

# **Flache Donatoren in Galliumnitrid**

## **Optisch detektierte, paramagnetische Resonanz unter hohem Druck**

### **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
an der Universität Paderborn

vorgelegt von

**Dipl.-Phys. Karsten Michael**

Gutachter: Prof. Dr. J.-M. Spaeth  
Prof. Dr. H. Overhof

Eingereicht am 29. Mai 2000  
Mündliche Prüfung am 4. Juli 2000



---

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Galliumnitrid</b>	<b>8</b>
2.1	Kristallstruktur	8
2.1.1	Polytyp Wurtzit	8
2.1.2	Polytyp Zinkblende	8
2.1.3	Polytyp Kochsalz	9
2.2	Kristallzucht	10
2.2.1	Volumenkristalle	10
2.2.2	Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE)	10
2.2.3	Halogen-Gasphasenepitaxie (HVPE)	10
2.2.4	Molekularstrahl Epitaxie (MBE)	11
2.2.5	Biaxiale Spannungen	11
2.3	Punktdefekte	13
2.3.1	Intrinsische Punktdefekte	13
2.3.2	Dotierungen und Verunreinigungen	14
2.3.3	Gelbe Lumineszenz	16
<b>3</b>	<b>Meßmethoden</b>	<b>19</b>
3.1	Donator-Akzeptor-Rekombination	19
3.2	Nachweis von EPR und ENDOR über die DA-Rekombination	21
3.3	Spin-Hamiltonoperator zur Analyse von EPR- und ENDOR-Spektren	23
3.3.1	EPR-Spektren	23
3.3.2	ENDOR-Spektren	24
<b>4</b>	<b>Versuchsaufbau</b>	<b>27</b>
4.1	Das magneto-optische Spektrometer	27
4.2	Druckzelle	29
4.2.1	Aufbau	30
4.2.2	Präparation	32
4.2.3	Spezifizierung	33
4.3	Weitere meßtechnische Neuentwicklungen	41
4.3.1	V-Band Zylinderresonator	41
4.3.2	Resonatorloser Meßkopf	43
4.3.3	Photonenzählung	44

---

<b>5</b>	<b>Untersuchung der Gelben Lumineszenz</b>	<b>47</b>
5.1	Einleitung	47
5.2	PL-EPR-Messungen	49
5.3	Spektral aufgelöste PL-EPR-Messungen	50
5.4	Ortsaufgelöste PL-EPR-Messungen	51
5.5	Doppel-PL-EPR-Messungen	53
5.6	PL-ENDOR-Messungen	55
5.7	Messungen unter Druck	58
5.7.1	Einleitung	58
5.7.2	PL-Messungen unter Druck	62
5.7.3	PL-EPR-Messungen unter Druck	69
5.8	Diskussion der Ergebnisse	70
<b>6</b>	<b>Untersuchungen von dotiertem GaN</b>	<b>72</b>
6.1	Untersuchung von Mg-dotiertem GaN	72
6.1.1	PL-Untersuchungen	72
6.1.2	PL-EPR-Untersuchungen	72
6.1.3	PL-ENDOR-Untersuchungen	75
6.2	Untersuchung von Be-dotiertem GaN	76
6.2.1	PL-Untersuchungen	76
6.2.2	PL-EPR-Untersuchungen	77
6.2.3	PL-ENDOR-Messungen	79
6.3	Diskussion der mit PL-ENDOR gemessenen Quadrupol-Wechselwirkungen	80
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>83</b>
<b>Anhang A</b>	<b>EFG als Funktion der Gitterverzerrung</b>	<b>84</b>
<b>Anhang B</b>	<b>Probenliste</b>	<b>87</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>89</b>
	<b>Dank</b>	<b>96</b>

## Häufig verwendete Abkürzungen

EFG	Elektrischer Feldgradient
EM-Donator	Effektiv-Masse-Donator
ENDOR	Elektron-Kern-Doppelresonanz ( <b>E</b> lectron <b>N</b> uclear <b>D</b> ouble <b>R</b> esonance)
EPR	Elektronenparamagnetische Resonanz
FWHM	Volle Halbwertsbreite ( <b>F</b> ull <b>W</b> idth of <b>H</b> alf <b>M</b> aximum)
PL	Photolumineszenz
PL-ENDOR	Photolumineszenzdetektierte ENDOR
PL-EPR	Photolumineszenzdetektierte EPR
SD1, SD2	Flacher Donator 1 bzw. 2 ( <b>S</b> hallow <b>D</b> onor)
ZPL	Nullphononenlinie ( <b>Z</b> ero <b>P</b> honon <b>L</b> ine)

# Kapitel 1

## Einleitung

Galliumnitrid, neben den anderen Nitriden mit Elementen der Gruppe III, gehört zu einer interessanten Untergruppe der III-V-Halbleiter. Die kurzen, stabilen Bindungen ergeben Materialeigenschaften, die dem des Diamanten ähnlich sind:

- ◆ Hohe Festigkeit
- ◆ Große, direkte Bandlücke
- ◆ Hohe Durchbruchfeldstärke
- ◆ Gute thermische Leitfähigkeit

Daraus läßt sich eine Vielzahl von Anwendungen ableiten; die wichtigste ist sicherlich die Verwendung als Halbleiter für Lichtquellen im blauen bis ultravioletten Spektralbereich. Dadurch wird die schon bestehende Palette an Leuchtdioden und Laserdioden auf das gesamte sichtbare Spektrum ausgedehnt. Neben Farbbildprojektoren sind damit auch weiße Lichtquellen als Ersatz für konventionelle Glühlampen denkbar, und das mit einem Zehntel des Stromverbrauchs bei einer um drei Größenordnungen verlängerten Lebensdauer. Die blaue Laserdiode gestattet auch, die Datendichte herkömmlicher, optoelektronischer Datenspeicher wie CD oder DVD zu vervierfachen.

Um nun die elektrischen und optischen Eigenschaften von GaN kontrollieren zu können, ist eine genaue Kenntnis über intrinsische Defekte, sowie über eine kontrollierte  $p$ - und  $n$ -Dotierung unerlässlich. Die Ursache der residuären  $n$ -Leitung in nominell undotiertem GaN, ebenso wie der Mechanismus der damit eng verknüpften, parasitären „Gelben Lumineszenz“ waren zu Beginn dieser Arbeit trotz vielfältiger, weltweiter Forschungsbemühungen unklar.

Verschiedene, teils widersprüchliche Modelle für den Mechanismus der Gelben Lumineszenz wurden vorgeschlagen. Die ersten ausführlichen Untersuchungen von Ogino und Aoki [OGINO UND AOKI '80] deuten auf eine Donator-Akzeptor-Rekombination zwischen einem flachen Donator und einem tiefen Akzeptor hin.

Messungen mit photolumineszenzdetektierter elektron-paramagnetischer Resonanzspektroskopie (PL-EPR) ließen hingegen einen Zweistufenprozeß vermuten: Nach einer strahlungslosen Rekombination zwischen flachem und tiefem Donator komme es zur gelb strahlenden Rekombination zwischen tiefem Donator und flachem Akzeptor [GLASER ET AL. '95]. Eine Identifikation der beteiligten Defekte war aus den PL-EPR-Daten jedoch nicht möglich.

Photolumineszenzuntersuchungen der Gelben Lumineszenz unter hohem Druck bei Raumtemperatur [SUSKI ET AL. '95] gaben Hinweise auf die Transformation eines flachen Donators in einen lokalisierten Zustand durch Eintritt eines Umladungsniveaus in die Bandlücke.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun erfolgreich versucht, PL-EPR-Messungen unter hohem Druck durchzuführen. Ziel war es, die Umladung des Donators mit der PL-EPR zu beobachten, um so Strukturinformationen zu erhalten, die über die von Glaser et al. [GLASER ET AL. '95] erhaltenen hinausgehen und gegebenenfalls zu einer Identifizierung des Defektes führen.

Mit der PL-EPR unter Druck und anderen Methoden der optisch detektierten, paramagnetischen Resonanz, die an das zu untersuchende System GaN angepaßt und weiterentwickelt wurden, konnte schließlich gezeigt werden, daß mehrere Donator-Akzeptor-Rekombinationen zur Gelben Lumineszenz beitragen. Die PL-EPR-Daten von Glaser et al. [GLASER ET AL. '95] werden somit im Rahmen eines erweiterten Ogino-Aoki-Modells neu interpretiert.

Über das unter Druck gemessene, DX-artige Verhalten eines der beteiligten Donatoren konnte dieser als Sauerstoff auf Stickstoffplatz identifiziert werden.

Nach einem kurzen Abriß in Kapitel 2 über die Eigenschaften, Zuchtmethoden und bekannten Punktdefekte von GaN folgt in Kapitel 3 eine Beschreibung der verwendeten Meßmethoden.

Die Erläuterung des Versuchsaufbaus in Kapitel 4 enthält neben einer Skizzierung des vorhandenen Spektrometers eine Darstellung der meßtechnischen Neu- und Weiterentwicklungen. Ausführlich werden hier die Leistungsmerkmale der Druckzelle dargestellt.

Die ausführlichen Untersuchungen der Gelben Lumineszenz in nominell undotiertem GaN werden in Kapitel 5 vorgestellt und diskutiert. In Kapitel 6 schließen sich die Untersuchungen an Mg- und Be- dotiertem GaN an.

Kapitel 7 gibt eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit.

In Anhang B sind die Probenbezeichnungen erläutert.

# Kapitel 2

## Galliumnitrid

### 2.1 Kristallstruktur

#### 2.1.1 Polytyp Wurtzit<sup>1</sup>

Unter Normalbedingungen ist die thermodynamisch stabilste Kristallisationsform von GaN die hexagonale Wurtzitstruktur  $\alpha$ -GaN ( $P6_3mc$  [ $C_{6v}^4$ ]), mit den Gitterkonstanten

$$a_0 = 3,1892 \pm 0,0009 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 5,1850 \pm 0,0005 \text{ \AA}$$

[MARUSKA UND TIETJEN '69, DETCHPROHM ET AL. '92].

Die Wurtzitstruktur besteht aus zwei sich durchdringenden, hexagonal dicht gepackten Untergittern aus je einer Atomsorte, die in c-Richtung um  $5/8$  der Elementarzellenhöhe gegeneinander verschoben sind. Jedes Atom ist von vier Nachbarn der jeweils anderen Sorte in Form eines in c-Richtung verzerrten Tetraeders umgeben (Abbildung 2.1).

$\alpha$ -GaN hat am  $\Gamma$ -Punkt eine direkte Bandlücke von 3,5 eV [STRITE ET AL. '92, OKAMURA ET AL. '94].

#### 2.1.2 Polytyp Zinkblende

Der kubische Zinkblende-Polytyp  $\beta$ -GaN ( $F\bar{4}3m$  [ $T_2^d$ ]) entsteht nur unter bestimmten Wachstumsbedingungen als epitaktische Schicht auf einem Substrat mit Zinkblende-  
struktur (z.B. GaAs (001) [MIZUTA ET AL. '86]). Die Gitterkonstante beträgt

$$a_0 = 4,52 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

[LEI ET AL. '91, POWELL ET AL. '93] (Abbildung 2.1).

---

<sup>1</sup> Wird im folgenden kein Polytyp genannt, beziehen sich alle Angaben auf den Polytyp Wurtzit.



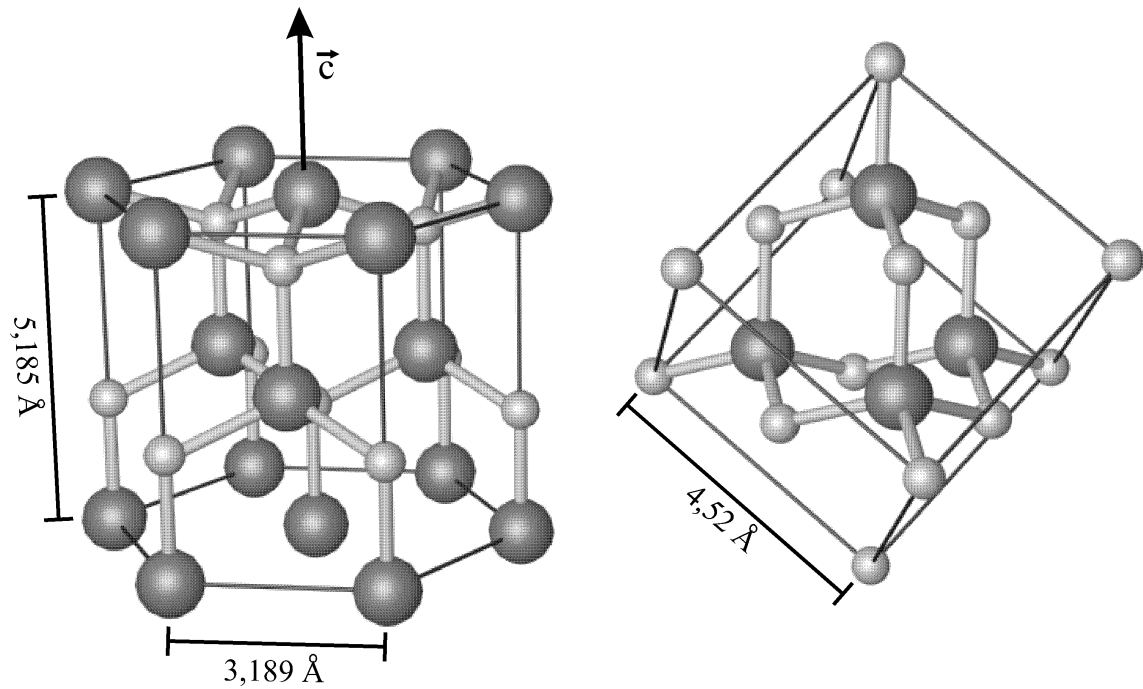


Abbildung 2.1: GaN-Polytypen; links Wurtzit-, rechts Zinkblendestruktur. Die großen, dunkeln Kugeln mögen die Galliumatome repräsentieren, die kleinen, hellen die Stickstoffatome. Eine Umkehrung der Zuordnung ändert die Kristallsymmetrie nicht.

Die beiden kubisch flächenzentrierten Untergitter sind um ein Viertel der Raumdiagonale gegeneinander verschoben; jedes Atom ist tetraedrisch von vier Atomen der anderen Sorte umgeben.

Zinkblende-GaN hat am  $\Gamma$ -Punkt eine direkte Bandlücke von 3,3 eV [STRITE ET AL. '92, OKAMURA ET AL. '94].

### 2.1.3 Polytyp Kochsalz

Oberhalb eines Druckes von etwa 50 GPa wird bei Raumtemperatur ein Phasenübergang von Wurtzit in die Kochsalzstruktur mit

$$a_0 = 4,16 \pm 0,06 \text{ \AA}$$

beobachtet [PERLIN ET AL. '92A] und auch theoretisch bestätigt [MUNOZ UND KUNC '91, CAMP ET AL. '92]. Die Kochsalzstruktur von GaN ist metastabil und wandelt sich erst unterhalb von etwa 25 GPa in die Wurtzit-Struktur zurück [POROWSKI UND GRZEGORY '94].

Da die hier vorgestellten Messungen bei Drücken von maximal 20 GPa durchgeführt wurden, wird ein Übergang in die Kochsalzstruktur nicht erwartet.

## 2.2 Kristallzucht

### 2.2.1 Volumenkristalle

Die Herstellung von Volumenkristallen ist ein sehr aufwendiges Verfahren. Das Ziel ist es, die Kristalle als Substratmaterial für die Homo-Epitaxie (Epitaxie mit gleichem Material als Substrat) zu verwenden, um durch die exakte Gitteranpassung die Versetzungsdichte im epitaktischen Material sehr klein zu halten.

Die Volumenkristallzucht wird aus der Gallium-Schmelze unter Stickstoffatmosphäre bei einem Druck von etwa 2 GPa und Temperaturen um 1800-2000 K betrieben [POROWSKI '97]. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Stickstoffes ist die Wachstumsgeschwindigkeit sehr gering. Für die Herstellung von Kristallen mit einer Größe von einigen Millimetern werden mehr als 100 Stunden benötigt [GRZEGORY ET AL. '96]. Typischerweise bilden sich Einkristalle in Form dünner Nadeln und kleiner Plättchen. Nominell undotierte Kristalle weisen eine extrem hohe  $n$ -Leitung auf ( $3 \dots 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ).

### 2.2.2 Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE<sup>2</sup>)

GaN wird bei diesem Verfahren aus Tri-Methyl-Gallium ( $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ) und Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) synthetisiert. In einem Quarzreaktor befindet sich das Substrat (in der Regel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder SiC) auf einem Graphitsuszeptor, der mit Hochfrequenzstrahlung auf etwa 1000 °C geheizt wird. Ein Trägergas (oft  $\text{H}_2$ ) leitet die Ausgangsstoffe über das Substrat, auf dessen Oberfläche die Wachstumsreaktion eintritt. Es werden Schichtdicken von typischerweise 1-10  $\mu\text{m}$  erreicht. Weitere Details findet man bei Nakamura und Fasol [NAKAMURA UND FASOL '97].

### 2.2.3 Halogen-Gasphasenepitaxie (HVPE<sup>3</sup>)

Die HVPE ist ähnlich der MOVPE, nur werden Galliumtrichlorid ( $\text{GaCl}_3$ ) und Ammoniak als Edukte verwendet. Die bei der Reaktion entstehende Salzsäure (HCl) greift die Reaktorwände an und verursacht eine starke Kontamination des GaN mit Kohlenstoff und Eisen, die aus dem Edelstahl gelöst werden. Die hohe Wachstumsgeschwindigkeit von etwa 30  $\mu\text{m}/\text{h}$  erlaubt die Herstellung von Schichten mit einigen 100  $\mu\text{m}$  Dicke. Durch Ablösung des Substrates mit RIE (Reactive Ion Etching) können

---

<sup>2</sup> Metal Organic Vapour Phase Epitaxy, wird auch als MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour phase Deposition) bezeichnet.

