Achse der GaN-Probe wurde während der Messung senkrecht zur Detektorebene ausgerichtet.

Die PAC-Messungen zeigen, dass nach Tempern bei 1573 K 60% aller ^{77}Br-Atome substitutionell auf einem N-Platz eingebaut werden, der durch die Quadrupolkopplungskonstante $\nu_Q = 62(33)$ MHz gekennzeichnet ist. Die Verteilung $\Delta\nu_Q = 248(21)$ MHz (vgl. Abb. 5.14b) der Feldgradienten zeigt jedoch deutlich, dass die Sondenumgebung weitreichend gestört ist, wodurch auch die sehr schlechte elektrische Aktivierung (~ 8%) der implantierten ^{72}Se-Atome erklärbar ist. Eine mögliche Erklärung für das vergleichsweise schlechte Ausheilen von Se auf einem N-Platz ist der im Vergleich zu N (70 pm) deutlich größeren kovalente Radius (107 pm) [Huh95].

5.4 ^{72}Se-dotiertes GaN

5.4.1 Spezifischer Widerstand und Ladungsträgerkonzentration

In Kap. 4 konnten die für Se_N, As_N und Ge charakteristischen PL-Übergänge identifiziert werden. Der von Ge besetzte Gitterplatz konnte aber durch die PL-Experimente nicht eindeutig festgelegt werden. Untersucht man zusätzlich den Einfluss von Ge auf die elektronischen Eigenschaften, kann man aus dem akzeptor- bzw. donatorartigen Verhalten auf den Gitterplatz schließen (Ge_N bzw. Ge_{Ga}). Dazu wurde eine GaN-Probe mit dem Isotop ^{72}Se implantiert (1×10^{13} cm^{-2}, 260 keV), bei 1573 K getempert und analog zur bereits beschriebenen Vorgehensweise (Kap. 5.1) kontaktiert. Die Elementumwandlung von ^{72}Se über ^{72}As zu ^{72}Ge (s. Anhang) in GaN wurde dann über eine Zeitraum von 122 Tagen durch Hallmessungen untersucht.

In Abb. 5.15a,b ist der spezifische Widerstand ρ und die Ladungsträgerkonzentration n über der Messtemperatur aufgetragen. Die Messwerte wurden eine Stunde (geschlossene Symbole) bzw. 122 Tage (offene Symbole) nach dem Tempern aufgenommen. Dabei zeigt sich, dass während des radioaktiven Zerfalls von ^{72}Se der spezifische Widerstand zunimmt (Abb. 5.15a) und gleichzeitig die Ladungsträgerkonzentration abnimmt (Abb. 5.15b). Im Gegensatz zur Ladungsträgerkonzentration ist die absolute Änderung des spezifischen Widerstandes innerhalb von 122 d bei 300 K (6 %) deutlich geringer als bei tiefen Temperaturen (20 %).

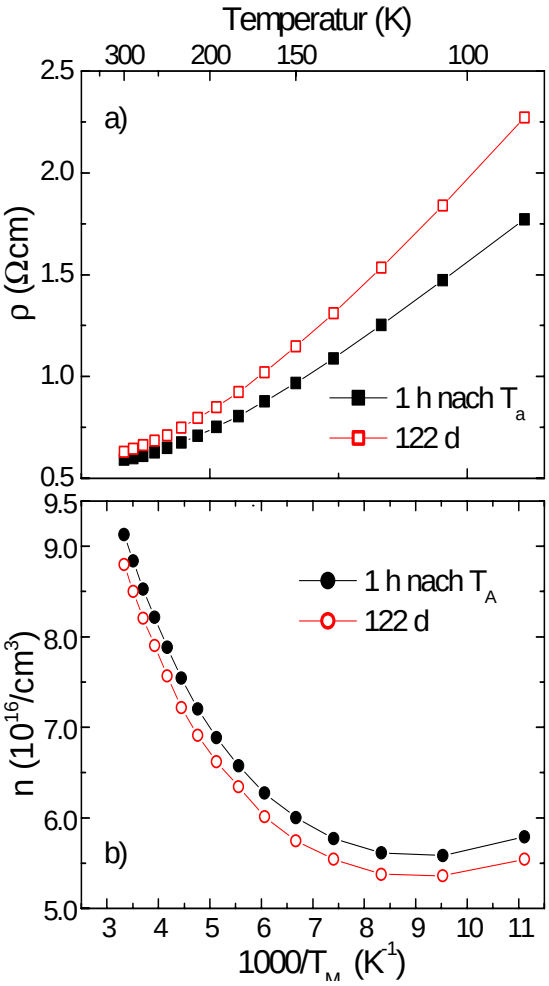


Abb. 5.15: a) Spezifischer Widerstand ρ und b) Ladungsträgerkonzentration n von ^{72}Se-dotiertem (1×10^{13} cm^{-2}, 260 keV) GaN in Abhängigkeit von der Messtemperatur. Die Daten wurden 1 h (geschlossene Symbole) bzw. 122 d (offene Symbole) nach dem Tempern bei 1573 K aufgenommen.

Das Abnehmen der Ladungsträgerkonzentration kann erklärt werden, wenn man übereinstimmend mit den Annahmen aus Kap. 5.3 davon ausgeht, dass $^{72}Se_N$ einen Donator bildet und Ge einen Akzeptor darstellt und somit den N-Platz besetzt (Ge_N). Ein Platzwechsel von Ge würde sich in einer konstanten Ladungsträgerkonzentration äußern, da in diesem Fall nur der Se_N Donator durch den Ge_{Ga} Donator ersetzt werden würde.

Die durch Anpassen von Gl. (5.6) gewonnenen Halbwertszeiten $t_{½}$ und Parameter n_0, bzw. A_n sind in Abb. 5.16 zusammen mit der bei 300 K aufgenommenen Ladungsträgerkonzentration dargestellt.

$$\begin{aligned} n(t) &= n_0 + n_{Se}(t) - n_{Ge}(t) \\ &\cong n_0 + A_n^{Se} e^{-(\ln 2)t/t_{1/2}^{Se}} - A_n^{Ge}(1 - e^{-(\ln 2)t/t_{1/2}^{Se}}) \qquad t > 24\ h \\ &= n_0' + 2A_n^{Se} e^{-(\ln 2)t/t_{1/2}^{Se}} \end{aligned} \tag{5.6}$$

Um die Anzahl der freien Parameter möglichst klein zu halten, wurden aufgrund der wesentlich größeren Halbwertszeit von Se (8.4 d) gegenüber As (26 h) die Ge wie auch die As-Konzentration durch die Halbwertszeit von Se beschrieben. Bei isotopenreiner Implantation sind die Vorfaktoren A_n^{Ge} und $A_n^{Se} \equiv A_n$ praktisch identisch. Für $t > 24$ h ist der hierbei eingeführte systematische Fehler gegenüber dem Messfehler vernachlässigbar.

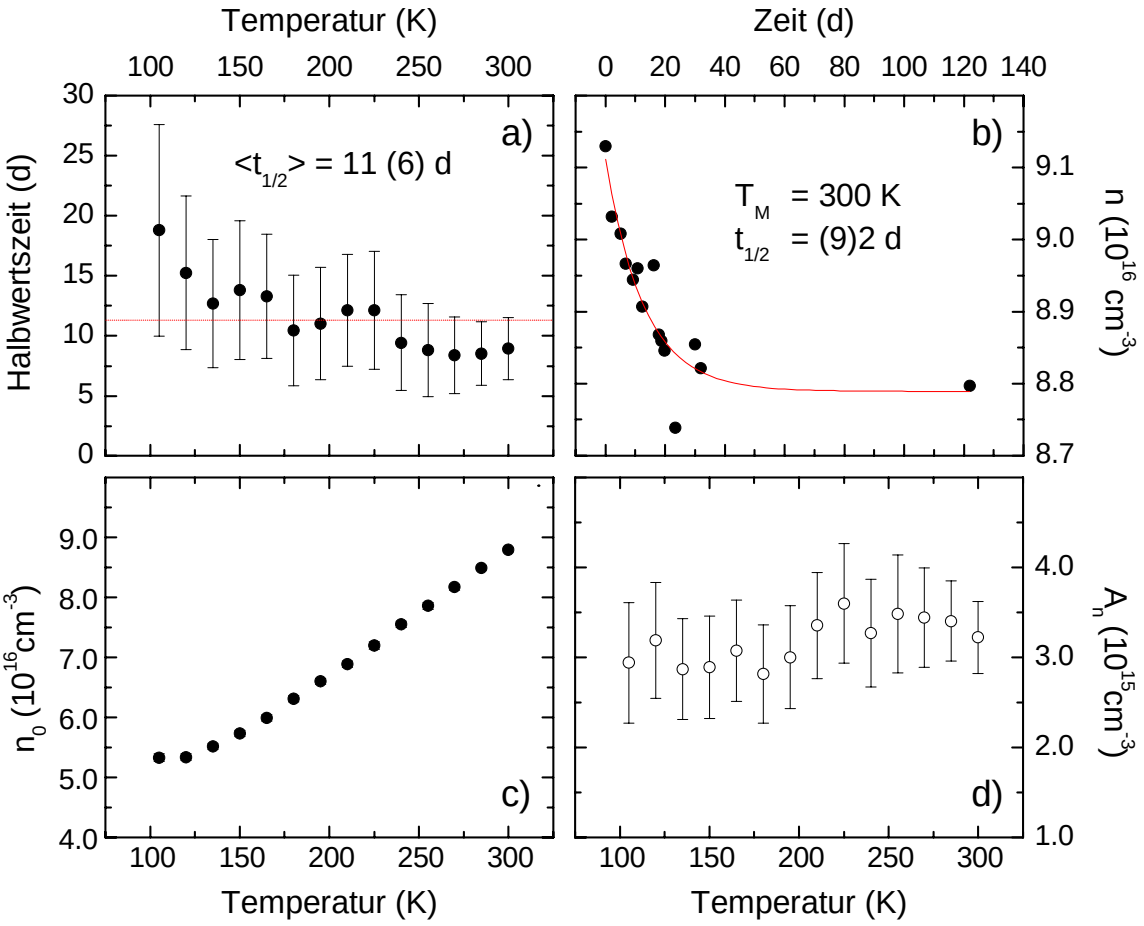


Abb. 5.16: Halldaten und die durch Anpassen von Gl. (5.6) ermittelten Parameter von ^{72}Se-dotiertem GaN (1×10^{13} cm^{-2}, 260 keV) nach Tempern bei 1573 K. a) Halbwertszeit, b) bei 300 K gemessene Ladungsträgerkonzentration mit angepasster Theoriefunktion, c) Ladungsträgerkonzentration n_0 und d) Vorfaktor A_n.

Durch Anpassen von Gl. (5.6) erhält man eine mittlere Halbwertszeit von 11(6) d. Innerhalb des Fehlers stimmt dieser Wert mit der Halbwertszeit des Isotops ^{72}Se überein,

wobei bei Messtemperaturen oberhalb von 240 K eine wesentlich bessere Übereinstimmung erzielt wird. Die beim Anpassen freien Parameter n_o und A_n zeigen das Ausfrieren der intrinsischen Ladungsträger n_0 (Abb. 5.16c) und einen, wie auch nach ^{77}Br-Implantation, nur wenig von der Temperatur abhängigen Vorfaktor A_n (Abb. 5.16d). Die A_n-Werte zeigen analog zu den in Kap. 5.3 dargestellten Experimenten, dass nur 6(1) % aller implantierten Se-Ionen nach dem Tempern elektrisch aktiviert wurden.

Ob das zu N isoelektronische As kompensierend wirkt oder eine neutrale Störstelle bildet, kann anhand der vorliegenden Daten nicht geklärt werden, da innerhalb der Messfehler beide Fälle erklärt werden können.

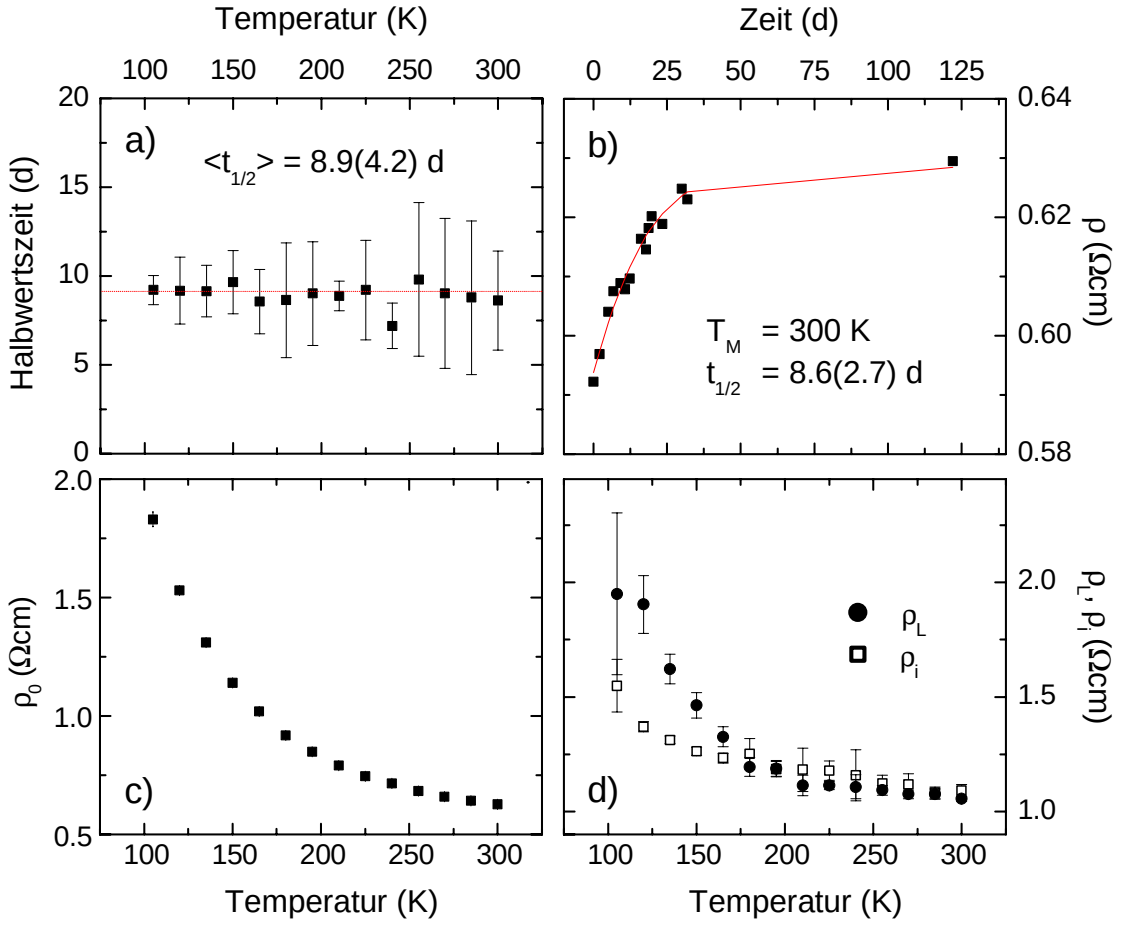


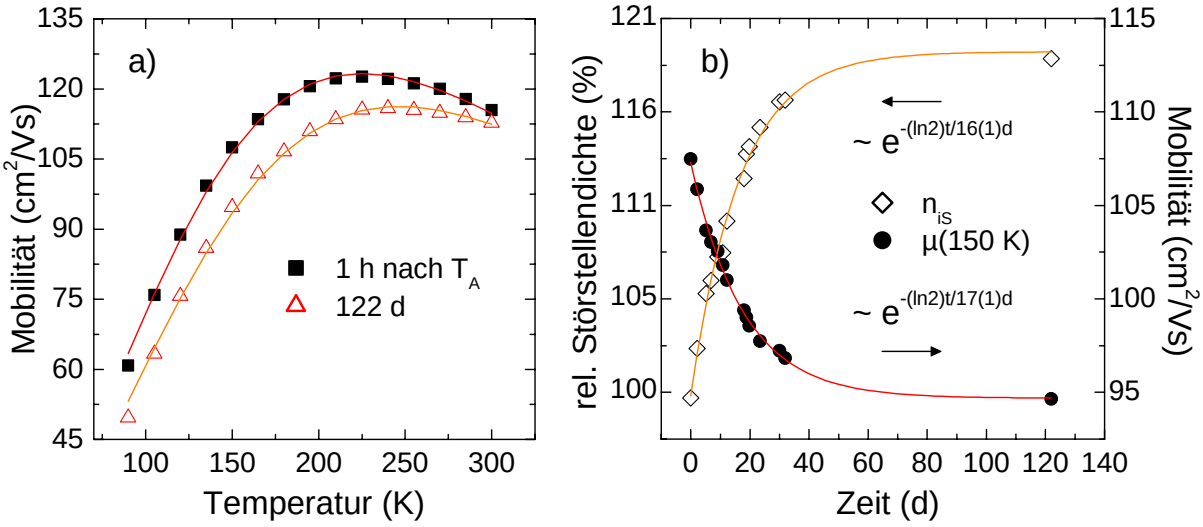
Abb. 5.17: Halldaten und Ergebnisse der an die Messwerte angepassten Gl. (5.6) von ^{72}Se-dotiertem GaN (1×10^{13} cm^{-2}, 260 keV) nach Tempern bei 1573 K. a) Halbwertszeit, b) Messwerte bei 300 K mit angepasster Theoriefunktion, c) spezifischer Widerstand ρ_0 und d) spezifischer Widerstand ρ_i der implantierten Schicht und der niederohmigen Zwischenschicht ρ_L.

Durch Anpassen der gemessenen spezifischen Widerstände durch das in Kap. 5.1 vorgestellte Modell (Gl. (5.2)) ergibt sich eine mittlere Halbwertszeit von 8.9(4.2) d in guter Übereinstimmung mit der Halbwertszeit des Isotops ^{72}Se (8.9 d) (Abb. 5.17a). Als Beispiel sind in Abb. 5.17b die bei 300 K gemessenen spezifischen Widerstände und die durch Gl. (5.2) angepasste Funktion über der Zeit nach dem Tempern aufgetragen.

Die sich aus dem Anpassen von Gl. (5.2) an die Messwerte ergebenden einzelnen Beiträge zum spezifischen Widerstand sind in den Abb. 5.17c,d gezeigt. Die Interpretation erfolgt analog zu den vorhergehenden Kapiteln und sollen an dieser Stelle nicht mehr wiederholt werden.

5.4.2 Hallmobilität nach ^{72}Se-Implantation

Da während des Zerfalls von ^{72}Se zu ^{72}Ge der Se-Donator durch den Ge-Akzeptor ersetzt wird, erwartet man eine konstant bleibende Anzahl ionisierter Störstellen. Da die Löchermobilitäten meist kleiner als die Elektronenmobilitäten sind [Edg99], sollte die Mobilität mit steigender Ge_N Konzentration dennoch abnehmen. Wie in Abb. 5.18a gezeigt, wird dies innerhalb des Messzeitraumes von 122 Tagen auch beobachtet. Es fällt hierbei aber auf, dass die Mobilität insbesondere im Bereich tiefer Temperaturen abnimmt. Dies deutet auf eine sich zusätzlich ändernde Störstellendichte hin.



<u>Abb. 5.18:</u> a) Hallmobilität einer mit ^{72}Se dotierten GaN-Probe (1×10^{13} cm^{-2}, 260 keV), aufgenommen 1 h (■) bzw. 122 d (△) nach dem Tempern bei 1573 K. Die durchgezogenen Linien wurden durch Gl. (5.5) angepasst. b) Bei 150 K gemessene Mobilität (•) und relative Störstellendichte (◇) in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Tempern. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen mit einfachen Exponentialfunktionen.

In Abb. 5.18b ist die bei 150 K gemessene Mobilität (•) über der Zeit aufgetragen. Die Messdaten wurden mit einer einfachen Exponentialfunktion angepasst. Es ergibt sich für die zeitliche Entwicklung der Mobilität eine Zeitkonstante von 17(1) d. Die an die Messwerte durch Gl. (5.5) angepassten (e = -1.3 und d = 1.5) relativen Störstellendichten n_{iS} sind ebenfalls in Abb.5.18b über der Zeit aufgetragen, wobei eine eindeutige Zunahme der Störstellendichte während des Zerfalls von ^{72}Se zu verzeichnen ist. Das Anpassen einer Exponentialfunktion an die n_{iS}-Werte liefert eine Zeitkonstante von 16(1) d in sehr guter Übereinstimmung mit der Zeitkonstanten aus den gemessenen Mobilitätswerten. Vergleicht man zusätzlich die absolute Mobilitätsänderung (11 %) mit der Änderung der relativen Störstellendichte (22 %) im gleichen

Zeitraum, so ergibt sich näherungsweise eine Proportionalitätskonstante von $(\Delta m/\Delta n_{iS}) = 0.5$. Setzt man diesen Wert in eine Ratengleichung (Gl. (5.7)) ein, so kann in einem einfachen Ansatz auch der im Vergleich zur ^{72}Se Halbwertszeit (11.4 d) größere Wert der durch die Exponentialfunktion angepassten Zeitkonstanten (~17 d) erklärt werden:

$$\frac{d\mu}{dt} = -\lambda_{mess}\mu \overset{!}{=} -0.5\,\lambda_{Se}\,\mu \;\Rightarrow\; \mu \sim e^{-(\ln 2)t/2t_{1/2}^{Se}} \tag{5.7}$$

Im Exponenten erhält man daher die doppelte Halbwertszeit $t_{eff} = 2\,t_{1/2}^{Se} = 16.8$ d. Die Messungen zeigen somit, dass die Abnahme der Mobilität nicht alleine durch die geringere Löchermobilität erklärt werden kann, sondern es müssen während des ^{72}Se-Zerfalls zusätzliche ionisierte Störstellen erzeugt werden. Da Ge mit einem kovalenten Radius von 122 pm wesentlich größer ist als ein N-Atom (70 pm), kann das Gitter lokal verzerrt und die Streupotentiale dadurch größer werden. Ein größeres Streupotential kann sich dann bei Anpassen von Gl. (5.5) auch in Form einer höheren Störstellendichte äußern, da eine zeitliche Änderung der Streupotentiale nicht berücksichtigt wird.

5.5 ^{71}As-dotiertes GaN

5.5.1 Spezifischer Widerstand und Ladungsträgerkonzentration

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass As und Ge in GaN einen N-Platz besetzen und dabei Ge_N einen Akzeptor bildet. Ob durch As tatsächlich Ladungsträger kompensiert werden [Met78], konnte aus den gezeigten Daten nicht ermittelt werden. Darüber hinaus konnte durch PL-Experimente (Kap. 4.3) kein Nachweis für die Existenz des Ga_N-Anti-site Defektes erbracht werden. Um zusätzliche Informationen über As-, Ge- und Ga-Zustände in GaN zu erhalten, wurde eine GaN-Probe mit dem Isotop ^{71}As implantiert (1×10^{13} cm^{-2}, 260 keV), bei 1573 K getempert und mit In-Kontakten versehen. Die Elementumwandlung von ^{71}As über ^{71}Ge zu ^{71}Ga (vgl. Kap. 7) wurde über einen Zeitraum von 103 d durch Hallmessungen verfolgt.