<sup>3</sup> Halogen Vapour Phase Epitaxy

freistehende Schichten hergestellt werden, die dann als Substrat für die Homo-Epitaxie verwendet werden. Weitere Details findet man bei Melnik et al. [MELNIK ET AL. '97].

### 2.2.4 Molekularstrahl Epitaxie (MBE<sup>4</sup>)

Bei der Zucht von GaN mit MBE wird als Ga-Quelle eine beheizbare Ga-Effusionszelle benutzt. Atomarer Stickstoff entsteht aus Stickstoffgas N<sub>2</sub>, das in ein Plasma geleitet wird. Als Substrate werden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, Si und GaAs verwendet; die Substrattemperatur liegt je nach Substrat zwischen 600 und 700 °C. Aufgrund der geringen Spalteffizienz der N<sub>2</sub>-Moleküle werden zwar nur Schichtdicken von etwa 1 µm erreicht, aber der Vorteil der MBE ist die hohe Reinheit der GaN-Schichten. So entfällt zum Beispiel die bei der MOVPE durch Trägergas und Ausgangsstoffe auftretende Wasserstoff- und Kohlenstoffkontamination.

Weitere Details findet man zum Beispiel bei Cheng et al. oder Ruterana et al. [CHENG ET AL. '96, RUTERANA ET AL. '97].

### 2.2.5 Biaxiale Spannungen

Bei der Heteroepitaxie stellen Gitterfehlanspassungen und unterschiedliche thermische Expansion zwischen Substrat und Epitaxieschicht weitere Probleme. Durch Aufbringen einer einige Nanometer dicken AlN-Pufferschicht auf das Substrat kann die Gitter-

Material	Effektive Gitterkonstante [Å]	Gitteranpassung $\left( \frac{a_{\text{GaN}}}{a_{\text{Substrat}}} - 1 \right)$	Thermischer Expansionskoeffizient [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	Thermische Anpassung $\left( \frac{\alpha_{\text{GaN}}}{\alpha_{\text{Substrat}}} - 1 \right)$
α-GaN	a = 3,189	-	α <sub>a</sub> = 5,59	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	$\frac{1}{3}\sqrt{3}$ a = 2,747	+16,1 %	α <sub>a</sub> = 7,5	-25,5 %
Si (111)	$\frac{1}{2}\sqrt{2}$ a = 3,840	-16,9 %	α <sub>a</sub> = 2,6	+115 %

*Tabelle 2.1: Gitter- und thermische Fehlanpassung von GaN an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) und Si (111). Die Millerschen Indizes hinter der Substratbezeichnung kennzeichnen die Kristallfläche, auf der das Galliumnitrid wächst. Die effektive Gitterkonstante ergibt sich aus Gitterkonstante und Orientierung des Substrates.*

<sup>4</sup> Molecular Beam Epitaxy

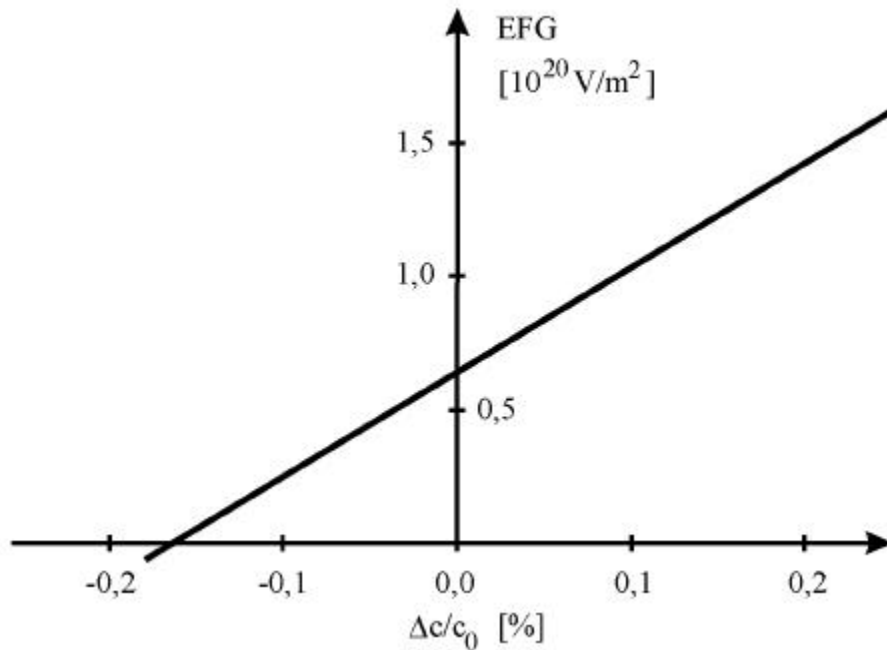


Abbildung 2.2: Quantitativer Verlauf des elektrischen Feldgradienten (EFG) in GaN am Ort eines Galliumatoms. Im Rahmen eines Punktladungsmodells, bei dem die vier nächsten Nachbarn berücksichtigt wurden, wurde der EFG als Funktion der Dehnung in  $c$ -Richtung unter Berücksichtigung einer Gitterrelaxation in der  $a$ - $b$ -Ebene berechnet (siehe Anhang A). Dehnung in  $c$  ergibt ein positives  $\Delta c/c_0$ .

fehlanpassung ausgeglichen und damit die Versetzungsdichte erheblich reduziert werden [AMANO ET AL. '86]. In letzter Zeit hat sich das epitaktische, laterale Überwachsen (ELOG, gelegentlich auch LEO) etabliert, bei dem durch Aufbringen einer maskierten  $\text{SiO}_2$ -Schicht zwischen zwei GaN-Epitaxien die Versetzungsdichte um weitere zwei bis vier Größenordnungen verringert werden kann [ZHELEVA ET AL. '98].

Die mechanische Fehlanpassung wird während der Epitaxie kompensiert; das Material ist spannungsfrei. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur entstehen aber durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Substrat und Epitaxieschicht biaxiale Spannungen in der senkrecht zur Wachstumsrichtung liegenden  $a$ - $b$ -Ebene. Tabelle 2.1 zeigt die mechanische und thermische Anpassung an die Substrate, die bei den untersuchten Proben verwendet wurden. Si (111)-Substrate verursachen Zugspannungen im GaN entlang der  $a$ - und  $b$ -Richtung,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001)-Substrate Druckspannungen. Die Änderung der Gittergeometrie verändert auch die Bandstruktur. Durch Analyse der Position exzitonischer Lumineszenzen kann die Verspannung bestimmt werden [CHICHIBU ET AL. '96].

Die Quadrupolmomente der Gallium- und Stickstoffkerne bieten eine weitere

Möglichkeit, biaxiale Spannungen zu bestimmen. Jedes Atom ist von vier Atomen der anderen Sorte in Form eines in c-Richtung gedehnten Tetraeders umgeben. Der aus der Ionizität und Geometrie der Nachbaratome resultierende elektrische Feldgradient (EFG) am Ort des Zentralkerns wechselwirkt mit dem Quadrupolmoment des Zentralkerns und kann über Kernspinresonanz nachgewiesen werden. Wird die c-Achse durch Zugspannungen in der a-b-Ebene gestaucht, nähern sich die nächsten Nachbarn einem regelmäßigen Tetraeder an und der resultierende EFG wird kleiner. Abbildung 2.2 zeigt den aus einem einfachen Punktladungsmodell resultierenden Verlauf des EFG in Abhängigkeit von der Verzerrung in c-Richtung (Herleitung siehe Anhang A).

## 2.3 Punktdefekte

Das Interesse an Defekten in Galliumnitrid begründet sich im wesentlichen darin, die elektrischen und optischen Eigenschaften von GaN kontrollieren zu können. Dabei geht es hauptsächlich um die Ursache der residuären *n*-Leitung und um das Problem der *p*-Dotierung und den damit verbundenen Selbstkompensationseffekten. Nominell undotiertes GaN zeigt typischerweise eine *n*-Ladungsträgerkonzentration von  $10^{18}$  bis  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Ebenfalls von großer Bedeutung sind Rekombinationszentren, da diese die Effizienz opto-elektronischer Bauelemente beeinträchtigen können.

### 2.3.1 Intrinsische Punktdefekte

Über intrinsische Punktdefekte in Galliumnitrid ist wenig bekannt. In Abbildung 2.3 sind die Energieniveaus der einfachsten intrinsischen Defekte in Galliumnitrid schematisch nach Berechnungen von Neugebauer und Van de Walle [NEUGEBAUER UND VAN DE WALLE '95] dargestellt.

Die Stickstofflücke und das interstitielle Gallium wirken im neutralen Ladungszustand als flache Donatoren. Beide Defekte geben im neutralen Zustand jeweils das Elektron, das den resonant zum Leitungsband liegenden Singulettzustand besetzt, an die Leitungsbandkante ab (Autoionisation). Unterhalb des  $\Gamma$ -Punktes des Leitungsbandes ergeben sich dann durch die Bindung von Elektronen an die einfach positiven Rumpfe dieser Donatoren flache, wasserstoffähnliche Zustände. Alle anderen einfachen intrinsischen Defekte sind der Theorie nach tief, das heißt sie besitzen Energiezustände innerhalb der Bandlücke, die bei Besetzung zu lokalisierten Zuständen führen.

Mit der Annahme des thermischen Gleichgewichtes bei der Zucht errechnet sich für die isolierte Stickstofflücke eine um Größenordnungen zu niedrige Konzentration, um die residuäre *n*-Leitung von nominell undotiertem GaN zu erklären (Bildungsenergie etwa 3 eV bei  $E_{\text{Fermi}} = \frac{1}{2} E_{\text{gap}}$ ). Das gleiche gilt in noch stärkerem Maße für das interstitielle

Gallium  $\text{Ga}_i$  (Bildungsenergie etwa 9 eV bei  $E_{\text{Fermi}} = \frac{1}{2} E_{\text{gap}}$ ) [NEUGEBAUER UND VAN DE WALLE '95]. Allerdings bleibt die Frage offen, ob wirklich ein thermodynamisches Gleichgewicht bei der Zucht bezüglich dieser beiden Defekte besteht.

In  $n$ -Typ GaN ergibt sich eine sehr kleine Bildungsenergie für die Galliumlücke. Damit erwartet man unter der Bedingung des thermischen Gleichgewichtes während der Zucht eine recht hohe Konzentration von Galliumlücken  $V_{\text{Ga}}$ . Die  $V_{\text{Ga}}$  wird als an der Gelben Lumineszenz (siehe Abschnitt 2.3.3) beteiligter tiefer Akzeptor diskutiert [NEUGEBAUER UND VAN DE WALLE '96B] und wurde durch Positronen-Vernichtungs-Spektroskopie (PAS) in hohen Konzentrationen in nominell undotiertem,  $n$ -leitendem GaN gefunden [SAARINEN ET AL. '97].

### 2.3.2 Dotierungen und Verunreinigungen

Silizium ist nicht nur ein Dotierstoff zur Erzielung von  $n$ -Leitung; es kann neben Sauerstoff auch als Verunreinigung auftreten. Bei der MOVPE kann es sich während der Zucht aus den Quarzglasreaktoren ( $\text{SiO}_2$ ) herauslösen und im GaN einbauen. Daher wurden mit der Motivation, die residuäre  $n$ -Leitung in GaN durch diese Verunreinigungen zu erklären, Berechnungen von Sauerstoff- und Siliziumdefekten in GaN durchgeführt:

Silizium auf Galliumplatz ( $\text{Si}_{\text{Ga}}$ ) und Sauerstoff auf Stickstoffplatz ( $\text{O}_{\text{N}}$ ) sind flache Donatoren [NEUGEBAUER UND VAN DE WALLE '95, MATTILA UND NIEMINEN '97].

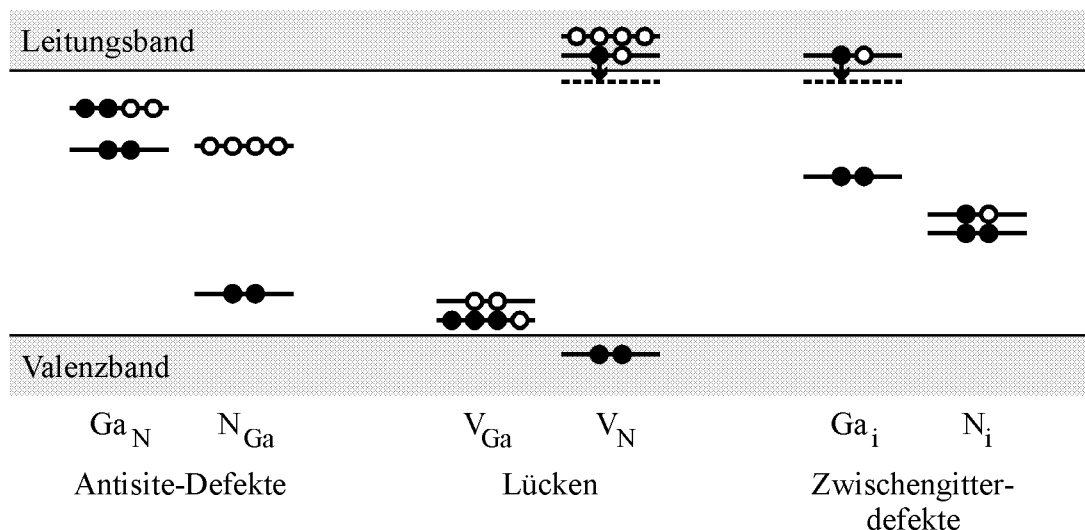


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Niveaus intrinsischer Defekte in GaN. Die Besetzungen sind für den neutralen Ladungszustand gezeigt. Gefüllte Kreise stehen für Elektronen, offene für Löcher [NEUGEBAUER UND VAN DE WALLE '95].

Akzeptor	Mg	Zn	Hg	Cd	Be	Li
Energieniveau über dem Valenzband [meV]	220	340	410	550	90	750

*Tabelle 2.2: Umladungsniveaus einiger Akzeptoren nach Strite und Morkoç [STRITE UND MORKOÇ '92] und Sanchez et al. [SANCHEZ ET AL. '98]. Die Niveaus wurden durch Messungen der Photolumineszenz an den entsprechend dotierten Schichten bestimmt.*

Sowohl  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  als auch  $\text{O}_{\text{N}}$  weisen eine sehr niedrige Bildungsenergie auf (-0,3 eV bzw. 0,4 eV bei  $E_{\text{Fermi}} = \frac{1}{2} E_{\text{gap}}$ ). Sie ist niedriger als die der beiden flachen intrinsischen Donatoren  $\text{V}_{\text{N}}$  und  $\text{Ga}_{\text{i}}$ . Bei der Annahme eines thermischen Gleichgewichtes beim Wachstumsprozeß würden sich sowohl beim  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  als auch beim  $\text{O}_{\text{N}}$  genügend hohe Konzentrationen ergeben, um die residuäre  $n$ -Leitung in den GaN-Schichten zu erklären. Die hohe  $n$ -Leitung in GaN-Volumenkristallen, bei deren Zucht eine Verunreinigung mit Si oder O in dem Maße auszuschließen ist, wird damit nicht erklärt.

Nach Neugebauer und Van de Walle sowie Mattila und Nieminen [NEUGEBAUER UND VAN DE WALLE '96B, MATTILA UND NIEMINEN '97] kann  $\text{O}_{\text{N}}$  mit  $\text{V}_{\text{Ga}}$  einen  $\text{V}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}$ -Komplex bilden, dessen Bildungsenergie geringer ist, als die der isolierten  $\text{V}_{\text{Ga}}$ . Energetisch ist die Bildung eines  $\text{V}_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ -Komplexes deutlich ungünstiger als die eines  $\text{V}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}$ -Komplexes. Es wird vermutet, daß die Galliumlücke  $\text{V}_{\text{Ga}}$  und der  $\text{V}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}$ -Komplex als tiefe Akzeptoren an der Gelben Lumineszenz (siehe 2.3.3) beteiligt sind.

Magnesium ist der hauptsächlich verwendete Dotierstoff, um  $p$ -Leitung in GaN zu erzeugen. Magnesium wird auf Galliumplatz eingebaut und hat sein Niveau etwa 200 meV über der Valenzbandkante. Magnesium gehört neben Berillium und Kohlenstoff, der jedoch wegen seines amphoteren Charakters zur  $p$ -Dotierung ungeeignet ist [BOGUSLAWSKI ET AL. '96], zu den flachsten bekannten Akzeptoren in GaN. Tabelle 2.2 zeigt die aus Photolumineszenzmessungen gewonnenen Niveaus einiger Akzeptoren in GaN nach Strite und Morkoç [STRITE UND MORKOÇ '92].

Bei der MOVPE und der HVPE wird Wasserstoff bereits durch die verwendeten Edukte als Verunreinigung in hoher Konzentration in GaN-Schichten eingebaut. In Mg-dotiertem GaN entstehen dann Mg-H-Komplexe [NAKAMURA ET AL. '92A, VAN VECHTEN ET AL. '92] mit sehr niedriger Bildungsenergie [NEUGEBAUER UND VAN DE WALLE '96A]. Das Magnesium ist passiviert; die Mg-H-Komplexe haben keinen Einfluß auf das Fermi-niveau. Die Energie, die notwendig ist, um einen Mg-H-Komplex aufzubrechen und den atomaren Wasserstoff zu neutralisieren (Diffusion zur Oberfläche oder ins Substrat, Neutralisierung an Versetzungen), beträgt etwas mehr als 1,5 eV [NEUGEBAUER UND VAN DE WALLE '96A]. Dieser Aktivierungsprozeß des Mg-

Akzeptors wurde experimentell erstmals von Akasaki et al. [AKASAKI ET AL. '89] mit dem sogenannten LEEBI-Verfahren (**L**ow **E**nergy **E**lectron **B**eam **I**rradiation) und dann wesentlich verbessert von Nakamura et al. [NAKAMURA ET AL. '92B] durch Tempern bei 600 °C in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Über Verunreinigungen mit Übergangsmetallen gibt es im wesentlichen Photolumineszenzuntersuchungen im Infraroten. Das Eisen ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ist das am besten untersuchte Übergangsmetall in GaN. Eisen wirkt als tiefer Akzeptor mit einem (0/-)-Umladungsniveau bei etwa 1 eV über der Valenzbandkante [BAUR ET AL. '94]. Eine Infrarotbande mit Nullphononenlinie bei 1,300 eV konnte durch PL-EPR-Messungen einem „Intracenter“-Übergang ( ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{S})$ ) des  $\text{Fe}^{3+}$  zugeordnet werden [MAIER ET AL. '93].