In Abb. 5.19 sind der spezifische Widerstand ρ und die Ladungsträgerkonzentration n direkt und 103 d nach dem Tempern über der Messtemperatur aufgetragen. Dabei zeigt sich, dass die Ladungsträgerkonzentration abnimmt, während der spezifische Widerstand im Vergleich zur geringen Änderung der Ladungsträgerkonzentration auffällig stark zunimmt. Die Abnahme der Ladungsträgerkonzentration kann weder durch die Reihe As_{Ga}-Ge_{Ga}-Ga_{Ga} noch durch As_N-Ge_N-Ga_N und den damit verbundenen Akzeptor- bzw. Donatorzuständen erklärt werden. Ferner lässt sich aus den sehr kleinen gemessenen Änderungen der Ladungsträgerkonzentration n keine eindeutige Aussage über das elektrische Verhalten von As (kompensierend oder nicht) treffen. Insbesondere erreicht der Messfehler von n eine zur absoluten Änderung ($\Delta n \sim 1.5\,\%$ bei 300 K) vergleichbare Größenordnung. Im Gegensatz zur bisherigen Vorgehensweise wurden daher die Werte nicht mit einer die Gesamtkonzentration

n(t) beschreibenden Gleichung angepasst, sondern lediglich mit einer einfachen Exponentialfunktion. Die Interpretation der Daten erfolgt anschließend durch einen Vergleich mit den bei verschiedenen Ansätzen theoretisch zu erwartenden Messkurven.

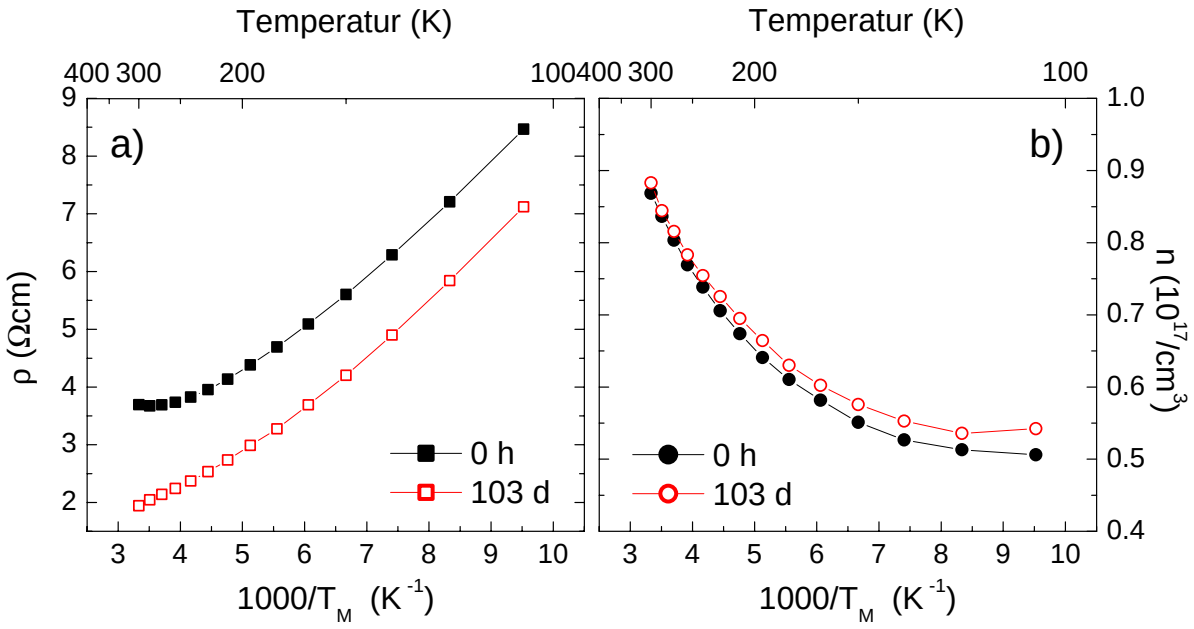


Abb. 5.19: a) Spezifischer Widerstand ρ und b) Ladungsträgerkonzentration n von ^{71}As-dotiertem GaN (1×10^{13} cm^{-2}, 260 keV) in Abhängigkeit von der Messtemperatur. Die Daten wurden direkt (geschlossene Symbole) bzw. 103 d (offene Symbole) nach dem Tempern bei 1573 K aufgenommen.

Das Anpassen einer Exponentialfunktion ($n = n_0 + A_n \exp(-(\ln 2)t / t_{1/2})$ liefert eine mittlere Halbwertszeit von 5(2) d und stimmt somit etwa innerhalb des Fehlers mit der Halbwertszeit von ^{71}As (2.7 d) überein (Abb. 5.20a). Erwartungsgemäß zeigt sich sowohl das Ausfrieren der intrinsischen Ladungsträger, wie auch dem Anteil A_n der durch die ^{71}As-Implantation erzeugten Ladungsträger mit abnehmender Messtemperatur (Abb. 5.20c bzw. Abb. 5.20d).

Es gibt mehrere Möglichkeiten, eine zunehmende Ladungsträgerkonzentration zu erklären. In Tab. 5.1 sind die verschiedenen Fälle zusammengefasst. Hierbei muss auch die, bei einem evtl. stattfindenden Platzwechsel erzeugte Leerstelle und das Besetzten der ursprünglich freien Gitterplatzes berücksichtigt werden, da dadurch die Ladungsträgerbilanz ebenfalls beeinflusst wird. In GaN bildet die N-Leerstelle einen Einfachdonator (V_N^+), während die Ga-Leerstelle einen dreifach geladenen Akzeptor darstellt (V_{Ga}^{3-}).

Im Gegensatz zu den in Kap. 5.4 gezeigten Daten, bildet Ge in keinem der in Tab. 5.1 zusammengestellten Fälle einen Akzeptor. Darüber hinaus ist zur Erklärung der Ladungsträgerzunahme in allen Fällen ein Platzwechsel erforderlich. Die unter Fall 3 dargestellte Situation zeigt die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Hierbei verhalten sich alle beteiligten Ionen neutral, und die zusätzlichen Ladungsträger werden durch die hinzukommende N-Leerstelle und die dabei verschwindenden kompensierenden Ga-Leer-

stellen freigesetzt. Dieser Fall ist auch kompatibel mit den ^{72}Se-Daten, da As_N und Ga_{Ga} zwanglos als neutral angesehen werden können und Ge in dieser Probe eventuell elektrisch nicht aktiviert werden konnte. Übereinstimmend mit den PL-Daten wird auch aus Sicht der elektrischen Messungen kein Ga_N-Anti-site nachgewiesen.

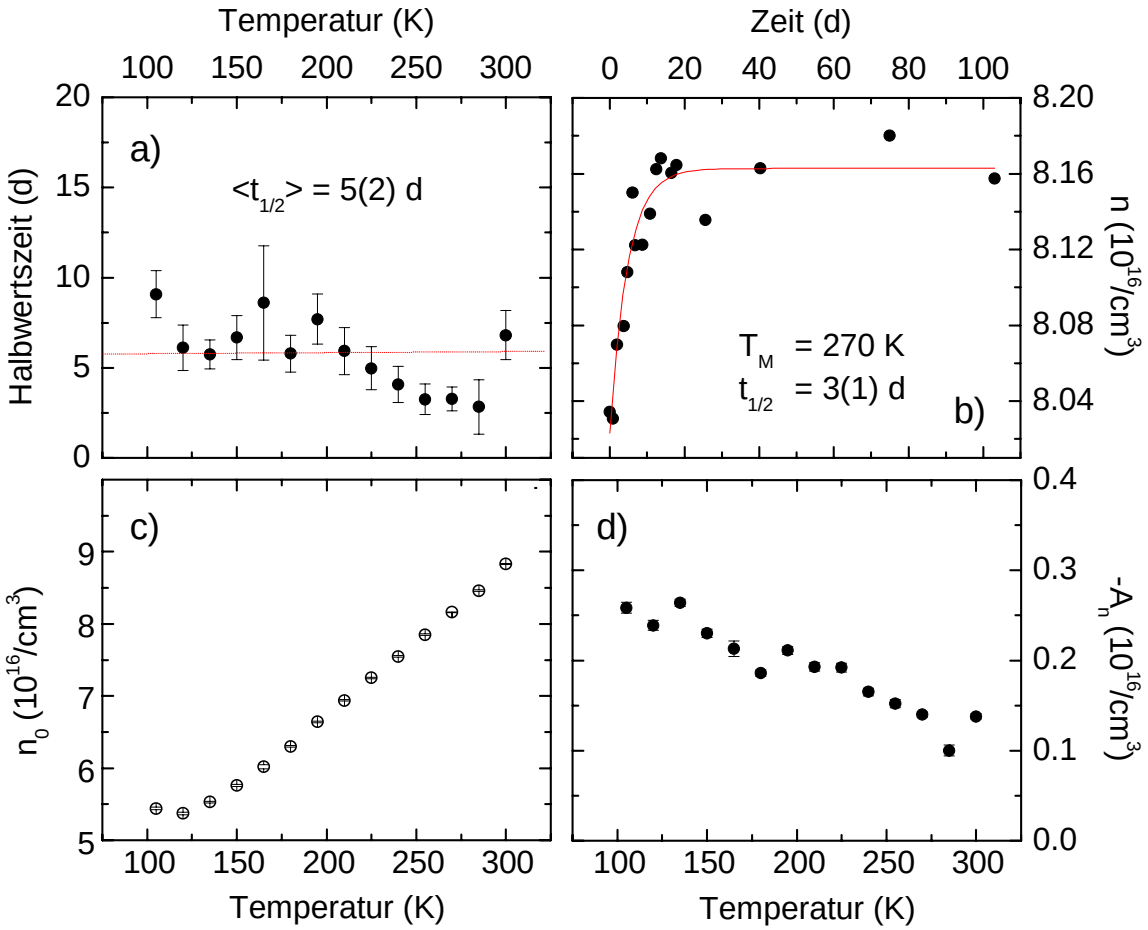
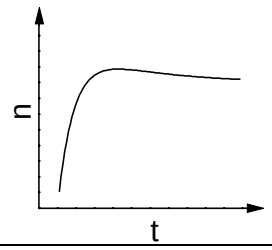
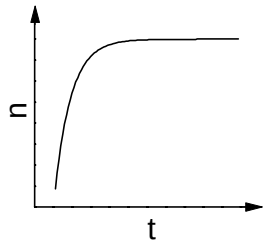
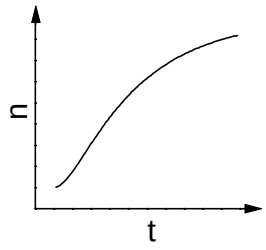


Abb. 5.20: Halldaten und die beim Anpassen der Messwerte mit einer Exponentialfunktion erhaltenen Parameter: a) Halbwertszeit, c) Netto-Ladungsträgerkonzentration n_0 und d) Vorfaktor A_n in Abhängigkeit von der Messtemperatur. b) Bei 270 K gemessene Ladungsträgerkonzentration und die daran angepasste Exponentialfunktion.

Mit der von Jenkins *et al.* [Jen89] berechneten Aktivierungsenergie von 400 meV für den Ga_N-Defekt, kann man anhand der Beziehung $n \sim n_0 \exp(-E_A/k_BT)$ abschätzen, dass bei 10^{17} cm^{-3} insgesamt vorhandenen Anti-sites nur etwa 10^{14} cm^{-3} thermisch ionisiert sind und somit die Ga_N-Anti-sites unter die Nachweisgrenze fallen. Es muss aber darauf hingewiesen werden, dass die Fälle 1-3 anhand der gezeigten Daten nicht unterschieden werden können.