Neben der Bande des Eisens wurden im nahen Infrarot weitere PL-Banden in verschiedensten GaN-Proben gemessen, die den Übergangsmetallen Vanadium, Chrom, Kobalt und Titan spekulativ zugeordnet wurden [BAUR ET AL. '95A, BAUR ET AL. '95B, KAUFMANN ET AL. '96, PRESSEL ET AL. '96].

### 2.3.3 Gelbe Lumineszenz

Ein viel diskutierter Rekombinationsprozeß ist die Gelbe Lumineszenz: Eine parasitäre, 0,5 eV breite Lumineszenz mit dem Maximum bei 2,2 eV, die in fast allen *n*-leitenden GaN-Kristallen zu beobachten ist. Sie ist sowohl in Volumenkristallen als auch in MBE-, MOVPE- und HVPE-Schichten zu finden.

Aus der Lage von Anregungsband zu Lumineszenzband schätzten Ogino und Aoki [OGINO UND AOKI '80] die Position der Nullphononenlinie, die nicht beobachtet wurde, zu  $(2,64 \pm 0,05)$  eV ab.

Die Ursache der Gelben Lumineszenz ist immer noch unklar; es konnten auch keine eindeutigen Zusammenhänge zwischen Wachstumsbedingungen und Intensität der Gelben Lumineszenz gefunden werden.

Lage und Art der beteiligten Rekombinationszentren werden ebenfalls kontrovers diskutiert. Es wurden Hinweise gefunden auf Übergänge

- 1) zwischen flachem Donator und tiefem Akzeptor [OGINO UND AOKI '80],
- 2) zwischen tiefem Donator und flachem Akzeptor [GLASER ET AL. '95],
- 3) zwischen flachem Donator und tiefem Donator [HOFMANN ET AL. '95],
- 4) in ausgedehnten, komplexen Kristalldefekten [PONCE ET AL. '96].



### 1) Modell nach Ogino und Aoki

Auf der Basis temperaturabhängiger Photolumineszenzmessungen und Anregungsspektrogrammen wird eine Donator-Akzeptorpaarrekombination als Mechanismus der Gelben Lumineszenz angenommen, wobei der Donator flach und der Akzeptor tief sei. Als Akzeptor wird ein Kohlenstoffkomplexdefekt, dessen Niveau etwa 1 eV über der Valenzbandkante liege, postuliert.

### 2) Modell nach Glaser et al.

Aufgrund von photolumineszenzdetektierter, elektronenparamagnetischer Resonanz (PL-EPR) wird ein Zweistufenprozeß als Mechanismus der Gelben Lumineszenz vorgeschlagen. Zuerst fände eine spinabhängige aber strahlungslose Rekombination zwischen einem flachen Donator und einem tiefen Doppeldonator statt. Der Doppeldonator habe ein Umladungsniveau etwa 1 eV unterhalb der Leitungsbandkante. Danach komme es zu einer gelb strahlenden, aber spinunabhängigen Rekombination zwischen dem tiefem Doppeldonator und einem flachen Akzeptor.

In der Gelben Lumineszenz wurden zwei PL-EPR-Signale gefunden. Eins wurde mit dem residuären Donator aufgrund eines Vergleiches mit den konventionellen EPR-Daten von Carlos et al. [CARLOS ET AL. '93] (siehe unten) korreliert. Das andere Signal, das eine deutlich größere Halbwertsbreite besitzt ( $\text{FWHM}^5 = 13 \text{ mT}$ ,  $g_{\parallel} = 1,989$ ,  $g_{\perp} = 1,992$ ),

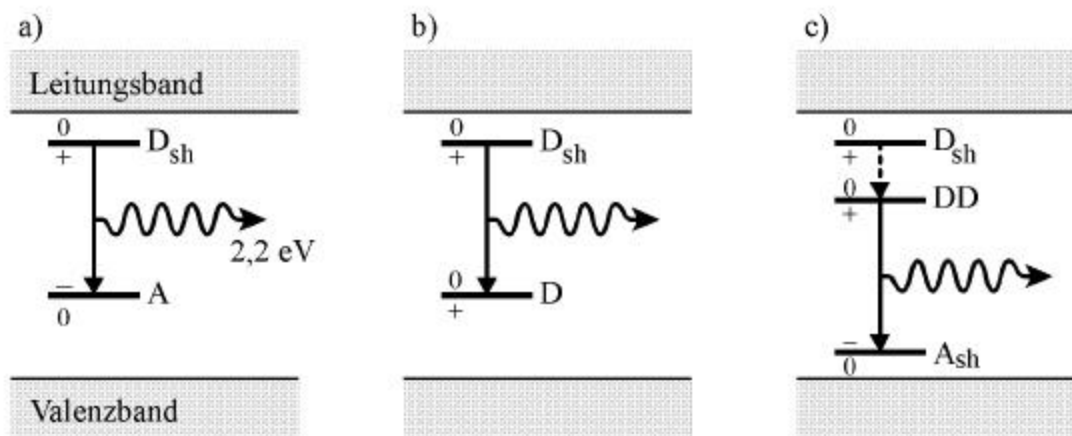


Abbildung 2.4: Rekombinationsmodelle der Gelben Lumineszenz: Die durch Photo-stimulation erzeugten freien Ladungsträger werden jeweils von einem flachen Donator  $D_{sh}$  eingefangen. a) Nach Ogino und Aoki [OGINO UND AOKI '80] folgt eine Rekombination mit einem tiefen Akzeptor A. b) Hofmann et al. [HOFMANN ET AL. '95] postulieren eine Rekombination zwischen zwei donatorartigen Defekten. c) Nach Glaser et al. [GLASER ET AL. '95] läuft die Rekombination in zwei Stufen über einen Doppeldonator DD. Details siehe Text.

wurde dem tiefen Doppeldonator zugeordnet. Strukturelle Aussagen konnten aus den PL-EPR-Daten nicht gewonnen werden.

Carlos et al. [CARLOS ET AL. '93] konnte mit konventioneller EPR die Intensität einer lorentzförmigen, strukturlosen Linie ( $g_{\parallel} = 1,951$ ,  $g_{\perp} = 1,9483$ , FWHM = 0,5 mT) mit den  $n$ -Typ Ladungsträgerkonzentrationen korrelieren.

### 3) Modell nach Hofmann et al.

Dieses Modell ist ähnlich dem Modell nach Ogino und Aoki. Durch die Analyse von zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen und PL-EPR-Messungen wird aber ein Donator als tiefes Rekombinationszentrum postuliert.

### 4) Modell nach Ponce et al.

Durch orts aufgelöste Kathodolumineszenz (CL), korreliert mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), wurden Kleinwinkelkorngrenzen und Versetzungsnetzwerke als Quelle der Gelben Lumineszenz beobachtet. Nicht geklärt ist, ob Versetzungen selber oder andere Defekte, die sich bevorzugt in der Nähe von Versetzungen einbauen, die Rekombinationszentren bilden. Berechnungen von Elsner et al. [ELSNER ET AL. '98] zeigen, daß Galliumlücken-Sauerstoff-Komplexe ( $V_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}$  und  $V_{\text{Ga}}\text{-(O}_{\text{N}})_2$ ) im Kern von Schraubenversetzungen stabil sind und tiefe Akzeptoren bilden (1,0 und 0,7 eV über dem Valenzbandmaximum).

### Weitere experimentelle Befunde

Photokapazitätsmessungen an GaN-Schichten, die eine starke Gelbe Lumineszenz zeigten, ergaben, daß das tiefe Niveau, das an der Gelben Lumineszenz beteiligt ist, 1 eV über der Valenzbandkante liegen müsse [CALLEJA ET AL. '97].

Zum gleichen Ergebnis führten auch Photo-EPR-Messungen (konventionelle EPR mit simultaner Einstrahlung von Licht) von Reinacher et al. [REINACHER ET AL. '96]. Zeitaufgelöste Photo-EPR von denselben Autoren wurde dahingehend interpretiert, daß eine sehr große Inhomogenität der Verteilung der an der Gelben Lumineszenz beteiligten Defekte vorliege.

Zusammenfassend gibt es viele Indizien für eine DA-Rekombination zwischen flachen Donatoren und tiefen Defekten. Die tiefen Defekte könnten Galliumlücken oder Galliumlücken-Sauerstoff-Komplexe sein. Das Umladungsniveau dieser tiefen Akzeptoren würde etwa 1 eV über der Valenzbandkante liegen. Die beteiligten Defekte scheinen sich bevorzugt in der Nähe von Kleinwinkelkorngrenzen und Versetzungen einzubauen, die dann als hauptsächliche Quelle der Gelben Lumineszenz erscheinen.

# Kapitel 3

## Meßmethoden

### 3.1 Donator-Akzeptor-Rekombination

Donatoren und Akzeptoren im Halbleiter liegen bei Kompensation in ionisierter Form vor. Bei einfachen Donatoren und Akzeptoren sind die Ladungszustände einfach positiv ( $D^+$ ) und einfach negativ ( $A^-$ ). Die Donatoren und Akzeptoren sind in diesen Ladungszuständen diamagnetisch. Durch Bestrahlung mit Licht, dessen Energie größer als der Bandabstand  $E_{\text{gap}}$  ist, werden Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband gehoben; Elektron-Loch-Paare werden erzeugt. Die Einfangquerschnitte von flachen Donatoren und Akzeptoren für Elektronen im Leitungsband und Löcher im Valenzband sind sehr groß, so daß viele Donatoren und Akzeptoren in ihren neutralen Ladungszustand umgeladen werden. Die neutralen Donatoren und Akzeptoren sind

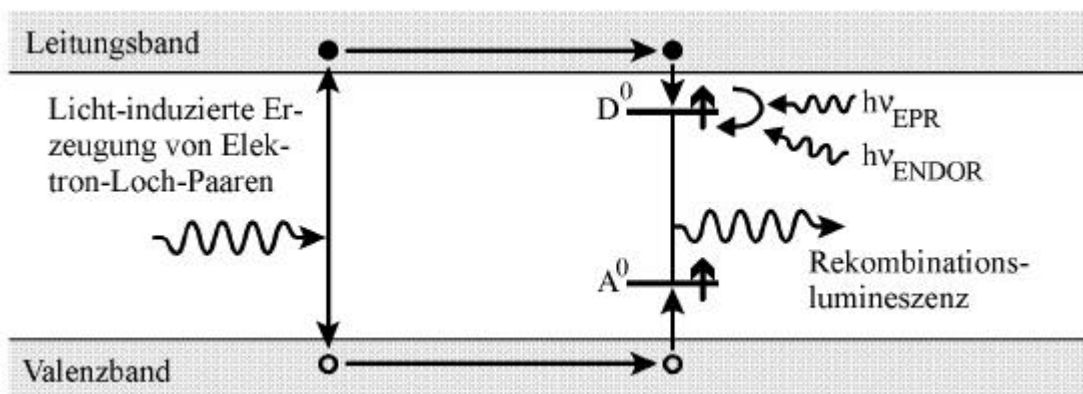


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer Donator-Akzeptor-Rekombination. Durch Einfang von Elektronen (Löcher) aus dem Leitungsband (Valenzband) werden ionisierte Donatoren (Akzeptoren) in den paramagnetischen, neutralen Zustand  $D^0$  ( $A^0$ ) umgeladen. Danach folgt die Elektron-Loch-Rekombination. Wird das System in ein äußeres Magnetfeld gebracht, so kann durch Induzieren eines EPR-Überganges (bei ENDOR durch Induzieren eines EPR- und NMR-Überganges) die Rekombinationsrate und damit die Intensität der DA-Rekombination erhöht werden. (siehe Abschnitt 3.2).

paramagnetisch mit Spin  $S = \frac{1}{2}$ . Zwischen den neutralen Donatoren und Akzeptoren kommt es zu einer Donator-Akzeptor-Rekombination, im folgenden kurz DA-Rekombination genannt. Die an die neutralen Donatoren gebundenen Elektronen rekombinieren mit den Löchern, die an die neutralen Akzeptoren gebunden sind (Abbildung 3.1). Die Rekombinationsenergie  $E_{D-A}$  wird als Photon emittiert.

Da die Donatoren und Akzeptoren statistisch über den Kristall verteilt sind, kommt es zu Rekombinationen zwischen neutralen Donatoren und Akzeptoren mit unterschiedlichem Abstand  $R$ . Das führt zu einer Verteilung der Rekombinationsenergie  $E_{D-A}(R)$  aufgrund der abstandsabhängigen Coulombenergie, denn die DA-Paare liegen nach der Rekombination wieder im ionisierten Zustand  $D^+$  und  $A^-$  vor [CAVENETT '81]. Ist  $E_D$  der Energieabstand des Donator-Umladungsniveaus ( $0/+$ ) von der Leitungsbandkante und  $E_A$  der des Akzeptor-Umladungsniveaus ( $-/0$ ) von der Valenzbandkante, so ergibt sich die Rekombinationsenergie  $E_{D-A}(R)$  zu

$$E_{D-A}(R) = E_{\text{gap}} - E_D - E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

$e$	Elementarladung
$\epsilon_0$	Permittivität des Vakuums
$\epsilon_r$	Dielektrizitätskonstante

Für Paare mit kleinen Abständen können scharfe Lumineszenzlinien auftreten, die charakteristisch für die verschiedenen, diskreten Abstände sind, während für Paare mit größeren Abständen breite Lumineszenzbanden beobachtet werden. Gelegentlich ist auch eine Phononenstruktur auf der Lumineszenzbande zu beobachten.

Die Abstandsverteilung von DA-Paaren spiegelt sich auch in einer Verteilung der Übergangswahrscheinlichkeiten der DA-Rekombination wieder. Nach Thomas et al. [THOMAS ET AL. '65] und Cavenett [CAVENETT '81] gilt näherungsweise für den Fall eines flachen Donators und eines tiefen Akzeptors für die Übergangswahrscheinlichkeit:

$$W(R) = W_0 \exp\left(\frac{-2R}{R_B}\right) \quad (\text{Gl. 3.2})$$

$R_B$  ist der Radius der wasserstoffähnlichen Donatorwellenfunktion. Durch die Abstandsabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit  $W(R)$  erklärt sich das multiexponentielle Abklingverhalten einer DA-Rekombination.

## 3.2 Nachweis von EPR und ENDOR<sup>1</sup> über die DA-Rekombination

Abbildung 3.2 zeigt das Prinzip von EPR und ENDOR, die über DA-Rekombinationslumineszenz nachgewiesen werden. Eine Kopplung zwischen Donator- und Akzeptorspin wurde vernachlässigt. Im Magnetfeld sind die vier Zeemann-Niveaus des DA-Paares aufgespalten. Aufgrund des Pauliprinzipes ist eine DA-Rekombination nur möglich, wenn Donator- und Akzeptorspin antiparallel stehen. Das oberste und unterste Zeeman-Niveau mit parallel ausgerichteten Spins wirkt als „bottle-neck“ für die Rekombination. Die Besetzungen der Niveaus im stationären Fall bei konstanter Pumprate sind durch das Balkendiagramm a) in Abbildung 3.2 dargestellt. Durch einen EPR-Übergang am Donator oder Akzeptor wird Spinbesetzung von den Spin-parallelen Niveaus in die antiparallelen Niveaus transferiert. Damit erhöht sich die Rekombinationsrate und somit die Intensität der DA-Rekombinationslumineszenz. Die Detektion dieses Intensitätsunterschiedes dient als Nachweiskanal für den EPR-Effekt.

Die zusätzlich zur Erklärung des ENDOR-Effektes eingezeichnete Hyperfeinaufspaltung durch die Wechselwirkung des Donatorspins mit einem Kernspin von  $I_D = \frac{1}{2}$  ist bei der Betrachtung des EPR-Effektes nicht von Bedeutung. Im folgenden wird die optisch über die Photolumineszenz nachgewiesene EPR, wie dies bei der DA-Rekombination der Fall ist, kurz PL-EPR genannt. Der experimentelle Nachweis geschieht über eine Amplitudenmodulation der Mikrowelle mit phasenempfindlicher Detektion der DA-Rekombinationslumineszenz über Lock-In-Technik.

Werden zusätzlich zur EPR durch Einstrahlung von Radiowellen geeigneter Frequenz NMR-Übergänge induziert, so ist es auch möglich, ENDOR über eine DA-Rekombination nachzuweisen (Abbildung 3.2c). Im dargestellten einfachen Fall wird angenommen, daß eine Hyperfeinwechselwirkung (HF) des Donatorspins mit nur einem Kernspin von  $I_D = \frac{1}{2}$  besteht.

Der EPR-Übergang transferiert nur Spinbesetzung von einem HF-aufgespaltenen Spinparallelen Niveau 2 in das Niveau 3. Die Spinbesetzungen der Niveaus 2 und 3 werden bei einem sättigenden EPR-Übergang ausgeglichen, und die Intensität der Rekombinationslumineszenz wird erhöht.