Der vierte Fall zeigt, dass bei einem Platzwechsel während des Übergangs von ^{71}Ge zu ^{71}Ga der Anstieg der Ladungsträgerkonzentration wesentlich langsamer erfolgt als in den Messungen beobachtet. Dieser Fall kann daher, obwohl auch er zu einer Konzentrationserhöhung führt, ausgeschlossen werden.

Tab. 5.1: Zusammenstellung verschiedener Ladungsträgerbilanzen, wobei n(t) den Platzwechsel aufgrund des radioaktiven Zerfalls berücksichtigt. Die verwendeten Bezeichnungen stehen für: N = neutrales Verhalten, D = donatorartig, K = kompensierend, + = Erzeugung und - = Vernichtung der jeweiligen Leerstelle bei einem Platzwechsel.

Fall	***As***	***Ge***	***Ga***	V_N	V_{Ga}	***Platzwechsel***	***n = f(t)***
1	N	D	N	+	-	As → Ge	
2	K	D	N	+	-	As → Ge	
3	N	N	N	+	-	As → Ge	
4	N	N	N	+	-	Ge → Ga	

In Abb. 5.21b ist der bei 270 K gemessene spezifische Widerstand über der Zeit aufgetragen. Das Anpassen der Messwerte mit einer Exponentialfunktion ergibt eine mittlere Halbwertszeit von 3.8(0.4) d. Die Abnahme des spezifischen Widerstandes steht damit im Einklang mit der Zunahme der Ladungsträgerkonzentration und zeigt ein analoges Zeitverhalten. Der spezifische Widerstand ρ_0 nimmt dabei mit steigender Temperatur ab, während der Vorfaktor A_ρ zu tiefen Temperaturen hin ebenfalls abnimmt. Auch dieses Verhalten spricht dafür, dass alle implantierten Ionen sich neutral verhalten, da scheinbar zu tiefen Temperaturen hin die Leitfähigkeit nicht durch die implantierte Schicht bestimmt wird, wie es in den bisher gezeigten Experimenten der Fall war.

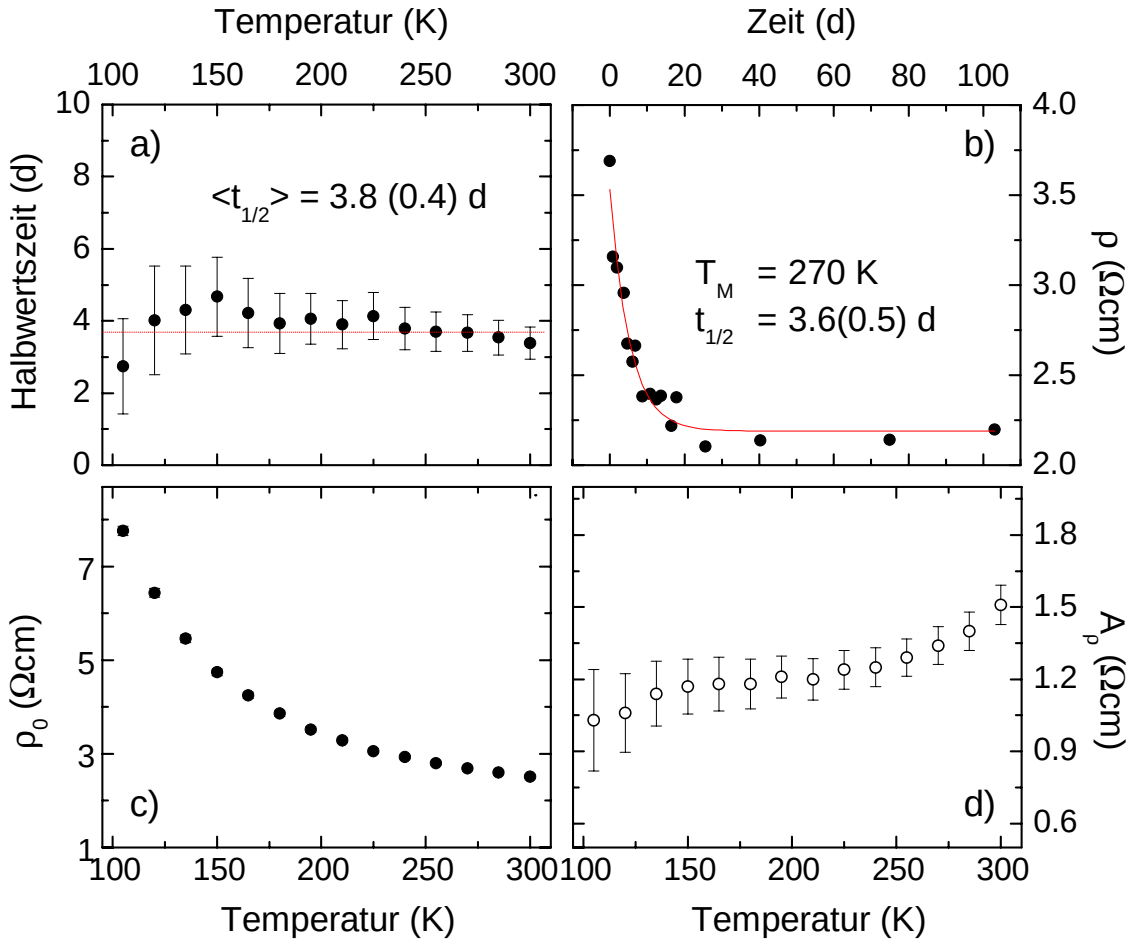


Abb. 5.21: Halldaten und die beim Anpassen einer Exponentialfunktion erhaltenen Parameter: a) Halbwertszeit, c) spezifische Widerstand ρ_0 und d) Vorfaktor A_ρ in Abhängigkeit von der Messtemperatur. b) Bei 270 K gemessener spezifischer Widerstand und die daran angepasste Exponentialfunktion.

5.5.2 Hallmobilität nach ^{71}As-Implantation

Der Einfluss der ^{71}As-Implantation auf die Hallmobilität ist äußerst groß. Wie in Abb. 5.22a dargestellt ändern sich die Mobilitätswerte während des Zerfalls von ^{71}As zu ^{71}Ga um nahezu 100 %. Durch Anpassen von Gl. (5.5) an die Mobilitätswerte (durchgezogene Linien in Abb. 5.22a) wurde die relative Störstellendichte n_{iS} ermittelt. Die Werte sind in Abb. 5.22b (◇) über der Zeit aufgetragen. Dabei zeigt sich, dass übereinstimmend mit dem in Tab. 5.1 dargestellten dritten Fall ($V_{Ga}^{3-} \rightarrow V_N^{+}$), die Anzahl der ionisierten Störstellen abnimmt, wodurch die ansteigende Mobilität erklärt werden kann. Auch die Zeitkonstanten, die durch Anpassen einer Exponentialfunktion an die bei 300 K gemessenen Mobilitätswerte (•) bzw. die n_{iS}-Werte (◇) gewonnen wurden, stimmen mit 6(1) d und 8(1) d relativ gut überein (Abb. 5.22b).

Zusammenfassend ergibt sich die beste Übereinstimmung der Messwerte mit dem in Tab. 5.1 vorgeschlagenen dritten Fall. Dies bedeutet, dass nach ^{71}As Implantation As auf

einem N-Platz in GaN eingebaut wird und sich neutral verhält. Beim Zerfall von ^{71}As zu ^{71}Ge findet ein Platzwechsel statt, wonach sich ^{71}Ge auf einem Ga-Platz befindet. Dabei wird eine N-Leerstelle erzeugt und eine Ga-Leerstelle vernichtet. Übereinstimmend mit den PL-Messungen an ^{71}As-dotiertem GaN wird kein Ga_N-Anti-site gebildet.

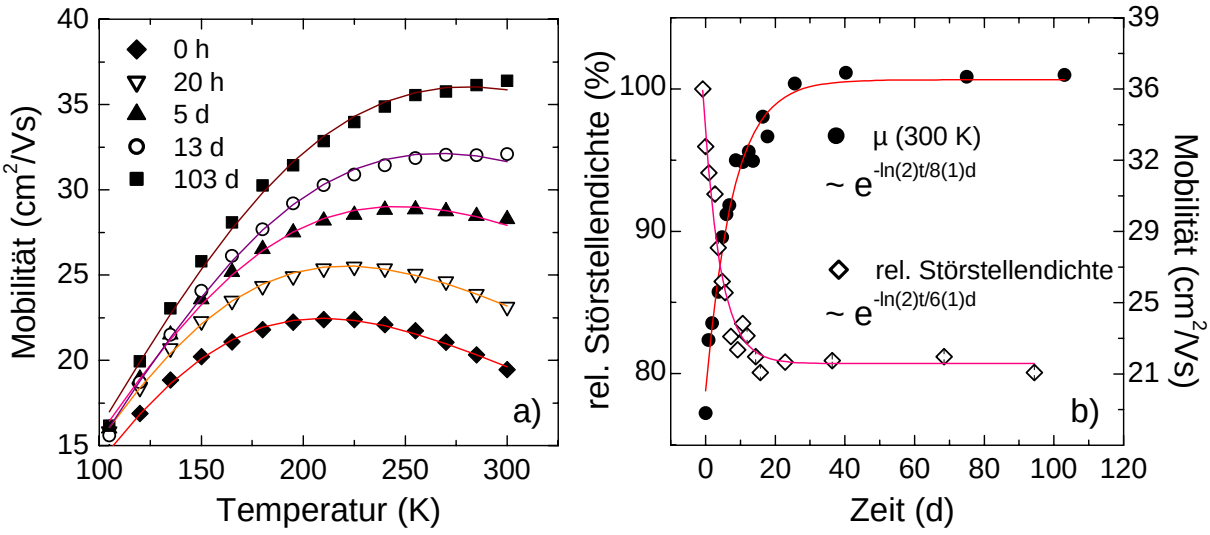


Abb. 5.22: a) Hallmobilitäten einer mit ^{71}As-implantierten GaN-Probe (1×10^{13} cm^{-2}, 260 keV) aufgenommen 0 h, 20 h, 5 d, 13 d und 103 d nach Tempern bei 1573 K. Die durchgezogenen Linien wurden durch Gl. (5.5) an die Messwerte angepasst. b) Bei 300 K gemessene Mobilität μ (•) und relative Störstellendichte (◇) in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Tempern. Die durchgezogenen Linien wurden durch eine Exponentialfunktion angepasst.

In PL-Messungen an mit ^{71}As und ^{72}Se dotiertem GaN wurden identische Linien für den Ge-Übergang gemessen. Dies steht aber im Widerspruch mit den Halldaten aus Kap. 5.4 und Kap. 5.5, die Ge auf verschiedenen Gitterplätzen lokalisiert sehen. Eine mögliche Erklärung für diesen Widerspruch ist, dass der Zerfallsrückstoss nicht alle Atome von ihrem ursprünglichen Gitterplatz versetzt, sondern nur einen bestimmten Anteil aller implantierten Atome. Es ist daher denkbar, dass durch die PL-Messungen nur der auf einem N-Platz verbleibende Anteil aller Ge-Atome gemessen wird, während die einen Platzwechsel durchführenden Ge-Atome nicht zu messbarer Lumineszenz führen. Um diese offenen Fragen zu klären, sind aber weiterführende Experimente notwendig.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die optischen und elektrischen Eigenschaften verschiedener Dotieratome in GaN untersucht. Um eine chemisch eindeutige Identifikation der in der Bandlücke erzeugten Zustände vornehmen zu können, wurden radioaktive Isotope als Dotieratome verwendet. Durch den radioaktiven Zerfall der implantierten Isotope ist die Konzentration der erzeugten Zustände und der damit verbundenen elektrischen und optischen Eigenschaften zeitabhängig. Dadurch war es erstmals an GaN möglich, eine chemisch eindeutige Identifikation verschiedener nach der Ionenimplantation beobachteten Photolumineszenzübergänge durchzuführen. Der Einfluss dieser Dotieratome auf die Ladungsträgerkonzentration und die Ladungsträgermobilität konnte durch die zeitlich variierenden Messwerte von den statischen Implantationsdefekten separiert und unabhängig von den entstandenen Implantationsschäden oder Temperdefekten untersucht werden.