---

<sup>1</sup> Electron Nuclear **DO**uble **R**esonance

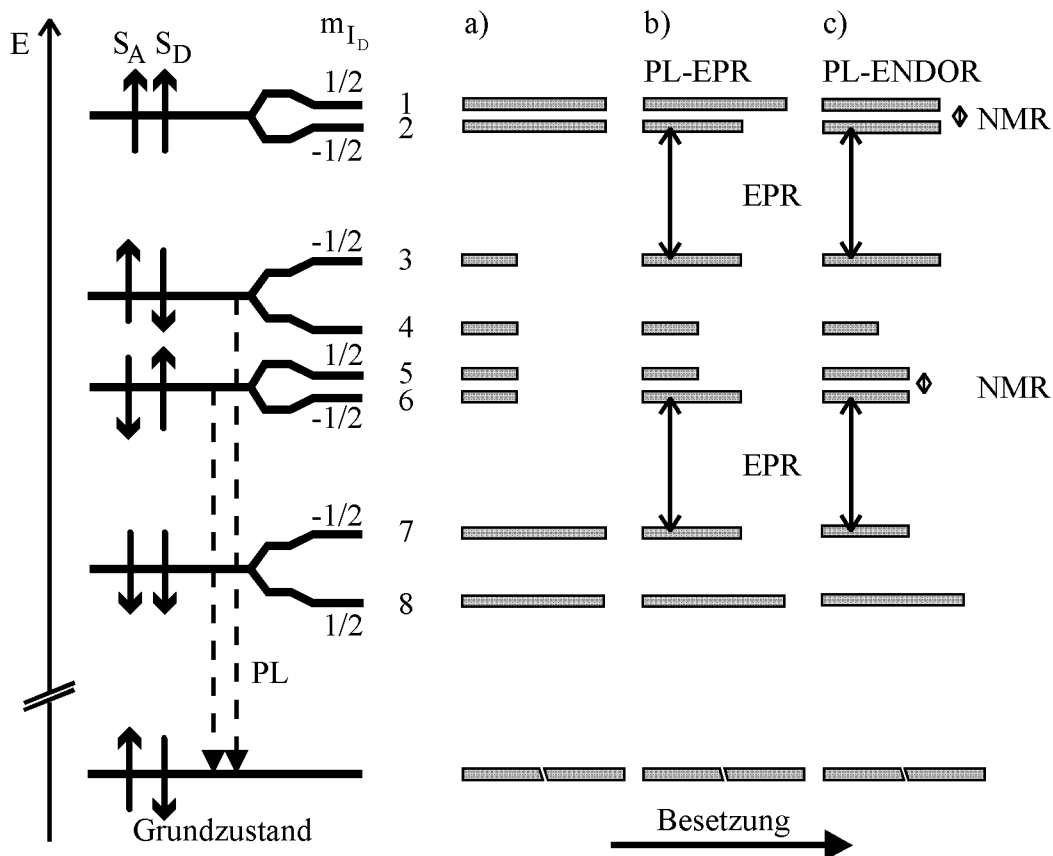


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des EPR- und ENDOR-Effektes bei einer Donator-Akzeptor-Rekombination. Links ist das Termschema eines schwach gekoppelten DA-Paares dargestellt, bei dem nur der Donator über eine HF-Wechselwirkung an einen Kernspin  $I_D = 1/2$  gekoppelt ist. In a) ist die Besetzung der Niveaus im stationären Gleichgewicht während der optischen Anregung, in b) qualitativ die Besetzung bei einem zusätzlichen, sättigenden EPR-Übergang dargestellt. c) wie b), aber es wird noch ein NMR-Übergang induziert.

Durch Anregung eines NMR-Überganges zwischen den HF-Niveaus 1 und 2 wird nochmals Spinbesetzung von Niveau 1 über 2 nach 3 transferiert, was eine zusätzliche Erhöhung der Lumineszenzintensität bewirkt. Der Einfluß des NMR-Überganges von Niveau 5 nach 6 ist von untergeordneter Bedeutung, da er nicht dazu beiträgt, Spinbesetzung aus spin-parallelen Niveaus in spin-antiparallele Niveaus zu bringen.

In analoger Betrachtung vergrößert ein NMR-Übergang zwischen 7 und 8 die Rekombinationslumineszenz; der Übergang zwischen 3 und 4 ist unbedeutend.

Der phasenempfindliche Nachweis von ENDOR über die DA-Rekombination (PL-ENDOR) wird über eine Modulation der Hochfrequenz durchgeführt.

## 3.3 Spin-Hamiltonoperator zur Analyse von EPR- und ENDOR-Spektren

EPR und ENDOR ermöglichen, die magnetische Wechselwirkung des Elektronenspins einer paramagnetischen Störstelle mit den Kernspins der Gitterumgebung zu bestimmen. Aus diesen Wechselwirkungen lassen sich Rückschlüsse auf die Symmetrie und die Verteilung der ungepaarten Elektronenspindichte der Störstelle ziehen. Die Prinzipien dieser Meßmethode werden ausgiebig an anderer Stelle behandelt [ABRAGAM UND BLEANEY '86, SPAETH UND KOSCHNICK '91, SPAETH ET AL. '92, SEIDEL '66, PAKE UND ESTLE '73, SLICHTER '80]; daher werden hier nur die Grundlagen, die zum Verständnis der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen notwendig sind, wiedergegeben.

Im folgenden wird die Näherung der schwach gekoppelten Paare angewendet. Ebenso wird von Systemen mit Spin  $S = \frac{1}{2}$  ausgegangen; damit entfällt der Feinstrukturanteil, der die Spin-Spin-Wechselwirkung für Systeme mit  $S > \frac{1}{2}$  beschreibt.

### 3.3.1 EPR-Spektren

Zur Beschreibung von EPR-Spektren wird das Konzept des Spin-Hamiltonoperators [ABRAGAM UND BLEANEY '86, STEVENS '52] verwendet, mit dessen Hilfe die Energieniveaus eines Spinsystems und damit auch die EPR-Übergänge berechnet werden können. Unter Berücksichtigung der oben dargestellten Näherungen ergibt sich

$$H_{\text{EPR}} = \mu_B \vec{B}_0 \hat{g} \vec{S} + \sum_i \vec{I}_i \hat{A}_i \vec{S}_i \quad (\text{Gl. 3.3})$$

mit

$\mu_B$	Bohrsche Magneton
$\vec{B}_0$	Flußdichteoperator des statischen Magnetfeldes
$\hat{g}$	g-Tensor
$\vec{S}$	Elektronenspinoperator
$\vec{I}_i$	Kernspinoperator des Kerns i
$\hat{A}_i$	Superhyperfein-Tensor für den Kern i

Der erste Summand beschreibt die Elektronen-Zeeman-Wechselwirkung, die Wechselwirkung zwischen Elektronenspin  $\vec{S}$  und der Flußdichte des Magnetfeldes  $\vec{B}_0$ .

Der zweite Summand, der Superhyperfein-Term SHF, beschreibt die Summe der magnetischen Wechselwirkungen des Elektronenspins  $\vec{S}$  mit den Kernspins  $\vec{I}_i$ . Die Summe läuft über alle Kernspins, einschließlich dem des Zentralkerns.

### 3.3.2 ENDOR-Spektren

ENDOR-Messungen ermöglichen die Bestimmung der Nachbarkernwechselwirkungen mit dem Elektronenspin der Störstelle, die in der Regel in der inhomogen verbreiterten EPR-Linie nicht mehr aufgelöst werden können. Um das ENDOR-Spektrum des  $i$ -ten Nachbarkerns analysieren zu können, beschreibt man die Wechselwirkung in Effektiv-Spin-Näherung mit folgendem Hamiltonoperator:

$$H_{\text{ENDOR},i} = \underbrace{-\mu_k g_I \vec{B}_0 \vec{I}_i}_{\text{KZ}} + \underbrace{\vec{I}_i \hat{A}_i \vec{S}_{\text{eff}}}_{\text{SHF}} + \underbrace{\vec{I}_i \hat{Q}_i \vec{I}_i}_{\text{Q}} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

mit

$$\begin{aligned} \vec{S}_{\text{eff}} & \text{ effektiver Spin} \\ \hat{Q}_i & \text{ Quadrupoltensor des } i\text{-ten Kerns} \end{aligned}$$

Im Vergleich mit  $H_{\text{EPR}}$  kommen hier der Kern-Zeeman- (KZ) und der Quadrupolterm  $Q$  hinzu. Der Kern-Zeeman-Term stellt die Wechselwirkung der Kernspins mit dem äußeren Magnetfeld dar.

Der Quadrupolterm beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung des Kernquadrupolmomentes mit dem elektrischen Feldgradienten am Kernort. Er tritt bei Kernspins mit  $I > \frac{1}{2}$  auf und kann bei axialer Symmetrie in seinem Hauptachsensystem dargestellt werden als

$$\hat{Q} = \begin{pmatrix} -q & 0 & 0 \\ 0 & -q & 0 \\ 0 & 0 & 2q \end{pmatrix}. \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Die Elemente des Quadrupoltensors ergeben sich zu:

$$Q_{ij} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \quad (\text{Gl. 3.6})$$

mit

$$\begin{aligned} Q & \text{ Quadrupolmoment} \\ V & \text{ elektrisches Potential am Kernort} \end{aligned}$$



In die Matrixelemente des Quadrupoltensors geht direkt der elektrische Feldgradient ein (zweite Ortsableitung des elektrischen Potentials  $V$ ; siehe Gleichung 3.6)

Der Spinoperator wurde in dieser Näherung durch den effektiven Spin ersetzt. Der effektive Spin ist der Erwartungswert des Spins, der mit den Spineigenzuständen von  $H_{\text{EPR}}$  ohne die SHF- und Quadrupolwechselwirkung gebildet wird. Daher braucht in  $H_{\text{ENDOR}}$  der Elektronen-Zeeman-Term nicht berücksichtigt zu werden. Neben der Entkopplung des Elektronenspinoperators und der Kernspinoperatoren ist ein weiterer Vorteil, daß alle Kernspins getrennt behandelt werden können. Damit reduziert sich die Dimension des Hamiltonoperators erheblich.

Wird  $H_{\text{ENDOR}}$  in erster Ordnung Störungsrechnung betrachtet, so ergibt sich als Lösung des Eigenwertproblems [SEIDEL '66]:

$$E = -\mu_k g_I B_0 m_I + m_S m_I W_{\text{SHF}} + \frac{1}{2} (m_I^2 - \frac{1}{3} I(I+1)) W_Q \quad (\text{Gl. 3.7})$$

mit

$$W_{\text{SHF}} = a + (3 \cos^2 \beta - 1)b + \sin^2 \beta \cos(2\phi)b'$$

$$W_Q = (3 \cos^2 \beta' - 1)3q + \sin^2 \beta' \cos(2\phi')q'$$

$\beta$  und  $\beta'$  sind die Winkel zwischen der z-Achse des entsprechenden Tensorhauptachsensystems und der Magnetfeldrichtung,  $\phi$  und  $\phi'$  die Winkel zwischen der Magnetfeld-drehebene und der x-Achse der entsprechenden Hauptachsensysteme. Mit den ENDOR-Auswahlregeln  $\Delta m_S = 0$  und  $\Delta m_I = \pm 1$  ergibt sich die ENDOR-Frequenz für einen ENDOR-Übergang zu

$$\nu_{\text{ENDOR}} = \frac{1}{h} \left| -\mu_k g_I B_0 + m_S W_{\text{SHF}} + m_Q W_Q \right| \quad (\text{Gl. 3.8})$$

mit

$$m_Q = \frac{m_I + m_{I'}}{2}$$

als arithmetisches Mittel der beiden magnetischen Kernspinquantenzahlen der Niveaus, die an dem ENDOR-Übergang beteiligt sind und  $h$  als Plancksches Wirkungsquantum.

Tabelle 3.1 zeigt die Eigenschaften der in GaN vorkommenden Atomsorten.

Isotop	Abundanz	Kernspin	Kern-g-Faktor	Quadrupolmoment Q [ $ e  \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ ]
$^{14}\text{N}$	0,996	1	0,40376	0,019
$^{69}\text{Ga}$	0,601	3/2	1,34439	0,168
$^{71}\text{Ga}$	0,399	3/2	1,70818	0,106

Tabelle 3.1: Eigenschaften der in GaN vorkommenden Atomsorten [BRUKER '97].

# Kapitel 4

## Versuchsaufbau

### 4.1 Das magneto-optische Spektrometer

Abbildung 4.1 zeigt den schematischen Aufbau der magneto-optischen Apparatur. Kernstück ist ein Badkryostat der Firma Oxford Instruments mit einem in Helmholtz-anordnung eingebauten, supraleitenden 4 Tesla-Magneten. Im homogenen Magnetfeldbereich sitzt die Probe im Zentrum eines optisch zugänglichen, zylindrischen  $TE_{011}$ -Mikrowellenhohlraumresonators für Mikrowellenfrequenzen um 25 GHz (K-Band). Die für die optisch nachgewiesene EPR- und ENDOR-Messungen benötigte Mikrowelle wird über einen Koaxialleiter zum Resonator geführt und über ein Koppelhäkchen eingekoppelt. Die Resonanzfrequenz des Resonators kann durch Verstellen des Resonatorbodens verändert und an die Ausgangsfrequenz des Reflexklystrons angepaßt werden. Bei den PL-ENDOR-Messungen wird durch vier im Resonator angebrachte Stege in Helmholtz-anordnung ein zusätzliches Radiofrequenzfeld erzeugt [HOFMANN '87].

Die Heliumversorgung des Probenraumes erfolgt aus dem Heliumhaupttank über ein von außen bedienbares Nadelventil. Bei gefülltem Probenraum und geschlossenem Ventil ist es möglich, durch Dampfdruckerniedrigung des Heliums im Probenraum Temperaturen von bis zu 1,4 Kelvin zu erreichen.

Zur optischen Anregung der Probe wird in der Regel eine Halogenlampe (150 W) benutzt. Die Glühwendel wird mit einer Plankonvexlinse auf den Eingangsspalt eines lichtstarken, schwach dispersiven Monochromators (Bausch & Lomb, 20 nm Transmissionsbreite) abgebildet, dessen Ausgangsspalt mit zwei weiteren Linsen auf die Probe abgebildet wird. Für Photolumineszenzmessungen, die hohe Anregungsleuchtdichten erfordern, wird ein HeCd-Laser (325 nm, 5 mW) oder ein Argon-Ionen-Laser (351 nm, 50 mW) benutzt.

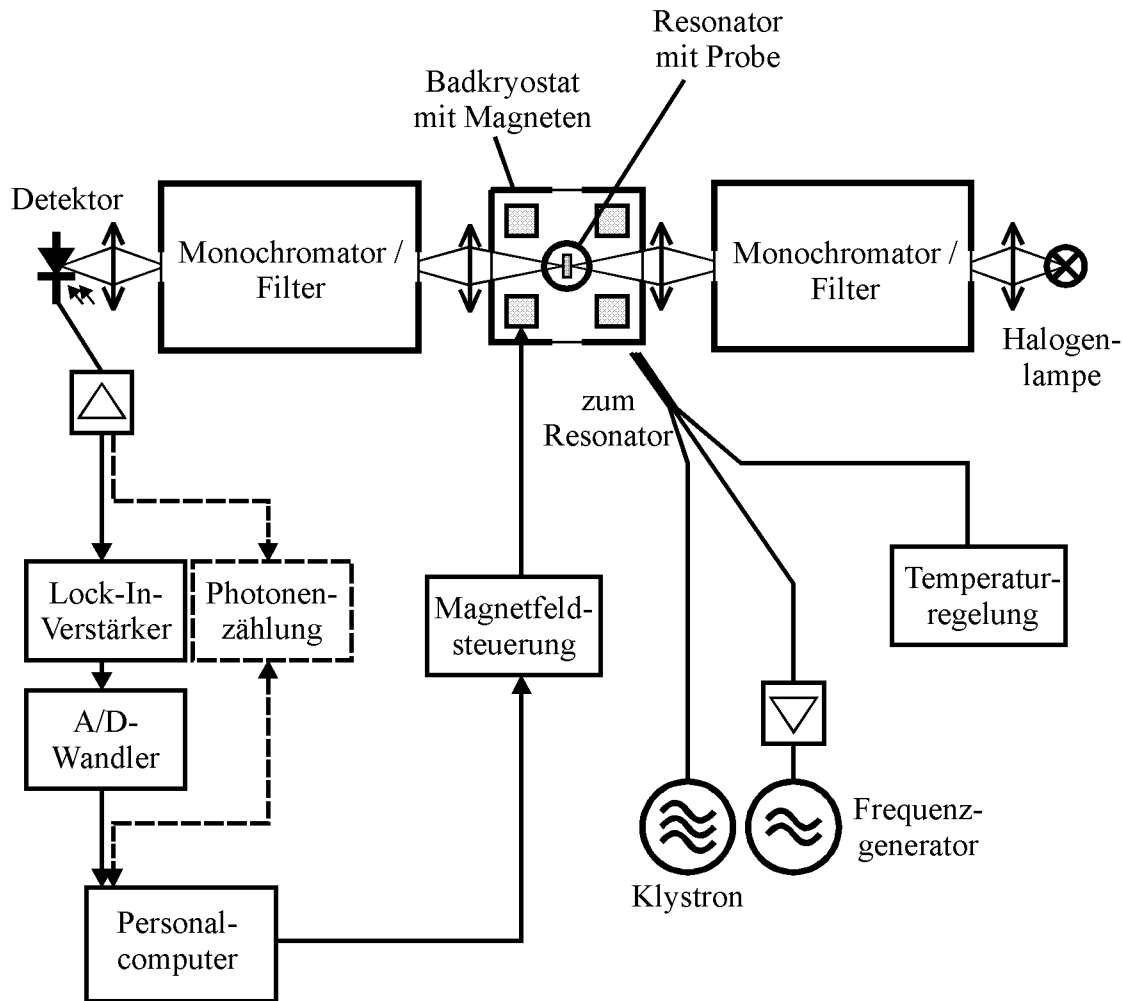


Abbildung 4.1: Prinzipieller Aufbau des Spektrometers für optisch detektierte magnetische Resonanz. Der optische Aufbau ist für Durchstrahllexperimente gezeigt. Bei Proben auf Substraten, die das Anregungs- und Detektionslicht absorbieren, erfolgt die Anregung durch ein Seitenfenster des Kryostaten. Zur besseren Übersicht wurden die kryo- und vakuumentchnischen Baugruppen nicht eingezeichnet.

Die Lumineszenz der Probe wird wahlweise entweder über ein Linsenpaar direkt auf den Detektor fokussiert oder über ein Spiegelsystem auf den Eingangsspalt eines 0,25m-Spex-Monochromators mit dem Detektor im Ausgangsspalt. Im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 800 nm wird ein Sekundärelektronenvervielfacher verwendet, von 800 nm bis 1800 nm ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Germanium-Detektor. Das Detektorsignal wird zunächst vorverstärkt. Zur Rauschunterdrückung folgt eine weitere Verstärkung mit Lock-In-Technik. Das Ausgangssignal des Lock-In-Verstärkers wird schließlich über einen Analog-Digital-Wandler digitalisiert und über eine IEEE-Schnittstelle in einen Personalcomputer eingelesen. Dieser dient als zentrale Ein-/Ausgabeeinheit

und setzt über die IEEE-Schnittstelle alle Parameter für den nächsten Meßpunkt. Zur Messung der Zeitabhängigkeit der Photolumineszenz, PL-EPR- oder PL-ENDOR-Signale steht eine 200 MHz-AD-Meßkarte (EG&G) zur Verfügung.

## 4.2 Druckzelle

Die optische Spektroskopie (IR, Raman) unter hydrostatischem Druck wird schon seit vielen Jahren eingesetzt [WEIR ET AL. '65, HAWKE ET AL. '74]. Mittlerweile werden Drücke von einigen 100 GPa erreicht. Erste erfolgreiche Bemühungen, Strukturinformationen mittels konventioneller EPR unter hohem Druck ( $p = 5$  GPa) zu erhalten, gelangen Barnett et al. [BARNETT ET AL. '78]. Erste optisch detektierte, magnetische Resonanzmessungen ( $p = 4$  GPa) gehen auf Sandroff et al. [SANDROFF ET AL. '86] zurück.

Aufgrund der für konventionelle EPR-Messungen erforderlichen hohen Defektanzahl sind die Proben so groß, daß in den dafür erforderlichen Druckkammern nur Drücke bis 10 GPa erreicht werden [SAKAI UND PIFER '85]. Der optische Nachweis der EPR ist um einige Größenordnungen empfindlicher, so daß kleinere Druckkammern benutzt werden können, mit denen Drücke von mehreren 10 GPa erreicht werden.

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Holzapfel wurde eine Druckzelle entwickelt, die PL-EPR-Messungen unter hydrostatischem Druck bis 30 GPa erlaubt.

Ausgehend von einer für Lumineszenzmessungen bewährten Diamantstempel-Zelle, wurden folgende Leistungsmerkmale realisiert:

- Das von außen aufgeprägte statische Magnetfeld wird fast nicht verzerrt.
- Ein mikrowellendurchlässiger Zugang zur Probe wurde realisiert.

Der Aufbau der konstruierten Druckzelle für das V-Band (72 GHz) ist in den Abbildungen 4.2a/b gezeigt. Das V-Band stellte unter den gegebenen Bedingungen den besten Kompromiß aus möglichst kleiner Wellenlänge bei möglichst hoher Ausgangsleistung dar.

### 4.2.1 Aufbau

Zur Vermeidung von Verzerrungen des Magnetfeldes wurde für den Zellkörper und die Justierschiffchen die nicht ferromagnetische Legierung  $\text{Cu}_{0,98}\text{Be}_{0,02}$  verwendet<sup>1</sup>. Die Justierschiffchen dienen zur transversalen und axialen Ausrichtung der Diamanten und tragen Borkarbidringe als Diamantunterstützung. Auf den Borkarbidringen liegen die in je einen Messingring gefaßten Diamanten. Die kleinen Stirnflächen ( $\varnothing 0,6 \text{ mm}$ ) der

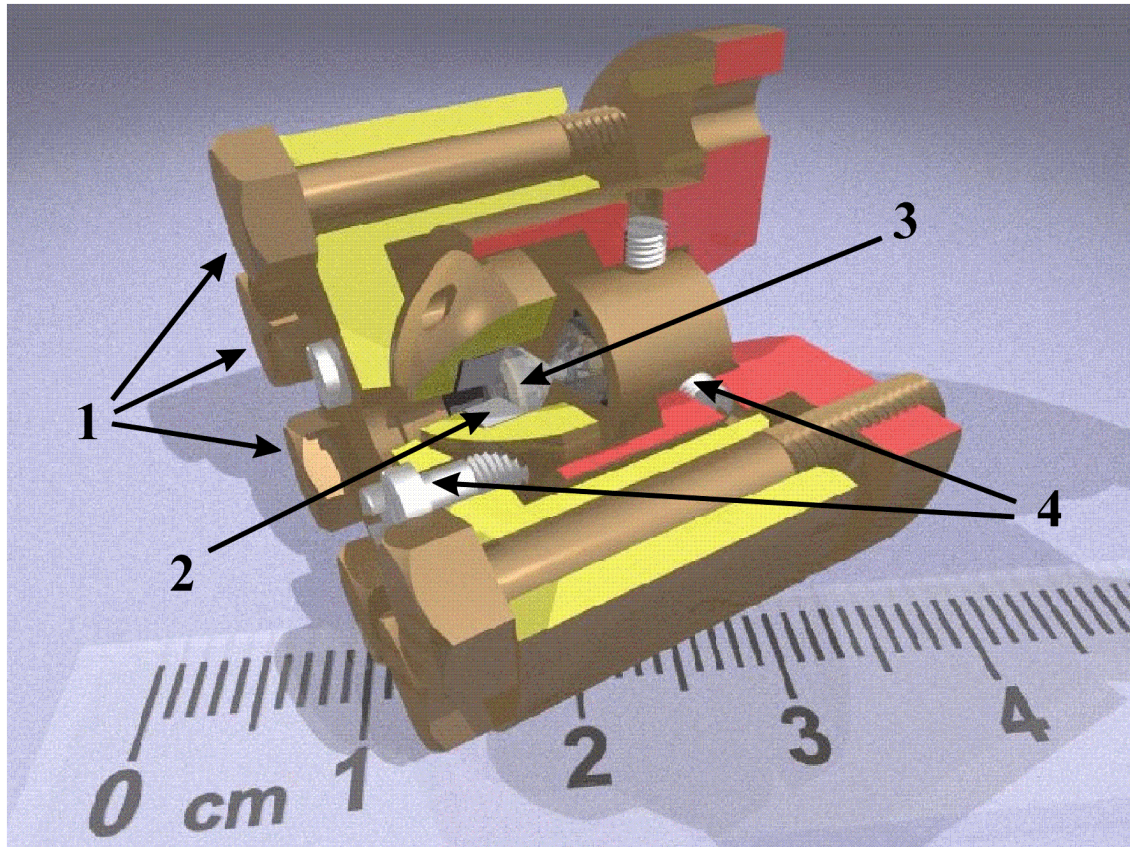


Abbildung 4.2a: Originalgetreues Schnittbild der Diamantstempel-Druckzelle. Die beiden Zellkörperteile, durch die verschiedenfarbigen Schnittflächen gekennzeichnet, werden durch Erhöhen des Anzugdrehmomentes der Druckschrauben (1) aufeinandergepreßt und erhöhen so den hydrostatischen Druck im Probenraum. Die kleineren Justierschrauben (4) dienen zur exakten Ausrichtung der axialen und transversalen Orientierung der Diamanten (3), die auf den Unterstüzungen aus Borkarbid sitzen (2).

<sup>1</sup> Wird auch als „Ampcoloy“ oder „Berylco“ bezeichnet.

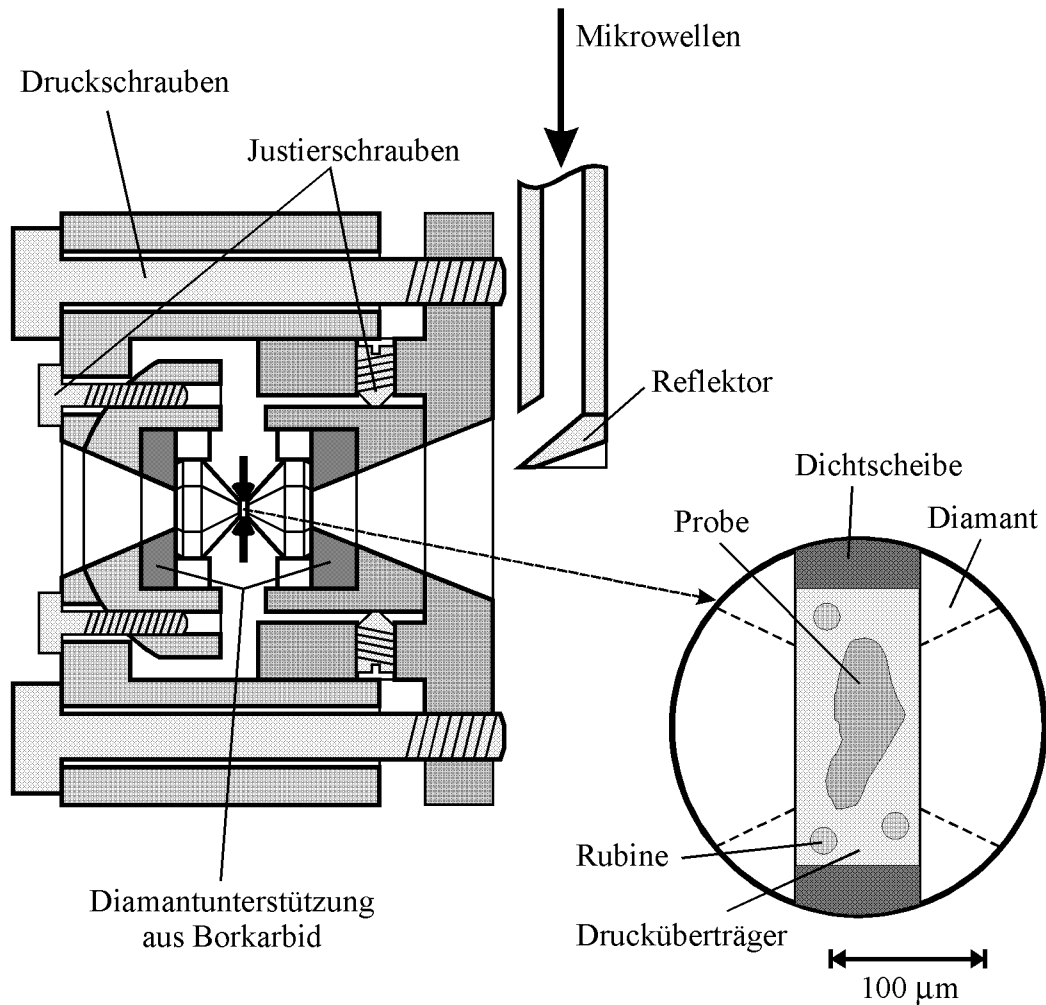


Abbildung 4.2b: Die Druckzelle für PL-EPR im Schnittbild. Der Mikrowellenreflektor ist höhenverstellbar und sehr einfach gegen Reflektoren mit anderem Reflexionswinkel austauschbar, um eine optimale Mikrowelleneinkopplung zu erreichen. Experimentell wurde die hier dargestellte Anordnung in Position und Winkel als bestmögliche Einkopplungsgeometrie ermittelt. Weitere Erläuterungen im Text.

Diamanten bilden zusammen mit der Dichtscheibe aus Inconel X600<sup>2</sup> den Probenraum, der die Probe, den Drucküberträger (üblicherweise flüssiges Argon) und einige Rubinsplitter zur Druckmessung enthält. Der Probenraum ist zylindrisch und hat im drucklosen Zustand einen Durchmesser von 250-300 µm und eine Höhe von 80-100 µm, abhängig vom angestrebten Maximaldruck.

Durch Anziehen der Schrauben, die die beiden Zellkörper verbinden, werden die Dia-

<sup>2</sup> Inconel X600 ist eine Legierung aus 50-55% Ni, 17-21% Cr, 15-20% Fe, 4-5% Ta, 2-3% Mo, 0,6-1,5% Ti.

manten aufeinandergepreßt, die Höhe des Probenraumes verringert sich und der Druck steigt.

Für die Druckzelle wurde ein Halter konstruiert, der den Einsatz im Spektrometer ermöglicht. Ein Teil des optischen Zuganges für die Lichtanregung wird zur Einspeisung der Mikrowellenleistung verwendet<sup>3</sup>. Da der Hohlleiter senkrecht zur optischen Achse verläuft, dient ein in den optischen Öffnungskegel hineinragender Reflektor zur Einkopplung der Mikrowellenleistung in die Zelle. Der Reflektor ist in der Höhe verstellbar; der Reflexionswinkel wird durch die Verwendung unterschiedlich geformter Reflektoren verändert. Eine 90°-Biegung ist zwar verlustärmer, hat aber einen zu großen Krümmungsradius und kann aus Platzgründen nicht verwendet werden.

#### 4.2.2 Präparation

Aufgrund der geringen Probenraumhöhe darf die Probe eine Dicke von 40-50 µm nicht überschreiten. Daher muß bei GaN auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ein Großteil des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrates<sup>4</sup> entfernt werden. Ein planes Abschleifen ist kritisch. Vermutlich durch die thermischen Verspannungen zwischen Substrat und Epitaxieschicht (siehe Abschnitt 2.2.5) gingen die meisten Proben kurz vor Erreichen der Sollstärke durch Bersten in viele Einzelteile im Schleifschlamm verloren. Günstiger ist ein keilförmiges Anschleifen: An der ausreichend dünnen Seite können geeignete Stücke durch Abbrechen gewonnen werden, während die dickere Seite die restliche Probe mechanisch stabilisiert.

Nach Vorprägen der Dichtscheibe, bei dem diese mit den Diamanten auf die gewünschte Stärke plastisch verformt wird, wird der Probenraum gebohrt und mit Probe, Rubinen und Drucküberträger gefüllt. Als geeigneter Drucküberträger hat sich flüssiges Argon bewährt. Die Präparation muß bei etwa 90 Kelvin erfolgen und ist damit etwas aufwendiger als die auch getesteten Überträger NaCl, Heptan und ein Ethanol-Methanol-Gemisch. Das für optische Messungen sehr gut geeignete Ethanol-Methanol-Gemisch [PERLIN ET AL. '92B, SUSKI ET AL. '95] ist wegen seiner Polarität ein zu starker Mikrowellenabsorber, um für PL-EPR-Messungen verwendet werden zu können. NaCl erwies

---

<sup>3</sup> Nach Bethe [BETHE '44] ist die Einkopplung von Mikrowellen in ein kleines Loch, wie es der Probenraum darstellt, sehr effektiv über ein Koppelhäkchen möglich. Bei den hier verwendeten hohen Mikrowellenfrequenzen (72 GHz) führen jedoch die dafür erforderlichen Transformationen (von Rechteckhohlleiter auf Zylinderhohlleiter auf Koppelhaken) zu so hohen Verlusten in der Mikrowellenleistung, daß kein Gewinn erreicht wird.

<sup>4</sup> Da die Druckzelle nur in Durchstrahlanordnung betrieben werden kann, erfolgt durch den einen Diamanten die optische Anregung, durch den anderen Diamanten wird die Lumineszenz detektiert. Einer der beiden Strahlengänge muß zwangsläufig das Substrat passieren. Daher ist zu beachten, daß das Substrat eine entsprechend geringe optische Absorption aufweist.



sich als zu hart für das verwendete Dichtscheibenmaterial, um Drücke über 8 GPa erreichen zu können und Heptan absorbiert oberhalb von etwa 6 GPa das ultraviolette Anregungslicht.

Die Druckmessung erfolgt an einem separaten Meßplatz. Mit der 488 nm-Emission eines Argon-Ionen-Lasers werden die Rubine selektiv angeregt und zeigen je zwei scharfe  $\text{Cr}^{3+}$ -Photolumineszenzlinien bei etwa 694 nm, die mit +0,365 nm/GPa schieben. Der Druck am Ort eines Rubins wird zwar auf 0,1 GPa genau bestimmt, aus der Vermessung mehrerer, an verschiedenen Stellen eingebauter Rubinsplitter ergibt sich die Inhomogenität des Druckes im Probenraum zu etwa 10 % des mittleren Druckes. Der Druck am Probenort wird daher aus dem Mittelwert einiger Rubinmessungen bestimmt und der relative Fehler zu 10 % angenommen.

### 4.2.3 Spezifizierung

#### 1) Mikrowellendämpfung

Zunächst wurde die Mikrowellendämpfung aller Bauteile geprüft. Der verwendete Rechteckhohlleiter dämpft mit 2,6 dB/m; die Gesamtlänge beträgt 1,5 m, woraus sich eine Abschwächung von 3,9 dB bis zum Reflektor ergibt. Wird in den Druckzellenhalter statt der Zelle eine Probe eingebaut, wie sie auch beim resonatorlosen Meßkopf verwendet wird, so ergibt sich durch Vergleich der PL-EPR-Signalhöhen die Dämpfung des Reflektors zu etwa 3 dB.

Die Diamantunterstützung aus gesintertem Borkarbid zeigt bei Raumtemperatur eine Dämpfung von 19 dB. Aufgrund der Halbleitereigenschaft des Borkarbids verringert sich die Dämpfung bei 1,5 K auf akzeptable 4,5 dB. Alternativ könnte die Diamantunterstützung auch aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gefertigt werden. Dies würde zu einer deutlich verringerten Mikrowellendämpfung führen, ist aber aufgrund der im Vergleich zum Borkarbid geringeren Scherfestigkeit nicht weiter verfolgt worden.

Der Diamant zeigte eine Dämpfung unter 0,5 dB. Die Messingfassung hat sogar fokussierende Eigenschaften. Im Vergleich zur offenen Meßstrecke verbesserte sich die Leistungsübertragung durch Einbringen von Diamant mit Fassung um 4 dB.

Insgesamt ist also im Meßbetrieb eine maximale Dämpfung der Mikrowellenleistung im Vergleich zum resonatorlosen Meßkopf von 8 dB zu erwarten.

Der Vergleich der Signalhöhe aus einer „konventionellen“ PL-EPR-Messung mit der aus einer Messung mit präparierter Druckzelle (NaCl als Drucküberträger, 0 GPa) lieferte eine tatsächliche Dämpfung von 6 dB. Dies ist auf die teilweise fokussierenden Eigenschaften des Zellenkörpers zurückzuführen; möglicherweise wirkt der Innenraum als schwacher Resonator.