Für eine effiziente elektrische und optische Aktivierung der implantierten Dotieratome ist ein geeignetes Anlassverfahren erforderlich. Die Leistungsfähigkeit verschiedener Tempermethoden wurde durch PAC-Messungen untersucht. Dadurch konnten neue Informationen über das Ausheilverhalten der unmittelbare Umgebung der implantierten Atome gesammelt werden, die die bisher veröffentlichten makroskopischen Daten (XRD, RBS, TEM etc.) ergänzen.

Ausheilverhalten von GaN: Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen zeigen, dass das standardmäßig durchgeführte Tempern unter N_2 und NH_3-Atmosphäre nur Anlasstemperaturen von maximal 1373 K erlaubt, wobei nur 60 % aller Sondenatome auf ungestörten Gitterplätzen in GaN eingebaut werden. Höhere Anlasstemperaturen lassen sich durch das Aufbringen von AlN- oder SiN-Schichten auf die GaN-Oberfläche erreichen. Diese Schichten können epitaktisch aufgewachsen oder durch Zusatz von elementarem Al oder Si beim Tempern erzeugt werden. Die dadurch mögliche Steigerung der Anlasstemperatur auf 1585 K erhöht den auf ungestörten Gitterplätzen eingebauten Sondenanteil auf 85 %. Dabei reduziert sich die Breite der Feldgradientenverteilung im Vergleich zu den unter N_2- oder NH_3-Atmosphäre getemperten Proben deutlich, woraus auf eine weitreichenderes Ausheilen der Implantationsschäden geschlossen werden kann.

Obwohl das vollständige Ausheilen des GaN-Gitters nach Ionenimplantation auch bei Anlasstemperaturen von bis zu 1585 K nicht erreicht wird, konnte ein deutlicher Anteil der implantierten Isotope optisch und elektrisch aktiviert und folgende PL-Linien chemisch eindeutig identifiziert werden:

Silber: Durch Ag konnten erstmals vier PL-Übergänge bei 1.573 eV, 1.594 eV, 1.600 eV und 1.610 eV nachgewiesen werden, die von jeweils zwei TO^L-Phononenrepliken begleitet werden. Die Rekombination erfolgt unter Beteiligung zweier Niveaus mit thermischen Ionisierungsenergien (E_{ti}) von 9 meV und 61 meV. Bei Raumtemperatur wird Ag nicht ionisiert und bildet keinen Doppelakzeptor.

Arsen: In GaN wird durch As ein breites Band durch an isoelektronische As-Störstellen gebundene Exzitonen verursacht, dessen Nullphononenlinie bei 2.945 eV liegt. Der Einbau von As auf einem N-Platz wird durch die Hallmessungen bestätigt, die kein donatorartiges Verhalten von As nachweisen konnten.

Gold: Das Übergangsmetall Au führt zu einer bisher unbekannten charakteristischen PL-Bande beginnend bei 1.751 eV gefolgt von mehreren äquidistanten Linien im Abstand von 6 meV. Analog zu Ag konnten TO^L-Repliken nachgewiesen werden. An der Rekombination sind zwei Niveaus mit $E_{it} = 6$ meV und $E_{it} = 224$ meV beteiligt. Die Hallmessungen zeigen, dass Au bereits bei Raumtemperatur einen Doppelakzeptor bildet, wobei 22 % aller implantierten Au-Atome nach Tempern bei 1523 K elektrisch aktiviert werden.

Brom: Die erstmals beobachtete optische Aktivierung von Br führt zu einer PL-Bande bei 2.1 eV. Die durchgeführten Hallmessungen zeigen, dass Br keinen Doppeldonator in GaN bildet.

Cadmium: In dieser Arbeit konnten die frühen Zuordnungen der blauen Lumineszenzbande bei 2.7 eV von Pankove *et al.* zu Cd_{Ga} eindeutig bestätigt werden (E_{it} = 55 meV). Darüber hinaus wurden zusätzliche durch Cd verursachte Übergänge bei 3.272 eV, 3.328 eV und 3.341 eV identifiziert ($E_{it} = 40$ meV). Die verschiedenen thermischen Ionisierungsenergien bestätigen die Beteiligung verschiedener Rekombinationsmechanismen. Durch Hallmessungen konnte gezeigt werden, dass Cd auf einem Ga-Platz eingebaut wird, da es bei Raumtemperatur einen Akzeptor in GaN bildet. Nach Implantation und Tempern bei 1573 K werden 27 % aller implantierten Cd-Atome elektrisch aktiviert.

Germanium: Nach Implantation von ^{71}As und ^{72}Se konnte Ge auf einem N-Platz erfolgreich eingebaut werden. Der dadurch erzeugte Akzeptor führt zur Bildung einer neuen PL-Linie bei 3.398 eV.

Quecksilber: Hg bildet einen Akzeptor in GaN, der eine Lumineszenzbande bei 2.45 eV erzeugt. Das Tempern bei 1523 K aktiviert 22 % aller implantierten Hg-Ionen.

Platin: Unter Verwendung des Isotops ^{191}Pt konnte Pt erfolgreich optisch aktiviert und mehrere äquidistante (15 meV) Lumineszenzlinien beginnend bei 1.461 eV eindeutig Pt zugeordnet werden.

Selen: Durch Se wird ein PL-Band bei 1.49 eV erzeugt, womit die Arbeiten von Pankove *et al.* [Pan76] bestätigt werden konnten. Se hat keinen Einfluss auf die bandkantennahe Lumineszenz oder gelbe Lumineszenz in GaN im Gegensatz zu anderen Arbeiten ([Che97], [YiW96]). Die Hallmessungen zeigen, dass Se einen einfachen Donator bildet und daher auf einem N-Platz in GaN eingebaut wird. Nach der Implantation und dem Tempern bei 1585 K werden nur 6 % aller Se-Atome elektrisch aktiviert.

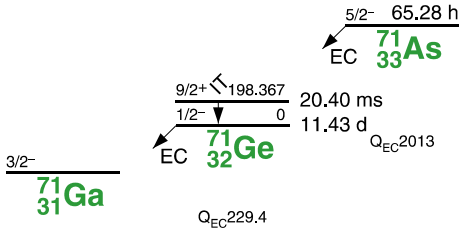
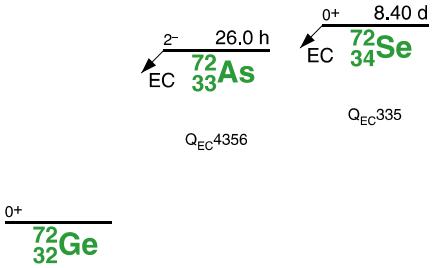
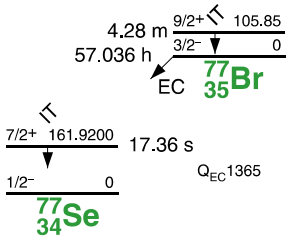
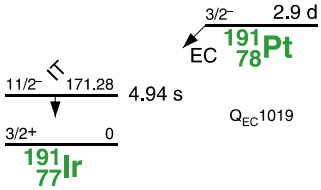
Ga_N-Anti-site: In dieser Arbeit konnte die Bildung des Ga_N-Anti-site weder optisch noch elektrisch nachgewiesen werden, wodurch theoretische Arbeiten von Neugebauer *et al.* [Neu94] bestätigt werden.

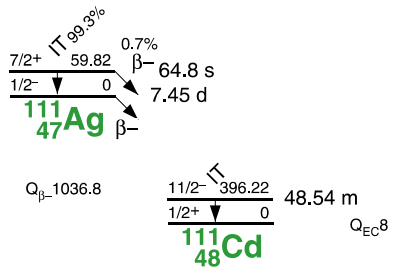
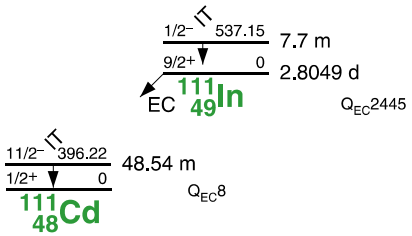
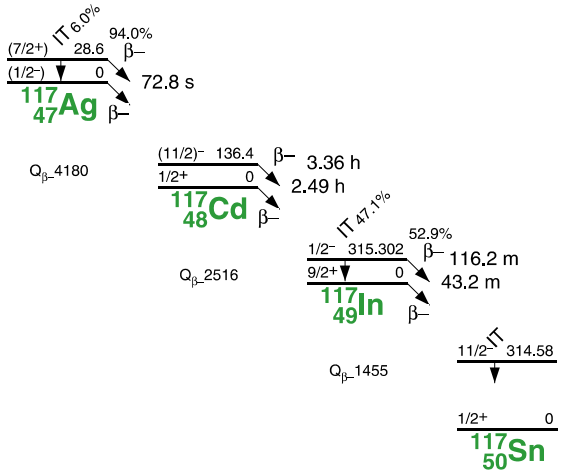
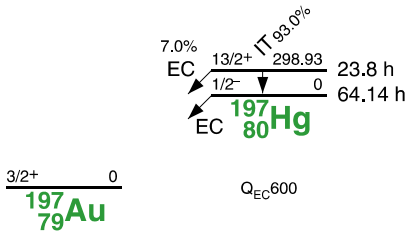
7. Anhang

7.1 Verwendete Isotope

Im Folgenden werden die Produktion und die relevanten Ausschnitte der Zerfallsschemata [Shi96] der in dieser Arbeit verwendeten Isotope tabellarisch aufgelistet. „Target“ bezeichnet das am on-line Massenseparator ISOLDE (PSB) verwendete Targetmaterial, in welchem durch Protonenbeschuss (2.6×10^{13} Protonen/s, 1 GeV) über Kernreaktionen die jeweiligen Isotope erzeugt werden [Jon93]. Eine genaue Beschreibung der Targettypen, der Ionenstrahlführung bzw. des gesamten ISOLDE-Komplexes findet sich in [Mis93] bzw. [Jon93] oder auch im Internet (http://www.cern.ch/ISOLDE/) Die angegebenen Ionenströme (Yields) beziehen sich auf die letzte durchgeführte Implantation und dienen lediglich als Anhaltspunkt für die zu erwartenden Implantationsströme.

Tab. 7.1: Übersicht über die verwendeten Isotope. Targetmaterial, Targettyp, Yields (Ionen/s) und Zerfallsschema [Shi96].