## 2) Thermische Eigenschaften

Beim Anlegen des Druckes kommt es zur plastischen Verformung der Dichtscheibe und des Drucküberträgers. Daher ist es sehr schwierig, durch Lösen der Druckschrauben den Druck sukzessive abzusenkten.

Kühlt man die Zelle ab, so kommt es durch thermische Kontraktion zur Druckerhöhung im Probenraum, da die Diamanten sehr viel weniger kontrahieren als der restliche Zellkörper. Diese Druckerhöhung  $\Delta p$  bezogen auf den Druck  $p_0$  bei Raumtemperatur muß bei temperaturabhängigen Messungen stets berücksichtigt werden. Der qualitative Verlauf von  $\Delta p(T)$  berechnet sich aus der Zellgeometrie und den Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha(T)$  der verwendeten Werkstoffe (Abbildung 4.3).

Werkzeugstähle kontrahieren bei Abkühlung von Raumtemperatur auf 1,5 K um etwa 0,15 %,  $\text{Cu}_{0,98}\text{Be}_{0,02}$  hingegen um 0,35 %. Die Diamantunterstützung aus Borkarbid verkleinert sich nur um 0,1 % und die Diamanten bleiben beinahe formstabil (0,01 %). Daraus ergibt sich, daß beim Abkühlen auf 1,5 K die Stirnflächen der Diamanten in der CuBe-Zelle um 37  $\mu\text{m}$ , in einer Stahlzelle um 13  $\mu\text{m}$  zusammenrücken würden, wären die Elastizitätsmoduli unendlich. Die CuBe-Zelle zeigt daher eine etwa dreifach größere Druckerhöhung beim Abkühlen als eine konventionelle Stahlzelle.

Dies hatte zur Folge, daß jede Präparation der CuBe-Zelle mit  $p > 6 \text{ GPa}$  instabil wurde, wenn sie einen Zyklus  $300 \text{ K} \rightarrow 1,5 \text{ K} \rightarrow 300 \text{ K}$  durchlief. Jeder Versuch einer weiteren Druckerhöhung, die bei diesem Zellentyp nur bei Raumtemperatur erfolgen kann, führte zum plastischen Zerfließen der Dichtscheibe.

Zur vollständigen Beschreibung von  $\Delta p(T)$  ist mindestens noch ein Wertepaar ( $\Delta p$ ;  $T$ ) mit  $T \ll 300 \text{ K}$  erforderlich und wurde experimentell bei  $T = 1,5 \text{ K}$  bestimmt: Die optische Auflösung des EPR-Spektrometers ist zu gering, um über die Rubinlumineszenz den Druck im Probenraum mit ausreichender Genauigkeit zu messen. Daher diente eine GaN-Probe als Drucksensor, wobei die Vergrößerung der Bandlücke mit steigendem Druck ausgenutzt wurde.

Die Messung der Bandkante erfolgt indirekt über den Nachweis der Gelben Lumineszenz: Die Quanteneffizienz der Gelben Lumineszenz (Verhältnis der Lumineszenzintensität zur Anregungsintensität) ist bei Überbandanregung etwa 50 mal höher als bei Unterbandanregung. Durch Aufzeichnung der Lumineszenzintensität in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge ist bei Erreichen der Bandkante eine starke Änderung der Intensität der Gelben Lumineszenz zu beobachten.

Die Kalibrierung des Druckes erfolgte bei 300 K durch Vergleich der Bandlücke mit der Rubinlumineszenz und ergab einen Druckkoeffizienten für GaN von

$$\alpha_{\text{gap}} = (42 \pm 5) \text{ meV/GPa.} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Der ebenfalls bei Raumtemperatur bestimmte Koeffizient nach Perlin et al. [PERLIN ET AL. '92B] beträgt

$$\alpha_{\text{gap}} = 47 \text{ meV/GPa.}$$

Die Vermessung der Bandkante von GaN in der Druckzelle bei Raumtemperatur und bei 1,5 K lieferte eine Vergrößerung der Bandlücke von

$$\Delta E_{\text{gap}} = (100 \pm 10) \text{ meV.}$$

$\Delta E_{\text{gap}}$  setzt sich zusammen aus einem druckinduzierten Anteil  $\Delta E_{\text{gap}}(p)$  und einem temperaturinduzierten Anteil  $\Delta E_{\text{gap}}(T)$ :

$$\Delta E_{\text{gap}} = \Delta E_{\text{gap}}(p) + \Delta E_{\text{gap}}(T)$$

Nach Monemar [MONEMAR '74] ist

$$\Delta E_{\text{gap}}(1,5 \text{ K}) = 60 \text{ meV;}$$

somit beträgt die rein druckinduzierte Vergrößerung der Bandkante

$$\Delta E_{\text{gap}}(p) = (40 \pm 10) \text{ meV.}$$

Daraus ergibt sich mit dem Druckkoeffizienten  $\alpha_{\text{gap}}$  (Gleichung 4.1) die absolute Druckänderung durch Abkühlen von 300 K auf 1,5 K zu

$$\Delta p(1,5 \text{ K}) = (1,0 \pm 0,3) \text{ GPa} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

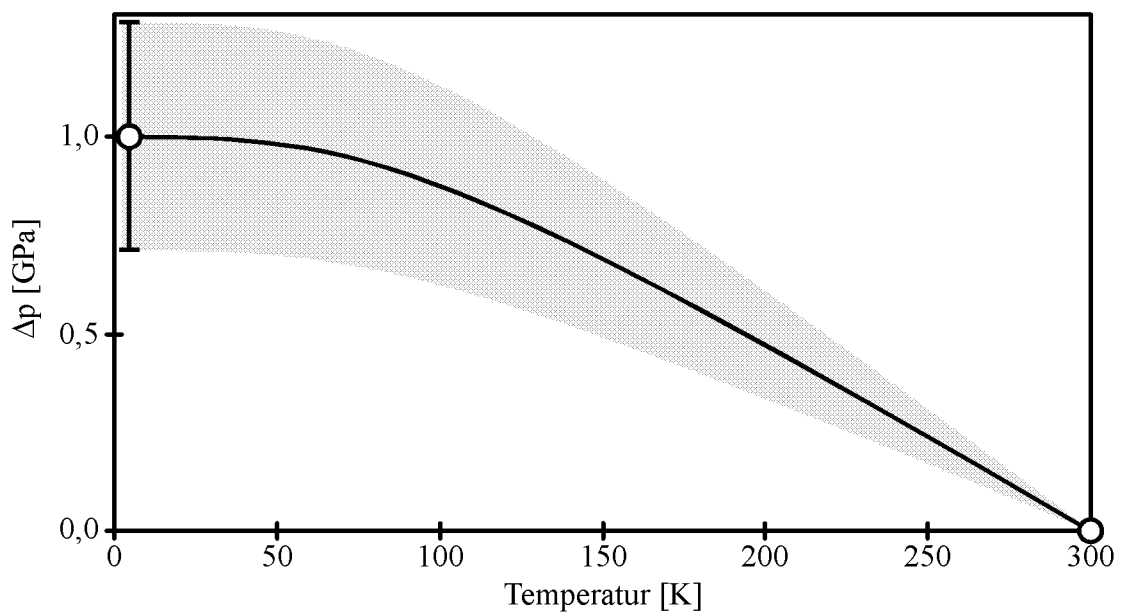


Abbildung 4.3: Druckerhöhung im Probenraum der Druckzelle bei Abkühlung durch unterschiedliche thermische Kontraktion der verwendeten Werkstoffe. Der qualitative Kurvenverlauf folgt aus den temperaturabhängigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten; die absolute Druckerhöhung von  $(1,0 \pm 0,3)$  GPa ergibt sich durch Ausmessung der Bandkante von GaN bei 300 K und 1,5 K.

Die Messungen zur Bestimmung von  $\Delta p$  wurden bei  $p(300\text{ K}) = 8\text{ GPa}$  durchgeführt. Gleichung 4.2 gilt strenggenommen nur bei diesem Druck, wird aber als beste Schätzung auch für alle anderen Drücke verwendet.

### 3) Magnetische Eigenschaften

Um die Veränderung der Lage der Resonanzlinien bei Druck bestimmen zu können, muß der Einfluß der Druckzelle auf das Magnetfeld bekannt sein. Dazu wurde eine PL-EPR-

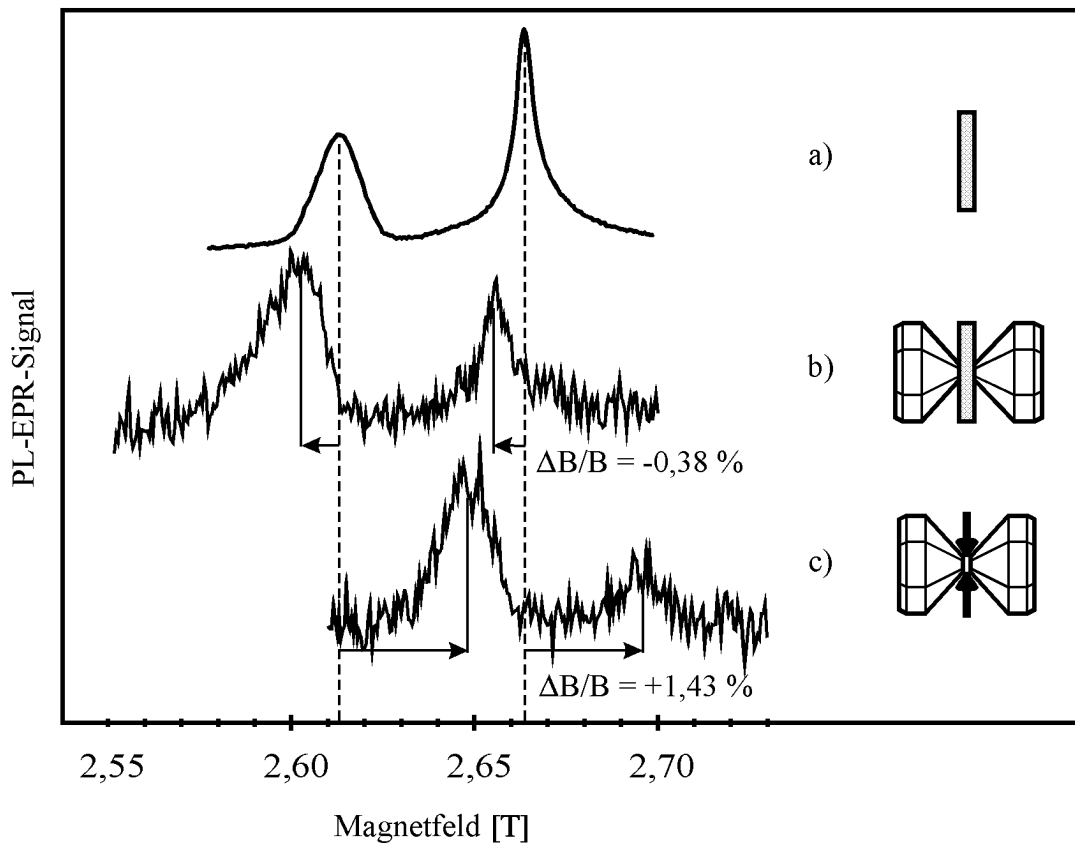


Abbildung 4.4: Bestimmung der Magnetfeldverzerrung durch Zellkörper und Dichtscheibe.  $B$  ist die Flußdichte des äußeren Magnetfeldes. Höhe und Form der Resonanzlinien sind hier nicht von Bedeutung und werden in Kapitel 5 behandelt. a) zeigt das Spektrum einer konventionellen PL-EPR-Messung als Referenz. In b) ist dieselbe Probe im Zellenkörper zwischen den Diamanten fixiert, aber keine Dichtscheibe eingebaut. c) zeigt das PL-EPR-Spektrum der vollständig präparierten Probe (0 GPa, Drucküberträger NaCl). Die positive Verschiebung  $\Delta B/B$  bedeutet, daß das äußere Magnetfeld um 1,43 % vergrößert werden muß, um die insgesamt abschwächende Wirkung der Druckzelle zu kompensieren. (Alle Messungen mit Probe G155, 1,5 K, 72 GHz)

Messung ohne Druckzelle mit Messungen bei verschiedenen Druckzellenmodifikationen verglichen (Abbildung 4.4). Der Zellkörper ohne Dichtscheibe verursacht eine Feldverstärkung am Probenort von 0,38 %. Kommt noch die Dichtscheibe hinzu, wird das Feld insgesamt um 1,43 % abgeschwächt.

#### 4) Optische Eigenschaften

Um auch bei hohen Drücken eine rauscharme Überbandanregung zu erreichen, wurde als Anregungslichtquelle eine 150 W-Halogenlampe in Verbindung mit den UV-Bandpaßfiltern UG 11 und DUG 11 gewählt<sup>5</sup>. Das sich daraus ergebende Anregungsspektrum zeigt Abbildung 4.5.

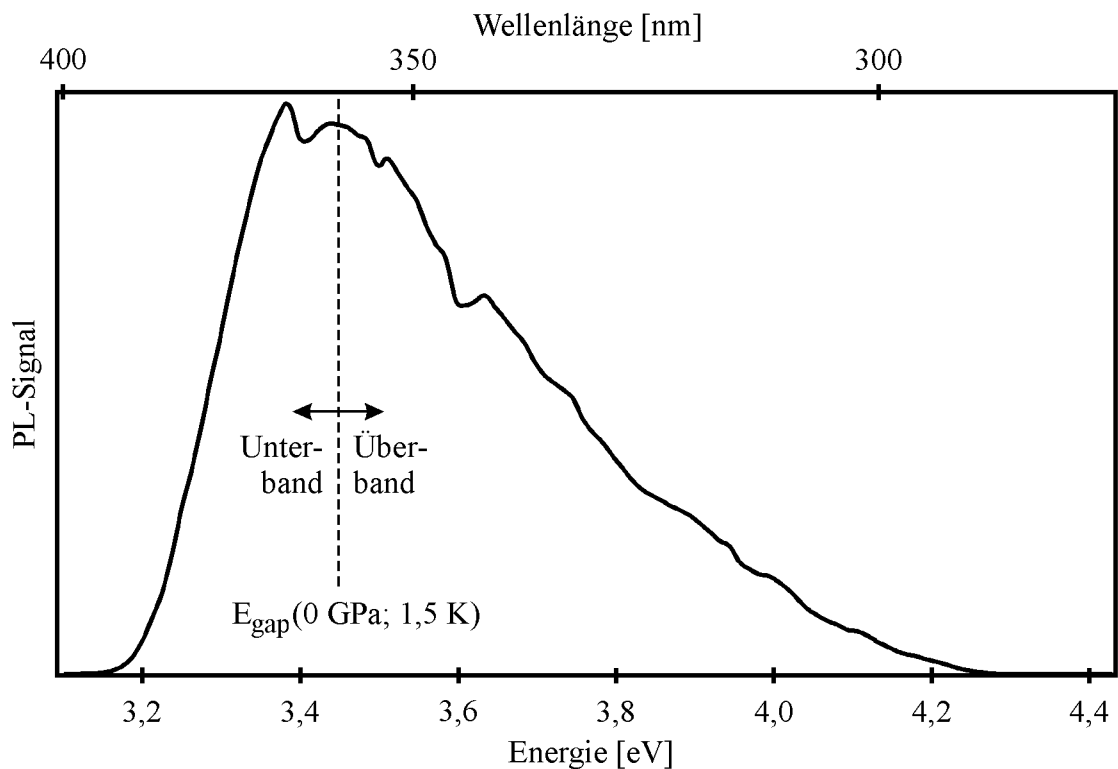


Abbildung 4.5: Bei Messungen mit der Druckzelle verwendetes Anregungsspektrum (150 W-Halogenlampe, UG 11, DUG 11). Zusätzlich ist die Größe der Bandlücke von GaN bei 0 GPa und 1,5 K eingezeichnet. Bei steigendem Druck wird die Bandlücke größer und der Anteil an Überbandlicht geringer.

<sup>5</sup> Das Filter DUG 11 ist ein UG 11 mit zusätzlicher rot- und infrarotabsorbierender Oberflächenbeschichtung. Das Filter UG 11 ist optisch nicht notwendig, muß aber zur thermischen Entlastung des DUG 11 vorgeschaltet werden. In dieser Kombination ist die zu absorbierende Leistung etwa gleichmäßig auf beide Filter verteilt.

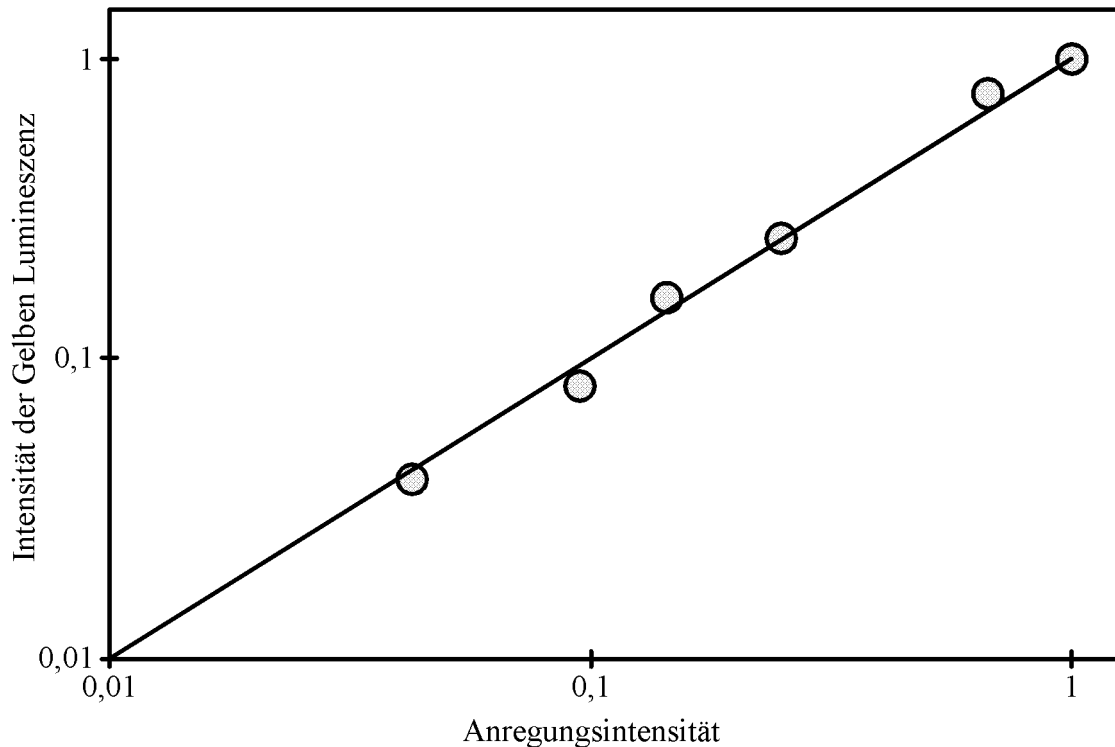


Abbildung 4.6: Die Intensität der Gelben Lumineszenz  $I_{YL}$  ist proportional zur Anregungsintensität  $I_{ex}$ . Die Quantenausbeute  $QE_{YL} = I_{YL} / I_{ex}$  ist konstant. (Bei sonst unveränderten Versuchsbedingungen wurde das Anregungslicht mit einem Graukeil sukzessive abgeschwächt.)

Mit zunehmendem Druck wird die Intensität an Überbandlicht im Anregungsspektrum geringer, da sich die Bandlücke vergrößert. Dies hat zur Folge, daß die Gelbe Lumineszenz allein durch die veränderten Anregungsbedingungen schwächer wird. Um diesen apparativen Effekt zu eliminieren, müssen die PL-Spektren auf konstante Anregungsleuchtdichte normiert werden.

Abbildung 4.6 zeigt, daß die Quanteneffizienz  $QE_{YL}$  der Gelben Lumineszenz unabhängig von der Anregungsintensität ist. Daher kann die Korrektur einfach durch Normierung auf die Anregungsintensität erfolgen.

Eine Besonderheit ist noch zu berücksichtigen: Auch Anregungsenergien  $E_{ex}$  kleiner als die Bandlücke  $E_{gap}$  (Unterbandanregung) stimulieren die Gelbe Lumineszenz. Die Quanteneffizienz ist jedoch geringer:

$$QE_{YL}(E_{ex} < E_{gap}) = \frac{1}{50} \times QE_{YL}(E_{ex} > E_{gap})$$

Sowohl Über- als auch Unterbandanregung tragen also zur effektiven Anregungsintensität  $I_{ex, eff}$  bei.

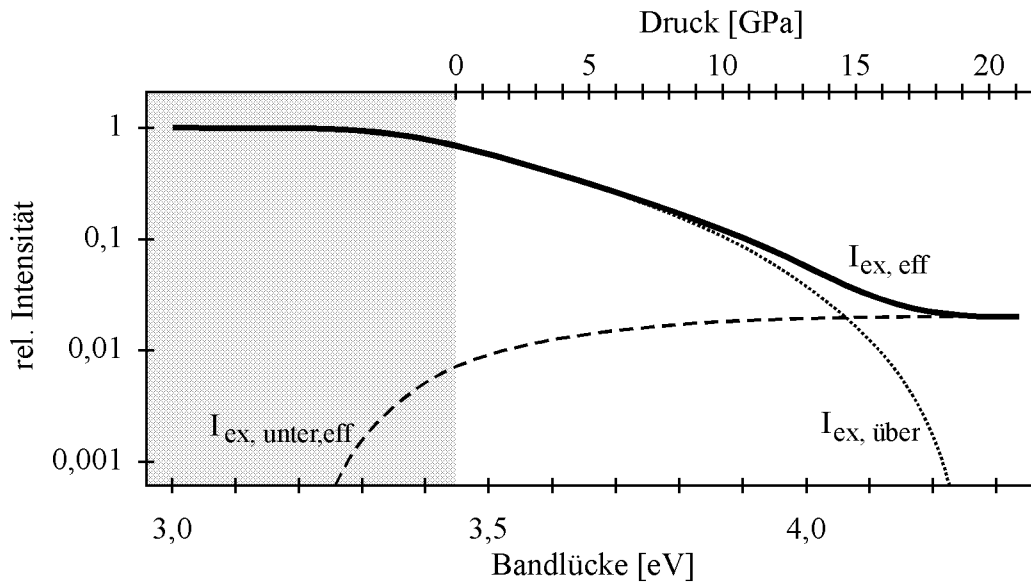


Abbildung 4.7: Effektive Anregungsintensität  $I_{ex,eff}$  der Gelben Lumineszenz in Abhängigkeit von der Bandlücke und vom hydrostatischen Druck. Zur Konstruktion von  $I_{ex, eff}$  aus Über- und Unterbandlichtanteil siehe Erläuterungen im Text.

Der sich daraus ergebende Verlauf der effektiven Anregungsintensität ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

Auf der Anregungsseite der Druckzelle wurde ein hochreiner Diamant vom Typ IIa verwendet, um die Absorption des Anregungslichtes klein zu halten. Auf der Detektionsseite standen wahlweise ein weiterer Diamant vom Typ IIa für einen Probenraumdurchmesser von 250  $\mu\text{m}$  oder ein Diamant vom Typ Ia für einen Probenraumdurchmesser von 300  $\mu\text{m}$  zur Verfügung. Im Betriebsmodus mit der Kombination IIa/Ia-Diamant liefert die Photolumineszenz des Ia-Diamanten einen Beitrag zum gemessenen PL-Spektrum, der oberhalb eines Druckes von 10 GPa mehr als die Hälfte der Gesamtintensität ausmacht und daher nicht vernachlässigt werden kann. In Abbildung 4.8 ist eine Photolumineszenzmessung an der ohne Probe (nur mit NaCl als Drucküberträger) präparierten Zelle mit IIa/Ia-Diamantenkombination dargestellt. Es zeigt sich die typische Diamantlumineszenz im blauen bis violetten Spektralbereich, verursacht durch Stickstoffverunreinigungen im Ia-Diamanten.

Eine PL-Messung mit GaN-Probe im Probenraum zeigt also im PL-Spektrum eine Überlagerung aus Diamant- und GaN-Lumineszenz. Um die PL-Spektren von der Diamantlumineszenz zu befreien, muß berücksichtigt werden, daß die Intensität der Diamant-PL eine Funktion des anliegenden Druckes ist, denn der Ia-Diamant liegt auf der der Anregungslichtquelle abgewandten Seite.

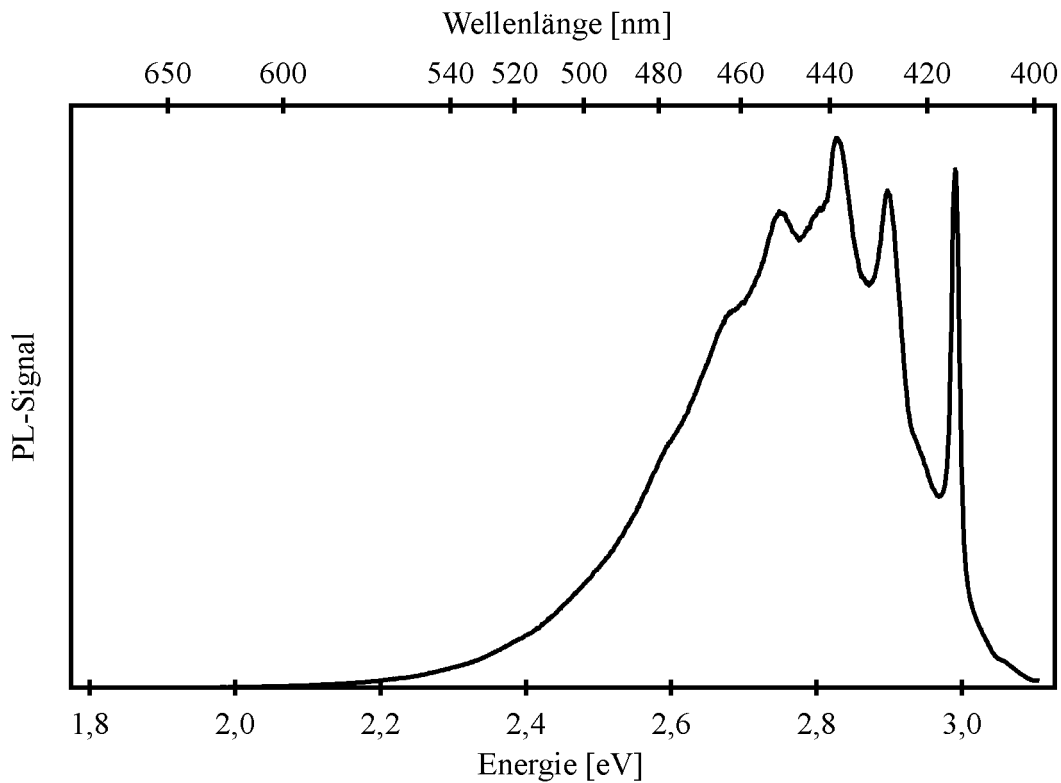


Abbildung 4.8: Photolumineszenzspektrum des Ia-Diamanten (Anregung: Halogenlampe & UG11/DUG11;  $T = 300\text{ K}$ )

Da die GaN-Probe den Probenraum nicht vollständig füllt, gelangt ein Bruchteil  $\alpha$  des Anregungslichtes ungehindert zum Ia-Diamanten, vom Rest  $(1-\alpha)$  wird der Überbandanteil von der GaN-Probe vollständig absorbiert. Die Absorption ist aufgrund der Verschiebung der Bandlücke des GaN abhängig vom Druck. Bis auf den Koeffizienten  $\alpha$  läßt sich aus diesen Überlegungen der Anteil des Anregungslichtes, der den Ia-Diamanten beleuchtet, als Funktion des Druckes berechnen. Bei PL-Messungen unter 8 GPa sind Diamant- und Gelbe Lumineszenz spektral gut zu trennen und die Intensität der Diamant-PL ist leicht zu bestimmen. Diese Meßwerte dienen zur Bestimmung von  $\alpha$ , woraus sich die Intensität der Lumineszenz des Ia-Diamanten bei höheren Drücken ergibt und die PL-Spektren durch Subtraktion der Diamant-PL bereinigt werden können.

Da nur in einem sehr geringen Volumenanteil des Diamanten hohe Spannungen herrschen und die Diamant-PL sehr breit ist, wird die Lage der Diamant-PL als druckunabhängig angenommen.

### 5) Signalstärke und Meßzeit

Photolumineszenzmessungen der Gelben Lumineszenz mit der Druckzelle bei Normal-



druck ergaben eine detektierte Photonenrate von 350 kHz bei Anregung mit einer Halogenlampen/UG11/DUG11-Kombination. Die Photonenrate skaliert exakt mit der Probengröße, so daß die Anregungsleuchtdichte konventioneller PL-Messungen erreicht wurde. Die Photonenemission ist poissonverteilt: Bei  $n$  gezählten Photonen beträgt das Rauschen  $\sqrt{n}$ . Das PL-EPR-Signal beträgt aber nur etwa 0,1 % der Gesamtintensität. Bei  $n$  gezählten Photonen beträgt das theoretische Signal-zu-Rausch-Verhältnis  $S/R$  einer PL-EPR-Messung demnach:

$$\left. \frac{S}{R} \right|_{\text{PL-EPR}} = \frac{0,1\% n}{\sqrt{n}} = \frac{\sqrt{n}}{1000}$$

Um  $S/R = 1$  zu erreichen, müssen also  $10^6$  Photonen registriert werden. Dies entspricht bei einer Rate von 350 kHz einer Meßzeit von rund 3 Sekunden. Da die PL-EPR ein Differenzmeßverfahren ist, wird nochmal dieselbe Zeit zur Aufnahme des Referenzsignals benötigt. Zur groben Bestimmung von Lage und Breite der Resonanzen genügt ein Spektrum aus etwa 100 Meßpunkten mit  $S/R = 5$ , was einer Meßzeit von 4 Stunden entspricht.

## 4.3 Weitere meßtechnische Neuentwicklungen

### 4.3.1 V-Band Zylinderresonator

Zur Verbesserung der Auflösung bei PL-EPR-Messungen wurde das Spektrometer für den Betrieb bei höheren Mikrowellenfrequenzen umgebaut.

Das vom Kryomagneten lieferbare Magnetfeld beträgt maximal 4 Tesla, was bei den zu erwartenden Zeeman-Aufspaltungen den Einsatz von Mikrowellenfrequenzen bis zu 100 GHz erlaubt. Wie im K-Band-Resonator wurde ein Zylinderresonator für den Betrieb im  $TE_{011}$ -Mode konstruiert, um ein hohes Mikrowellenfeld am Probenort im Resonatorzentrum zu erreichen. Der Mindestdurchmesser für einen Resonator dieser Art ergab sich aus den feinmechanischen Möglichkeiten zu 5 mm. Dies entspricht einer Resonanzfrequenz im V-Band, also etwa 75 GHz.

Den schematischen Aufbau des realisierten Resonators für 72 GHz zeigt Abbildung 4.9. Für  $g = 2$  liegt das Resonanzfeld bei  $B = 2,572$  T. Als Mikrowellenquelle dient ein 150 mW Gunn-IMPATT-Oszillator. Die Einkopplung der Mikrowellenleistung in den Resonator erfolgt aus einem Rechteckhohlleiter über ein starres Koppelloch, dessen optimaler Durchmesser sich bei einer Wandstärke von 0,2 mm zu 0,8 mm ergab. Vier

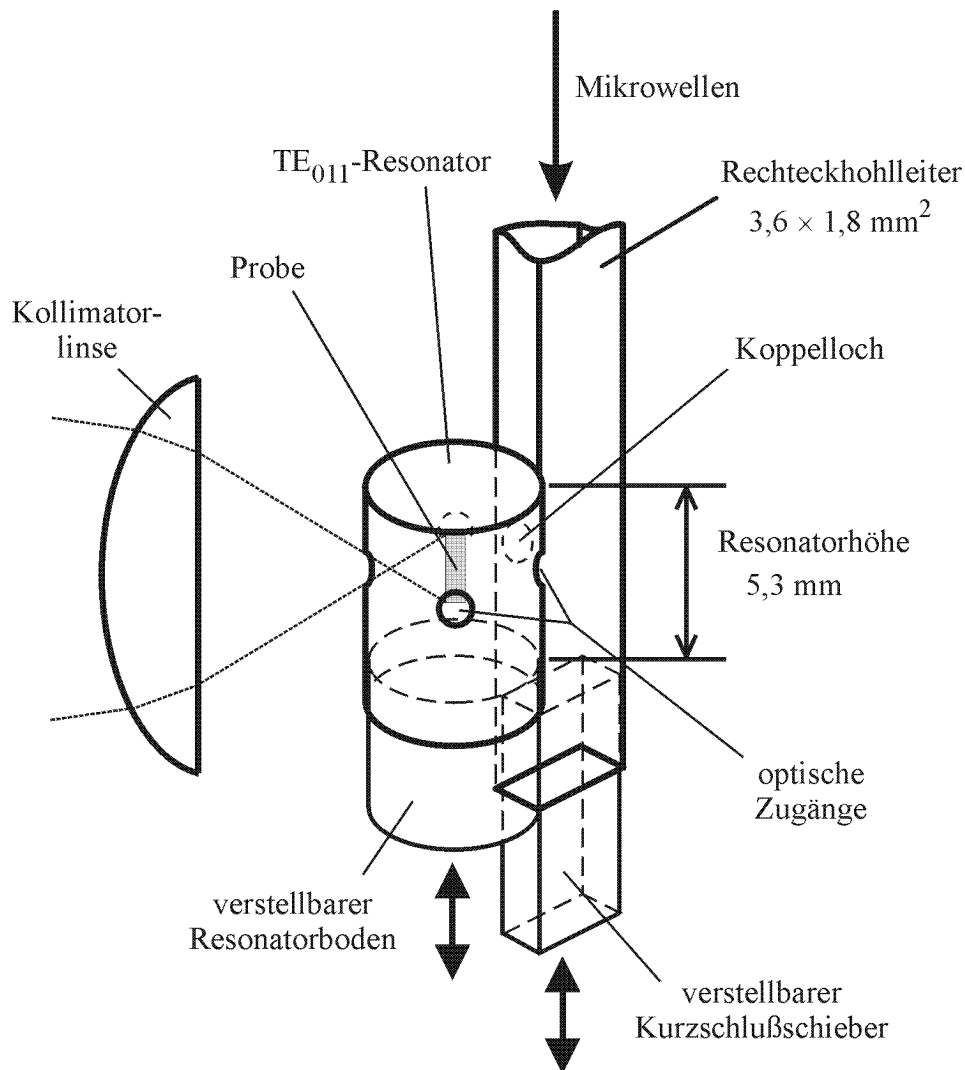


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung des V-Band Zylinderresonators. Probenrohr und tragende Teile wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Eine detaillierte Beschreibung findet sich im Text.

Bohrungen ergeben optische Zugänge für Anregungs- und Lumineszenzlicht, wahlweise parallel oder senkrecht zum statischen Magnetfeld. Ohne merkliche Verringerung der Güte konnte die Stärke der Wände an den optischen Zugängen auf 1 mm reduziert werden. Dadurch ist es möglich, das optische Öffnungsverhältnis groß genug für alle gängigen Monochromatoren zu halten.

Zwei von außen bedienbare Hubmechaniken ermöglichen ein Heben und Senken des Resonatorbodens zur Abstimmung der Resonanzfrequenz sowie eine Justierung des Kurzschlußschiebers. Der Kurzschlußschieber schließt das Hohlleiterende mit einer

Reflektivität nahe 1 ab. Die Lage der sich dadurch im Hohlleiter bildenden stehenden Wellen kann durch Veränderung der Schieberposition auf eine optimale Feldstärke am Koppelloch und damit auf eine maximale Einkopplung in den Resonator justiert werden. Bei Raumtemperatur zeigte der leere Resonator eine Güte von  $Q = 2500 \pm 200$  und eine Einkopplung von etwa 50 %.