Isotop	***Target***	***Targettyp/ Bezeichnung***	***Yield Ionen/s***	**Zerfallsschema**
^{71}As	Niob	HP (Nb-HP)	2.5×10^{8}	
^{72}Se	Niob	HP (Nb-HP)	1×10^{9}	
^{77}Br	Niob	HP (Nb-HP)	6.3×10^{9}	
^{191}Pt	Blei	HP	5.6×10^{8}	

^{111}Ag	Uran-carbid	LIS (UC 2-LIS$_{Ag}$)	8×10^8	
^{111}In ***^{111m}Cd***	Zinn	HP (Sn-HP)	8×10^8	
^{117}Ag	Uran-carbid	LIS	1.2×10^9	
^{197}Hg	Blei	HP	8×10^8	

Unter „Targettyp“ findet sich die an der ISOLDE verwendete Targetbezeichnung und die für die jeweiligen Isotope angewendete Ionisierungstechnik. Bei der *Plasmaionenquelle [HP]* wird ein Ar-Xe Gasgemisch durch Elektronen, die zwischen Anode und Extraktionselektrode beschleunigt werden, ionisiert. Die Isotope diffundieren durch Heizen des Targets über die Extraktionselektrode ins Gasplasma und werden dort durch Stöße ionisiert. Die *Laser-ionisation [LIS]* wird eingesetzt, wenn besonders isotopenreine Ionenstrahlen erforderlich sind, oder wenn sich die gewünschten Isotope nicht durch herkömmliche Quellen ionisieren lassen. Dabei werden anhand eines durchstimmbaren Laser chemisch selektiv durch mehrstufige Ionisationsprozesse nur die gewünschten Isotope ionisiert [Mis93]. Aufgrund eines Unter-

grundes durch Oberflächenionisation sind aber auch Laserionisationsquellen nicht frei von Verunreinigungen. Die *Oberflächenionisationsquelle [W-SI]* stellt die einfachste Bauform dar. Das zu ionisierende Isotop hat hierbei eine geringere Austrittsarbeit als der auf bis zu 2700 K geheizte Metallbehälter aus Wolfram oder Tantal.

Im Zerfallsschema finden sich die Angaben zur Halbwertszeit, der Zerfallsart und den *Q*-Wert des Zerfalls, der Auskunft über den beim Zerfall an die Reaktionspartner abgegebenen Rückstoss gibt:

$$E_r = \frac{Q^2}{2Mc^2} \tag{7.1}$$

Da es sich beim β-Zerfall um einen Dreikörperprozess handelt, spielt der Rückstoss dort im Gegensatz zum Elektroneneinfang (EC) keine so entscheidende Rolle.

7.2 PAC-Sonden

In Tab. 7.2 sind die in dieser Arbeit verwendeten PAC-Sonden und die für die PAC relevanten Parameter zusammengefasst. Für eine PAC-Messung implantiert man das gewünschte Isotop, welches in der Regel zum angeregten Sondenatom zerfällt, an dem letztlich die PAC-Messung stattfindet. Die Sonde geht durch Emission zweier γ-Quanten in Form einer $\gamma\gamma$-Kaskade in einen energetisch tieferliegenden Zustand über. I^π steht hierbei für den Kernspin des isomeren Zwischenniveaus mit der Parität π. Die Werte $E(\gamma_1)$ und $E(\gamma_2)$ entsprechen den Energien der emittierten γ-Quanten, wobei der Faktor A_{22} die maximale theoretische Anisotropie der Winkelverteilung der emittierten γ-Quanten angibt. Die Halbwertszeit des isomeren Zustandes findet sich unter $t_{½}$ und *Q* ist das Quadrupolmoment der Sonde.

Tab. 7.2: Zusammenstellung der verwendeten PAC-Sonden. Die Werte sind im Text beschrieben [Wic99].

Isotop	***Sonde***	***$E(\gamma_1)$ (keV)***	***$E(\gamma_1)$ (keV)***	***$t_{½}$ (ns)***	***A_{22}***	***I^π ($\hbar$)***	***Q (barn)***
^{77}Br	^{77}Se	755	250	9	- 0.45	$5/2^-$	0.76
^{111}In	^{111}Cd	151	245	85	+ 0.18	$5/2^+$	0.83
^{111m}Cd							
^{111}Ag							
^{117}Cd	^{117}In	90	345	60	+ 0.13	$3/2^+$	0.64

Die Sonde ^{111}Cd kann durch verschiedene Isotope in GaN eingebracht werden. Man hat hierbei die Wahl zwischen dem Einbau eines zunächst isoelektronischen Atoms (^{111}In) oder

dem Einbau eines Akzeptors (^{111m}Cd bzw. ^{111}Ag), wodurch man verschiedene Ausgangssituationen untersuchen kann. Zur Illustration der $\gamma\gamma$-Kaskade und der Aufspaltung des isomeren Zwischenzustandes ist in Abb. 7.1 die PAC-Sonde ^{111m}Cd skizziert.

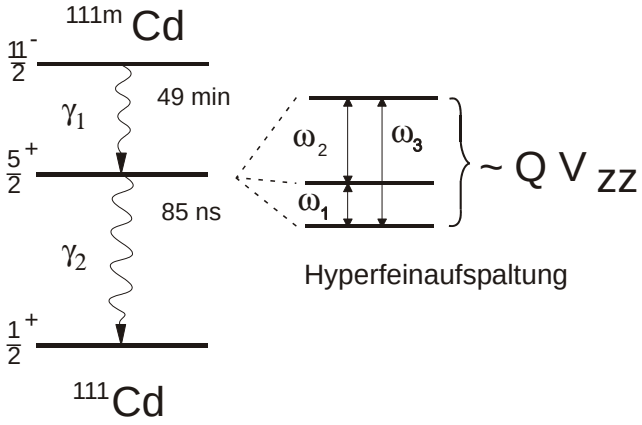


Abb. 7.1: Zerfallsschema von ^{111m}Cd und Hyperfeinaufspaltung des isomeren 5/2-Niveaus durch einen axialsymmetrischen elektrischen Feldgradienten V_{zz} ($\eta = 0$).

8. Literatur

[Alb99] J. D. Albrecht, P. P. Ruden, E. Bellotti und K. F. Brennan, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G6.6 (1999)

[Alv62] T. Alväger und N. Hansen, Rev. Sci. Instr. **33**, 367 (1962)

[Ama89] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu und I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L 2112 (1989)

[Amb96] O. Ambacher, M. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R. A. Fischer, A. Miehr, A. Bergmaier und G. Dollinger, J. Vac. Sci. Tech. B **14**, 3532 (1996)

[Amb98] O. Ambacher, J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 2653 (1998)

[And86] D. A. Anderson, N. Apsley, Semicond. Sci. Technol. **1**, 187 (1986)

[Arm86] G. Armelles, J. Barrau, M. Brousseau und J. P. Noguier, Phys. Rev. B **33**, 1243 (1986)

[Bau94] J. Baur, K. Maier, M. Kunzer, U. Kaufmann, J. Schneider, H. Amano, I. Akasaki, T. Detchprohm und K. Hiramatsu, Appl. Phys. Lett. **64**, 857 (1994)

[Bau95] J. Baur, U. Kaufmann, M. Kunzer, J. Schneider, H. Amano, I. Akasaki, T. Detchprohm und K. Hiramatsu, Appl. Phys. Lett. **67**, 1140 (1995)

[Bea95] B. Beaumont, P. Gibart und J. P. Faurie, J. Crystal Growth **156**, 140 (1995)

[BeA99] L. Bergman, D. Alexson, P. L. Murphy, R. J. Nemanich, M. Dutta, M. Stroscio, C. Balkas, H. Shin und R. F. Davis, Phys. Rev. B **59**, 12977 (1999)

[Ber87] P. Bergman, G. Ying, B. Monemar und P. O. Holtz, J. Appl. Phys. **61**, 4589 (1987).

[Bie80] J. B. Biersack und L. G. Haggmark, Nucl. Instr. Meth. **174**, 257 (1980)

[Bin95] S. C. Binari, H. B. Dietrich, G. Kelner, L. B. Rowland, K. Doverspike und D. K. Wickenden, J. Appl. Phys. **78**, 3008 (1995)

[Bla94] G. Blasse und B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin (1994)

[Bog95] P. Boguslawski, E. L. Briggs und J. Bernholc, Phys. Rev. B **51**, 17255 (1995)

[Bog97] P. Boguslawski und J. Bernholc, Phys. Rev. B **56**, 9496 (1997)

[Bri70] D. K. Brice, Appl. Phys. Lett. **16**, 103 (1970)

[Bri98] R. D. Bringans, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **482**, 1203 (1998)

[Buc97] A. Burchard, M. Deicher, D. Forkel-Wirth, E. E. Haller, R. Magerle, A. Prospero, A. Stötzler, Mater. Sci. Forum **258-263**, 1099 (1997)

[Bur97] J. Burm, K. Chu, W. A. Davis, W. J. Schaff, L. F. Eastman und T. J. Eustis, Appl. Phys. Lett. **70**, 464 (1997)

[Bur99] A. Burchard, E. E. Haller, A. Stötzler, R. Weissenborn, M. Deicher und die ISOLDE Kollaboration, Physica B **273-274**, 96 (1999)

[But89] T. Butz, Hyp. Int. **52**, 189 (1989)

[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 und R. G. Wilson, Appl. Phys. Lett **73**, 229 (1998)

[Cao99] X. A. Cao, F. Ren, S. J. Pearton, A. Zeitouny, M. Eizenberg, J. C. Zolper, C. R. Abernathy, J. Han, R. J. Shul und J. R. Lothian, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 1221 (1999)

[Cha96] J. S. Chan,N. W. Cheung, L. Schloss, E. Jones, W. S. Wong, N. Newman, X. Liu, E. R. Weber, A. Gassman und M. D. Rubin, Appl. Phys. Lett. 68, 2702 (1996)

[Che96] G. D. Chen, M. Smith, J. Y. Lin H. X. Jiang, S. H. Wei. M. Asif Khan und C. J. Sun, Appl. Phys. Lett. **68**, 2784 (1996)

[Che97] H. M. Chen, Y. F. Chen, M. C. Lee und M. S. Feng, Phys. Rev. B **56,** 6942 (1997)

[Che97b] H. M. Chen, Y. F. Chen, M. C. Lee und M. S. Feng, J. Appl. Phys. **82**, 899 (1997)

[Chi94] V. W. L. Chin, T. L. Tansley und T. Osotchan, J. Appl. Phys. **75**, 7369 (1994)

[ChP99] J. Y. Chen, C. J. Pan und G. C. Chi, Solid-State Elect. **43,** 649 (1999)

[Chu92] B. C. Chung und M. Gershenzon, Appl. Phys. Lett. **72**, 651 (1992)

[Cle90] J. B. Clegg, *Growth and characterization of semiconductors*, ed. R. A. Stradling und P. C. Klipstein, Adam Hilger, Bristol (1990)

[Dal99] M. Dalmer, *Emissionschanneling-Untersuchungen an ionenimplantierten Gruppe-III-Nitriden mit hexagonaler Gitterstruktur*, Dissertation, Universität Konstanz (1999)

[Dav89] G. Davies, Phys. Reports **176**, 83 (1989)

[Dav99] G. Davies, Semicond. and Semimetals **51** B, 1 (1999)

[Dea71] P. J. Dean, Phys. Rev. B **4**, 2596 (1971)

[Des77] U. V. Desnica, N. B. Urli und B. Etlinger, Phys. Rev. B15, 4119 (1977)

[Edg99] *Properties, processing and applications of Galliumnitride and related semiconductors*, ed. J. H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano und C. Wetzel, EMIS Data-Reviews Series **23**, INSPEC, London (1999)

[Ejd74] E. Ejder und H. G. Grimmeiss, Appl. Phys. **5**, 275 (1974)

[Est97] S. K. Estreicher und D. E. Boucher, *GaN and related materials*, ed. S. J. Pearton, Gordon and Breach, Amsterdam (1997)

[Fis97] S. Fisher, Mater. Sci. Eng. B **43**, 192 (1997)

[For45] W. E. Forsythe und E.Q. Adams, J. Opt. Soc. Am. **35**, 108 (1945)

[Fra65] H. Frauenfelder, R. Steffen, *Angular correlations, in Alpha, Beta, and Gamma-ray spectroscopy*, ed. K. Siegbahn, North-Holland, Amsterdam (1965)

[Fur83] M. Furtado und G. Jacob, J. Cryst. Growth **64**, 257 (1983)

[Ger93] C. Gerthsen und H. Vogel, *Physik*, Springer, Berlin, (1993)

[Gil98] *Group III nitride semiconductor compounds: Physics and Applications*, ed. B. Gil, Clarendon press, Oxford (1998)

[Göt96] W. Götz, N. M. Johnson, D. P. Bour, M. D. McCluskey und E. E. Haller, Appl. Phys. Lett. **69**, 3725 (1996)

[Göt97] W. Götz, J. Walker, L. T. Romano, R. J. Molnar und N. M. Johnson, Mar. Res. Soc. Symp. Proc. **449**, 525 (1997)

[Gui98] L. J. Guido, P. Mitev, M. Gherasimova und B. Gaffey, Appl. Phys. Lett. **72**, 2005 (1998)

[Hal98] E. E. Haller, Department of materials science and mineral engineering, University of California at Berkeley, 1 Cyclotron Road, Berkeley CA 94720 USA

[Ham98] J. Hamann, A. Burchard, M. Deicher, T. Filz, V. Ostheimer, C. Schmitz, H. Wolf, Th. Wichert und die ISOLDE Kollaboration, Appl. Phys. Lett. **72**, 3029 (1998)

[Har74] W. A. Harrison, Phys. Rev. B **10**, 767 (1974)

[Hay99] J. M. Hayes, M. Kuball, A. Bell, I. Harrison, D. Korakakis und C. T. Foxon, Appl. Phys. Lett. **75**, 2097 (1999)

[Hei95] R. Heitz, P. Thurian, I. Loa, L. Eckey, A. Hoffmann, I. Broser, K. Pressel, B. K. Meyer und E. N. Mokhov, Appl. Phys. Lett. **67**, 2822 (1995)

[Hen98] M. O. Henry, E. Alves, J. Bollmann, A. Burchard, M. Deicher, M. Fanciulli, D. Forkel-Wirth, M. H. Knopf, S. Lindner, R. Magerle, E. McGlynn, K. G. McGuigan, J. C. Soares, A. Stötzler und G. Weyer, phys. stat. sol. (b) **219**, 853 (1998)

[Hor98] H. Horeis, Bild der Wissenschaft **4**, 32 (1998)

[Huh95] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, de Gruyter, New York (1995)

[Hwa97] C. Y. Hwang, M. J. Schurman, W. E. Mayo, Y. C. Lu, R. A. Stall und T. Salagaj, Journ. Elec. Mat. **26**, 243 (1997)

[IBM96] IBM, *Full color active matrix display based on GaN lateral light emitting diode structures*, IBM Technical Disclosure Bull. **39**, 75 (1996)

[Ile72] M. Ilegems, R. Dingle und R. A. Logan, J. Appl. Phys. **43**, 3797 (1972)

[Ile73] M. Ilegems und H. C. Montgomery, J. Phys. Chem. Solids **34**, 885 (1973)

[Jad98] M. W. Jadwisienczak und H. J. Lozykowski, Proceedings of the 24th Int. Symp. Comp. Semicond., San Diego 1997, IEEE/LEOS, Piscataway, 1998

[Jen89] D. W. Jenkins und J. D. Dow, Phys. Rev. B **39**, 3317 (1989)

[Jof60] A. F. Joffé, *Physik der Halbleiter*, Akademie Verlag, Berlin (1960)

[Jon93] B. Jonson, H. L. Ravn und G. Walter, Nuclear Physics News **3**, (1993)

[Jun93] E. D. Jungbluth, Laser Focus World **29** (1993)

[Kar84] J. Karpinski und S. Porowski, J. Cryst. Growth **66**, 11 (1984)

[Kas98] A. Kasi Viswanath, J. I. Lee, S. Yu und D. Kim, J. Appl. Phys. **84**, 3848 (1998)

[Kas99] A. Kaschner, H. Siegle, A. Hoffmann, C. Thomsen, U. Birkle, S. Einfeldt, D. Hommel, MRS Int. J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G3.57 (1999)

[Kau96] B. Kaufmann, A. Dörnen, V. Härle, H. Bolay, F. Scholz und G. Pensl, Appl. Phys. Lett. **68**, 203, (1996)

[Kau99] U. Kaufmann, M. Kunzer, H. Obloh, M. Maier, C. Manz, A. Ramakrishnan und B. Santic, Phys. Rev. B **59**, 5561 (1999)

[Kha83] I. S. Khasanov, A. V. Kuznetsov, A. A. Gippius, S. A. Semiletov, Sov. Phys. Semicond. **17**, 187 (1983).

[Kim00] K. S. Kim, M. G. Cheong, C. H. Hong, G. M. Yang, K. Y. Lim, E. K. Suh und H. J. Lee, Appl. Phys. Lett. **76**, 1149 (2000)

[Kit93] A. H. Kitai, *Solid State Luminescence*, Chapman & Hall, London (1993)

[Kli95] C. F. Klingshirn, *Semiconductor Optics*, Springer, Berlin (1995)

[Kob98] H. Kobayashi und W. M. Gibson, Appl. Phys. Lett. **73**, 1406 (1998)

[KoG99] H. Kobayashi und W. M. Gibson, Appl. Phys. Lett. **74**, 2355 (1999)

[Kol99] D. D. Koleske, M. E. Twigg, A. E. Wickenden, R. L. Henry, R. J. Gorman, J. A. Freitas jr. und M. Fatemi, Appl. Phys. Lett. **75**, 3141 (1999)

[Kop93] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner, Stuttgart (1993)

[Kug92] E. Kugler, D. Fianden, B. Jonson, H. Haas, A. Przewloka, H. L. Ravn, D. J. Simon, K. Zimmer und die ISOLDE Collaboration, Phys. Rev. B **70,** 41 (1992)

[Kun94] P. Kung, C. J. Sun, A. Saxler, H. Ohsato und M. Razeghi, J. Appl. Phys. **75**, 4515 (1994)

[Lag74] O. Lagerstedt und B. Monemar, J. Appl. Phys. **45**, 2266 (1974).

[Lan74] D. V. Lang, J. Appl. Phys. **45**, 3023 (1974)

[Lee97] I. H. Lee, I. H. Choi, C. R. Lee, S. J. Son, J. Y. Leem und S. K. Noh, J. Cryst. Growth **182**, 314 (1997)

[Ler96] M. Leroux, B. Beaumont, N. Grandjean, P. Gibart, J.Massies und J. P. Faurie, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **1**, 25 (1996)

[Ler99] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies und P. Gibart, phys. stat. sol. (b) **216**, 605 (1999)

[Les94] S. D. Lester, F. A. Ponce, M. G. Craford und D. A. Steigerwald, Appl. Phys. Lett. **66**, 1249 (1994)

[LiB99] X. Li, P. W. Bohn und J. J. Coleman, Appl. Phys. Lett. **75**, 4049 (1999)

[LiK98] X. Li, S. Kim, E. E. Reuter, S. G. Bishop und J. J. Coleman, Appl. Phys. Lett. **16**, 1990 (1998)

[Liu97] C. Liu, B. Mensching, K. Volz und B. Rauschenbach, Appl. Phys. Lett. **71**, 2313 (1997)

[Loo97] D. C. Look und R. J. Molnar, Appl. Phys. Lett. **70**, 3377 (1997)

[Loob99] D. C. Look und J. R. Sizelove, Phys. Rev. Lett. **82**, 1237 (1999)

[Mae85] M. Maestri, D. Sandrini, V. Balzani, L Chassot. P. Jolliet und A. von Zelewsky, Chem. Phys. Lett. **122**, 375 (1985)

[Mea99] T. Maeda, Y. Koide und M. Murakami, Applied Physics Letters, **75**, 4145 (1999)

[Mag95] R. Magerle, A. Burchard, M. Deicher, T. Kerle, W. Pfeiffer und E. Recknagel, Phys. Rev. Lett. **75**, 1594 (1995)

[Mag95b] R. Magerle, *Radioaktive Isotope in Photolumineszenzexperimenten: Identifizierung von Defektzuständen in Halbleitern*, Dissertation, Universität Konstanz (1995)

[Man94] M. Manfra, S. Berkowitz, R. Molnar, A. Clark. T. D. Moustakas und W. J. Skocpol, Symp. Mat. Res. Soc., Pittsburgh, 447 (1994)

[Mar69] H. P. Maruska und J. J. Tietjen, Appl Phys. Lett. **15**, 327 (1969)

[Mat97] T. Mattila und R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **55**, 9571 (1997)

[Mat98] T. Mattila und A. Zunger, Phys. Rev. B **58**, 1367 (1998)

[Mat99] T. Mattila und A. Zunger, Phys. Rev. B **59**, 9943 (1999)

[Men97] B. Mensching, C. Liu, B. Rauschenbach, K. Kornitzer und W. Ritter, Mat. Sci. Eng. B **50**, 105 (1997)

[Met78] R. D. Metcalfe, D. Wickenden, und W. C. Clark, J. Luminescence **16**, 405 (1978).

[Mey87] B. K. Meyer, D. M. Hoffmann, J. R. Niklas und J. M. Spaeth, Phys. Rev. B **36**, 1332 (1987)

[Mis93] V. I. Mishin, V. N. Fedoseyev, H. J. Kluge, V. S. Letokhov, H. L. Ravn, F. Scheerer, Y. Shirakabe, S. Sundell, O. Tengblad und ISOLDE Collaboration, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **73**, 550 (1993)

[Miw93] K. Miwa und A. Fukumoto, Phys. Rev. B **48,** 7897 (1993)

[Mol93] R. J. Molnar, T. Lei und T. D. Moustakas, Appl. Phys. Lett. **62**, 72 (1993)

[Mon74] B. Monemar, Phys. Rev. B **10**, 676 (1974)

[Mon80] B. Monemar, O. Lagerstedt und H. P. Gislason, J. Appl. Phys. **51**, 625 (1980)

[Nak92] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh und T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 1258 (1992)

[Nak94] S. Nakamura, T. Mukai und M. Seno, Appl. Phys. Lett. **64**, 1687 (1994)

[NakF97] S. Nakamura und G. Fasol, *The blue laser diode - Gallium-Nitride based light lmitters and laser*, Springer, Berlin (1997)

[NaM92] S. Nakamura, T. Mukai und M. Senoh, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 2883 (1992)

[Neu77] H. Neumann, Kristall und Technik **12**, 961 (1977)

[Neu95] J. Neugebauer und C. G. Van de Walle, *Native defects an impurities in GaN, Advances in Solid State Physics **35***, ed. R. Helbig, Vieweg, Berlin (1995)

[Neu94] J. Neugebauer und C. G. Van der Walle, Phys. Rev. B **50**, 8067 (1994)

[Neu96] J. Neugebauer und C. G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett. **69**, 503 (1996)

[New90] R. C. Newman, *Growth and characterization of semiconductors*, ed. R. A. Stradling und P. C. Klipstein, Adam Hilger, Bristol (1990)

[Nor98] J. E. Northrup, Appl. Phys. Lett. **72**, 2316 (1998)

[Ogi80] T. Ogina und M. Aoki, Jpn. J. Appl. Phys., **19**, 2395 (1980)

[OrB90] J. W. Orton und P. Blood, *The electrical characterization of semiconductors: measurement of minority carrier properties*, Academic Press, London (1990)

[Pan71] J. I. Pankove, *Optical Process in Semiconductors*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1971)

[Pan76] J. I. Pankove und J. A. Hutchby, J. Appl. Phys. **47**, 5387 (1976)

[PaP00] N. A. Papanicolaou, A. Edwards, M. V. Rao, J. Mittereder und W. T. Anderson, J. Appl. Phys. **87**, 380 (2000)

[PaC97] C. H. Park und D. J. Chadi, Phys. Rev. B **55**, 12995 (1997) (stability of deep donor centers)

[Par97] N. Parikh, A. Suvkahanov, M. Lioubtchenko, E. Carlson, M. Bremser, D. Bray, R. Davis und J. Hunn, Nucl. Instr. Meth. B **127/128**, 463 (1997)

[Pau58] L. J. van der Pauw, Philips Res. Rep. **13**, 1 (1958)

[Pea95] S. J. Pearton, C. B. Vartuli, J. C. Zolper, C. Yuan und R. A. Stall, Appl. Phys. Lett. 1435 (1995)

[Pea97] S. J. Pearton, *GaN and related materials 2*, Gordon and Breach, Amsterdam (1997)

[Pea99] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul und F. Ren, J. Appl. Phys. **86**, 1 (1999)

[Pel97] A. Pelzmann, S. Strite, A. Dommann, C. Kirchner, M. Kamp, K. J. Ebeling, A. Nazzal, MRS Internet J. Nitdride Semic. Res. **2**(4) 1997

[Pen98] L. H. Peng, C. W. Chuang, J. K. Ho, C. N. Huang, C. Y. Chen, Appl. Phys. Lett. **72**, 939 (1998)

[Per93] S. Perkowiz, *Optical Characterisation of Semiconductors: Infrared, Raman and Photoluminescence Spectroscopy*, Academic Press, London (1993)

[Pfe92] W. Pfeiffer, M. Deicher, R. Kalish, R. Keller, R. Magerle, N. Moriya, P. Pross, H. Skudlik, Th. Wichert, H. Wolf und ISOLDE Collaboration, Mat. Sci. Forum **83-87**, 1481 (1992)

[Png98] B. J. Pong, C. J. Pan, Y. C. Teng, G. C. Chi, W. H. Li, K. C. Lee, C. H. Lee, Jour. Appl. Phys. **83**, 5992 (1998)

[Pod96] B. Podor, Semicond. Sci. Technol. **11**, 827 (1996)

[Pon96] F. A. Ponce, D. P. Bour, W. Götz und P. J. Wright, Appl Phys. Lett. **68**, 57 (1996)

[Pop91] R. S. Popovic, *Hall effect devices: magnetic sensors and characterisation of semiconductors*, Adam Hilger, Bristol (1991)

[Por99] S. Porowski, J. Jun, S. Krukowski, I. Grzegory, M. Leszczynski, T. Suski, H. Teisseyre, C. T. Foxon, D. Korakakis, Physica B **265**, 295 (1999)

[Pus97] B. V. Pushnyi, B. V. Egorov BV, N. M. Shmidt, Proceedings of the Twenty-Third International Symposium on Compound Semiconductors. IOP Publishing, 621 (1997)

[Reb99] A. Rebey, T. Boufaden, B. El Jani, J. Crystal Growth 203, **12** (1999)

[Rho88] E. H. Rhoderick und R. H. Williams, *Metal-semiconductor-contacts*, Oxford Science Publications, Oxford (1988)

[Rod95] D. L. Rode und D. K. Gaskill, Appl. Phys. Lett. **66**, 1972 (1995)

[Ron00] C. Ronning, M. Dalmer, M. Uhrmacher, M. Restle, U. Vetter, L. Ziegeler, H. Hofsäss, T. Gehrke, K. Järrendahl, R. F. Davis und die ISOLDE Collaboration, J. Appl. Phys. **87**, 2149 (2000)

[Ron93] C. Ronning, *Elektrische Charakterisierung von DX-Zentren in AlGaAs-Verbindungen nach Ionenimplantation*, Diplomarbeit, Universität Konstanz (1993)

[Ron97] C. Ronning, M. Dalmer, M. Deicher, M. Restle, M. D. Bremser, R. F. Davis und H. Hofsäss, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **468**, 407 (1997)

[Rys78] H. Ryssel und I. Ruge, *Ionenimplantation*, Teubner, Stuttgart (1978)

[SchW92] G. Schatz und A. Weidinger, *Nukleare Festkörperphysik*, Teubner, Stuttgart (*1992)*

[Shi96] V. S. Shirley, S. Y. Frank Chu, *Tables of Isotopes*, CD ROM Edition 1.0, Wiley, New York (1996)

[Smi96] L. L. Smith, R. F. Davis, M. J. Kim, R. W. Carpenter und Y. Huang, J. Mater. Res. **11**, 2257 (1996)

[Sta99] M. Stavola, Semicond. and semimetals **51** A und **51** B, (1999)

[Str94] S. Strite, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L699 (1994)

[Str97] S. Strite, A. Pelzmann, T. Suski, M. Leszczynski, A. Rockett, M. Kamp, K. J. Ebeling, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **2** (15) (1997)

[Sze81] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, John Wiley & Sons, New York (1987)

[Tan92] T. L. Tansley und R. J. Egan, Phys. Rev. B **45**, 10942, (1992)

[Tan97] T. L. Tansley, E. M. Goldys. M. Godlewski, B. Zhou und H. Y. Zuo, *GaN and related materials* II, ed. S. J. Pearton, Gordon and Breach, Amsterdam (1997)

[Tan98] H. H. Tan, J. S. Williams, J. Zou, D. J. H. Cockayne, S. J. Pearton, J. C. Zolper und R. A. Stall, Appl Phys. Lett. **72**, 1190 (1998)

[Thu97] P. Thurian, I. Loa, P. Maxim, A. Hoffmann, C. Thomsen und K. Perssel, Appl. Phys. Lett. **71**, 2993 (1997)

[Var96] C. B. Vartuli, S. J. Pearton, C. R. Abernathy, R. J. Shul. A. J. Howard, S. P. Kilcoyne, J. E. Parmeter und M. Hagerott-Crawford, J. Vac. Sci. Tech. A **14**, 1011 (1996)

[Vec73] J. A. Van Vechten, Phys. Rev. B **7**, 1479 (1973)

[Wah00] U. Wahl, persönliche Mitteilung bisher unveröffentlichter Ergebnisse aus Channelingmessungen an ^{111}Ag-dotiertem GaN, (2000)

[Wal00] C. G. Van der Walle und J. Neugebauer, Appl. Phys. Lett. **76**, 1009 (2000)

[Wat83] G. D. Watkins, Physica B **117-118**, 9 (1983)

[Wei98] N. G. Weimann, L. F. Eastman, D. Doppalapudi, H. M. Ng und T. D. Moustakas, J. Appl. Phys. **83**, 3656 (1998)

[Wei99] R. Weissenborn, *Ausheilverfahren für GaN nach Ionenimplantation*, Diplomarbeit, Universität Konstanz (1999)

[Wel97] R. L. Wells, J. F. Janik. W. L. Gladfelter, J. L. Coffer. M. A. Johnson und B. D. Steffey, *Gallium Nitride and related materials II*, Symp. Mat. Res. Soc., Pittsburgh, 39 (1997)

[Wet96] C. Wetzel, W. Walukiewicz, E. E. Haller, J. Ager, I. Grzegory, S. Porowski, und T. Suski, Phys. Rev. B **53**, 1322 (1996)

[Wic99] Th. Wichert, Semicond. and semimetals ***51B***, 297 (1999)

[Wie79] H. H. Wieder, *Laboratory notes on electrical and galvanomagnetic measurements*, Elsevier, Amsterdam (1979)

[Wik96] A. E. Wickenden, D. K. Gaskill, D. D. Koleske, K. Doverspike, D. S. Simons und P. H. Chi, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **395**, 679 (1996)

[Wilb95] R. G. Wilson, C. B. Vartuli, C. R. Abernathy, S. J. Pearton und J. M. Zavada, Solid-State Electronics **38**, 1329 (1995)

[Wil95] R. G. Wilson, S. J. Pearton, C. R. Abernathy und J. M. Zavada, Appl. Phys. Lett. **66**, 2238(1995)

[Yam93] S. Yamaga, Physica B **185**, 500 (1993)

[YiW96] G. Yi und B. W. Wessels, Appl. Phys. Lett. **69**, 3028 (1996)

[YuC99] P. Y. Yu und M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors, physics and material properties*, Springer, Berlin (1999)

[Zha95] X. Zhang, P. Kung, A. Saxler, D. Walker, T. Wang und M. Razegiji, Acta Phys. Pol. A, **88**, 601 (1995)

[Zha98] R. Zhang und T. F. Kuech, Appl. Phys. Lett. **72**, 1611 (1998)

[Zho98] Y.G. Zhao, L. Cheng, X. L. Huang, G. Y. Zhang, L. I. Jing, Z. I. Yang, Chin. Phys. Lett. **15**, 674, (1998)

[Zol95] J. C. Zolper, M. Hagerott Crawford, A. J. Howard, J. Ramer und S. D: Hersee, Appl .Phys. Lett. **68**, 200 (1996)

[Zol96] J. C. Zolper, R. G. Wilson, S. J. Pearton, R. A. Stall, Appl. Phys. Lett. **68**, 1945 (1996)

[Zol96b] J. C. Zolper, D.J. Rieger, a. G. Baca, S. J. Pearton, J. W. Lee, R. A. Stall, Appl. Phys. Lett. **69**, 538 (1996)

[Zol97] J. C. Zolper, H. H. Tan, J. S. Williams, J. Zou, D. J. H. Cockayne, S. J. Pearton, M. Hagerott Crawford, R. F. Karlicek, Appl. Phys. Lett. **70**, 2729 (1997)

[Zol97b] J. C. Zolper, *GaN and related materials*, ed. S. J. Pearton, Gordon and Breach, Amsterdam (1997)

[Zol98] J. C. Zolper, J. Han, R.M. Biefeld, S. B. Van Deusen, W. R. Wampler, D. J. Reiger, S. J. Pearton, J. S. Williams, H. H. Tan, R. F. Karlicek jr. und R. A. Stall, J. Elect. Mat. **27**, 179 (1998)

[Zun99] A. Zunger, phys. stat. sol. (b) **216**, 117 (1999)

Dank

Zum Schluss möchte ich mich herzlichst bei allen bedanken,
die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.
Meinem Doktorvater PD Dr. Manfred Deicher danke ich für seine uneingeschränkte Unterstützung beim Planen, Durchführen und Finanzieren aller meiner Experimente.
Ein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Ekkehard Recknagel für seine Bereitschaft diese Arbeit zu begutachten.
Ralf Weissenborn danke ich für seine Mithilfe im Labor und seine stete Diskussionsbereitschaft und Kritik auch nach seinem „Lagerwechsel".
Dr. Angela Burchard und Dr. Marc Dietrich möchte ich für ihre große Hilfe bei der Organisation und Durchführung der Experimente an der ISOLDE danken.
Besonders danke ich auch Prof. Dr. Hans Hofsäss und Dr. Carsten Ronning für das Implantieren einiger Proben an der ADONIS.
Dr. Thomas Blasius und Dr. Michael Dalmer danke ich für ihre besondere Hilfsbereitschaft in allen Lebenslagen, das kontinuierliche Versorgen mit nützlichen Links und für ihre Mithilfe beim Korrigieren dieser Arbeit.
Dr. Robert Magerle danke ich für die Aufnahme der AFM-Bilder und die Motivation für diese Arbeit.
Frau Jutta Lax, Frau Christiane Bustamante und Frau Gisela Froböse danke ich für ihre Hilfe bei allen chemischen und organisatorischen Fragen.
Und natürlich gilt mein Dank allen Mitarbeitern auf P10, durch die mir die Zeit am LS Maret in bester Erinnerung bleiben wird.
Ich danke dem BMBF für die Unterstützung dieser Arbeit.