### 4.3.2 Resonatorloser Meßkopf

Da die für PL-EPR nutzbare Probenfläche im V-Band Resonator nur etwa  $2 \text{ mm}^2$  beträgt, ist die Lumineszenzausbeute gering<sup>6</sup>. Daher wurde das Konzept der resonatorlosen PL-EPR verfolgt, daß sich als leistungsstarkes Meßverfahren erwies.

Der resonatorlose Probenkopf (Abbildung 4.10) gestattet freien optischen Zugang zur

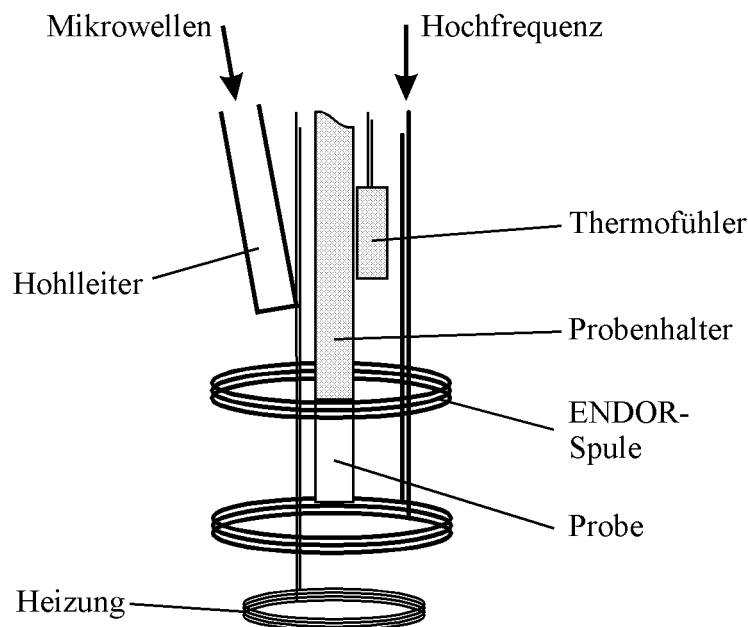


Abbildung 4.10: Schematischer Aufbau des resonatorlosen Meßkopfes. Die tragenden Elemente sind zur besseren Übersicht weggelassen. Die Mikrowellenleistung wird direkt aus dem offenen Hohlleiterende eingestrahlt. Der durch das Wegfallen des Resonators gewonnene Raum wird zur Verbesserung des optischen Öffnungsverhältnisses und der Hochfrequenzeinstrahlung genutzt.

<sup>6</sup>Eine  $1 \mu\text{m}$  dicke GaN-Schicht von  $2 \text{ mm}^2$  enthält nur  $1,6 \times 10^{17}$  Atome (Ga und N).

Probe, nur beschränkt durch das Öffnungsverhältnis des Kryostaten. Das am Probenort benötigte Mikrowellenfeld wird durch Bestrahlung aus dem offenen Hohlleiterende bereitgestellt; Proben bis zu einer Größe von  $50 \text{ mm}^2$  können so vermessen werden. Der Verlust des Resonators bedeutet ein Verlust an Mikrowellenleistung und damit auch eine Verringerung des PL-EPR-Signals. Trotzdem wurden mit diesem Meßkopf in GaN EPR-induzierte Lumineszenzänderungen von  $\Delta I/I_0 = 0,1 \%$  beobachtet, was nur etwa eine Größenordnung unter den Signalhöhen liegt, die mit dem K-Band-Resonator erzielt wurden.

Ein großer Vorteil ist die einfache Erweiterung für PL-ENDOR-Messungen. Ein Helmholtzspulenpaar erzeugt das Radiofeld für die NMR-Übergänge. Die Spule ( $d = 20 \text{ mm}$ ) umgibt die Probe, ohne die optischen Zugänge zu behindern.

Der Probenkopf ist mit Heizung und Temperatursensor versehen. Bei Verwendung der externen Temperaturregelung (Oxford ITC4) sind somit Messungen von 1,4 bis 300 K möglich.

Da kein Resonator benötigt wird, kann der Magnetfeldbereich des Spektrometers durch Verwendung höherer Mikrowellenfrequenzen voll ausgenutzt werden. Es hat sich als problemlos herausgestellt, den V-Band-Oszillator durch einen W-Band-Oszillator (93 GHz) zu ersetzen. Dadurch konnte die g-Faktor-Auflösung um weitere 30% erhöht werden.

Ohne Mikrowellenresonator ist es möglich, Mikrowellenfelder unterschiedlicher Frequenzen am Probenort zu erzeugen. Durch den Einsatz zweier, gegeneinander verstimmter W-Band-Oszillatoren konnte erstmals ein neues Doppelresonanzexperiment durchgeführt werden: Zeigt das PL-EPR-Spektrum einer Probe zwei (oder mehr) Resonanzen, so kann nun während der Messung einer Resonanz ein zweiter Zeeman-Übergang simultan gesättigt und der Einfluß aufgezeichnet werden.

### 4.3.3 Photonen-zählung

Bei kleinen Photonenraten (einige 100 kHz) reicht die Dynamik des Vorverstärkers im Lock-In-Verstärker nicht mehr aus, um die auftretenden Spitzen, bedingt durch die Einzelphotonenereignisse, zu verarbeiten. Dabei wird das Eingangssignal schon durch ein RC-Glied im Transimpedanzvorverstärker des Detektors geglättet.

Um die Dynamik der PL-EPR-Messungen bei geringen Lichtintensitäten zu verbessern, wurde eine Photonen-zählung mit Modulationsmöglichkeit entwickelt. Abbildung 4.11 zeigt das Prinzipschaltbild der Photonen-zählung. Hinter dem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) erzeugen ein Vorverstärker und ein Diskriminator pro gemessenem Ereignis einen TTL-Impuls. Das Dunkelrauschen, insbesondere das Dynodenrauschen

des SEV, kann durch geeignete Wahl der Diskriminatorschwelle unterdrückt werden.

Der Pulsgenerator und der digitale Zweikanalzähler werden vom Meßrechner über die IEEE-Schnittstelle gesteuert und ausgelesen.

Bei einer Messung wird dem Zweikanalzähler zuerst vom Rechner die Zählzeit (Integrationszeit) vorgegeben. Dann wird er aktiviert. Solange jedoch kein Impuls an einen der beiden Eingänge des Zählers gelangt, wartet der Zähler. Der Rechner veranlaßt danach den Pulsgenerator, einen Pulszug mit der Modulationsfrequenz und der Länge der gewünschten Integrationszeit abzugeben. Das Triggersignal synchron zum Pulszug öffnet das erste Gatter. Die beiden nachfolgenden Gatter öffnen alternierend und im Takt der Modulationsfrequenz des Pulszuges, der die Mikrowelle bei PL-EPR oder die Hochfrequenz bei PL-ENDOR schaltet. Damit gelangen die Pulse vom SEV entweder an den Kanal A oder an den Kanal B des Zählers. Im Kanal A werden die Photonen während des Einstrahlens der Mikrowelle oder der Hochfrequenz, im Kanal B dagegen die Zahl der Photonen in den Einstrahlpausen gezählt. Wenn der Pulszug beendet ist, schließt das erste Gatter. Ebenfalls stoppt der Digitalzähler. Über den IEEE-Bus wird dem Rechner mitgeteilt, daß der Zähler auslesebereit ist. Der Rechner liest die Differenz

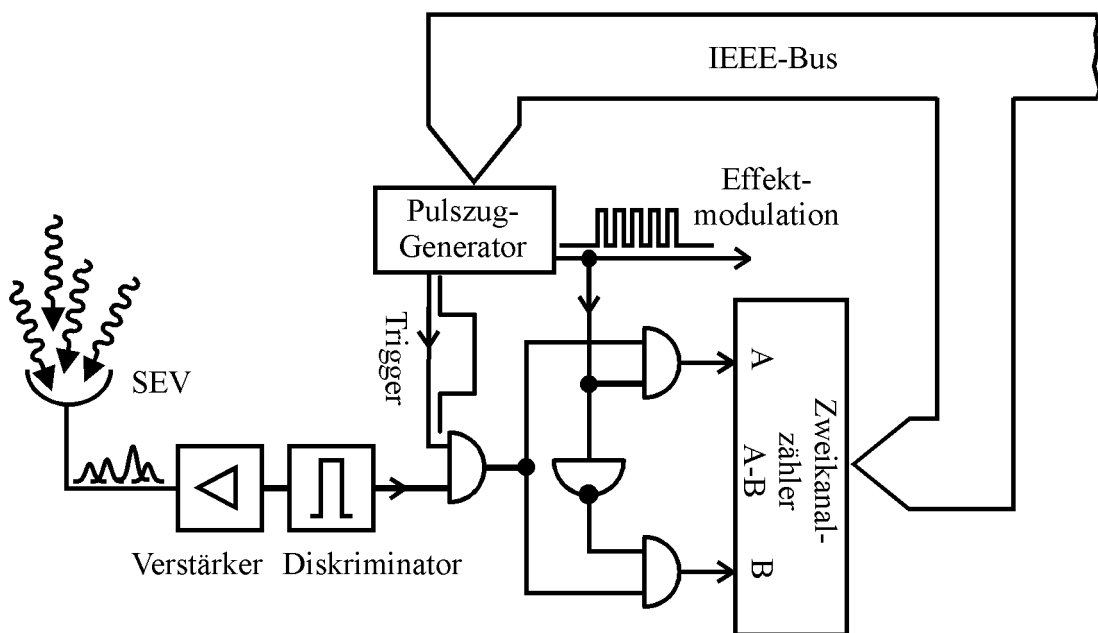


Abbildung 4.11 : Prinzipschaltbild der Photonenzählung für PL-EPR/ENDOR-Messungen. Die Gatterschaltung in Verbindung mit dem digitalen Zweikanal-zähler und dem Pulszuggenerator ermöglichen modulierte Messungen. Einzelheiten siehe Text.

A-B der Kanäle ein. A-B ist das PL-EPR/ENDOR-Signal.

Bei einer Photonenrate von 500 kHz wurde eine Verbesserung des S/R-Verhältnisses von 50 % gegenüber der Lock-In-Technik erreicht.

Bei großen Lichtintensitäten ist eine Strommessung am Ausgang des SEV in Verbindung mit einer analogen Lock-In-Technik immer günstiger als eine Photonenzählung. Eine Photonenzählung kann nur bis zu Zählraten von einigen MHz durchgeführt werden, um die durch die Photonenstatistik bedingten Mehrfachereignisse im Totzeitfenster des SEV klein zu halten. Mehrfachereignisse werden von der Photonenzählung nur einfach gezählt; bei der Strommessung werden sie wegen der größeren Signalhöhe jedoch mit berücksichtigt.

# Kapitel 5

## Untersuchung der Gelben Lumineszenz

### 5.1 Einleitung

Die sogenannte Gelbe Lumineszenz, die in allen nominell undotierten,  $n$ -leitenden GaN-Epitaxieschichten und -Volumenkristallen mehr oder weniger stark zu finden ist, zeigt das charakteristische Verhalten einer Donator-Akzeptor-Rekombination:

- **Multiexponentielles Abklingverhalten:** Die Rekombinationswahrscheinlichkeit ändert sich mit dem räumlichen Abstand zwischen beteiligtem Donator und Akzeptor (Gleichung 3.2). Die Abstände sind statistisch verteilt und daher auch die Rekombinationswahrscheinlichkeiten, was sich durch das multiexponentielle Nachleuchten zeigt.
- **Blauverschiebung bei höherer Pumpleistung:** Die DA-Paare mit großem Abstand werden bei höherer Pumpleistung aufgrund der geringeren Übergangswahrscheinlichkeit eher gesättigt als Paare mit geringem Abstand und hoher Rekombinationswahrscheinlichkeit. Bei weiterer Steigerung der Pumpleistung tragen vermehrt Paare mit geringem Abstand zur Lumineszenz bei. Diese haben eine höhere Rekombinationsenergie, was zur Intensitätssteigerung in der Hochenergieflanke der Lumineszenz führt und die Bande blauverschiebt.
- **Intensitätssteigerung und Rotverschiebung bei tieferen Temperaturen:** Ein Partner eines DA-Paares aus neutralem Donator  $D^0$  und neutralem Akzeptor  $A^0$  kann thermisch ionisiert werden, bevor eine Rekombination stattfindet. Dies ist um so wahrscheinlicher, je höher die Lebensdauer des Paares und je höher die Temperatur ist. Das hat nicht nur eine Lumineszenzsteigerung mit sinkender Temperatur sondern auch eine Rotverschiebung zur Folge<sup>1</sup> (Abbildung 5.1).

---

<sup>1</sup> Die Bandlücke in GaN vergrößert sich nach Monemar [MONEMAR '74] beim Abkühlen von 300 K auf 1,5 K um 60 meV. Dadurch kommt es zu Verschiebungen der Energieniveaus flacher Defekte innerhalb der Bandlücke,

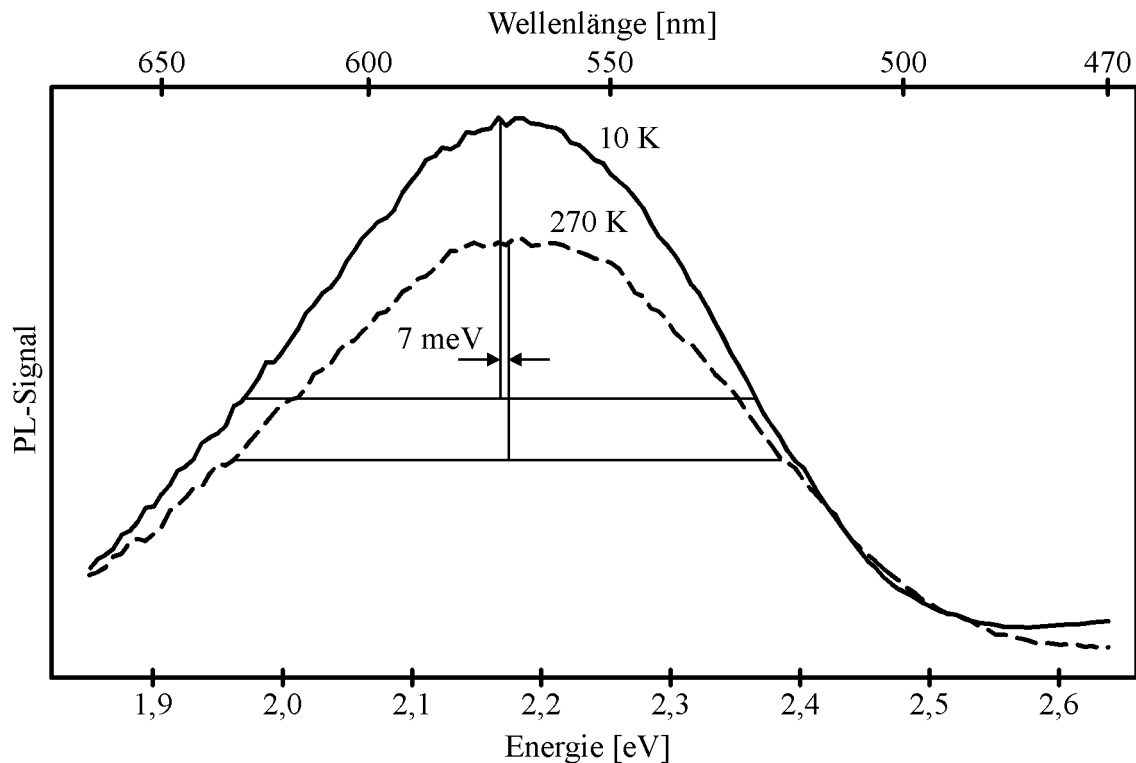


Abbildung 5.1: Temperaturverhalten der Gelben Lumineszenz. Die spektrale Verteilung ist leicht asymmetrisch. Die Position der Mittelsenkrechten auf die Halbwertsbreite (0,40 eV) ergibt als Lage der Lumineszenzbande 2,17 eV ( $T=10$  K).

Ortsaufgelöste Kathodolumineszenzmessungen zeigten, daß Versetzungen und Kleinwinkelkorngrenzen als effektive Quelle der Gelben Lumineszenz wirken [PONCE ET AL. '96].

Der erste Nachweis der Beteiligung einer spinabhängigen Rekombination an der Gelben Lumineszenz gelang Glaser et al. [GLASER ET AL. '95] über photolumineszenzdetektierte EPR (PL-EPR). Es zeigten sich zwei Resonanzen mit  $S = 1/2$ . Die entsprechenden  $g$ -Tensoren besitzen axiale Symmetrie mit  $g_{\parallel} = 1,951$  ( $\Delta g = g_{\perp} - g_{\parallel} = -0,003$ ) und  $g_{\parallel} = 1,989$  ( $\Delta g = +0,003$ ).

Carlos et al. [CARLOS ET AL. '93] konnten mit konventioneller EPR die Intensität einer lorentzförmigen, strukturlosen Linie ( $g_{\parallel} = 1,951$ ,  $g_{\perp} = 1,9483$ , FWHM = 0,5 mT) mit der  $n$ -Typ Ladungsträgerkonzentration korrelieren. Durch den direkten Zusammenhang mit der  $n$ -Dotierung wurde die Resonanz einem Effektiv-Masse-Donator zugeordnet.

---

was sich in einer Blauverschiebung von DA-Rekombinationen äußert. Dieser Effekt konkurriert mit der Rotverschiebung. Tatsächlich werden sowohl Blau- [OGINO UND AOKI '80] als auch Rotverschiebungen [ZHANG UND KUECH '98] der Gelben Lumineszenz mit sinkender Temperatur beobachtet.



In Anlehnung daran bezeichneten Glaser et al. [GLASER ET AL. '95] den in der PL-EPR gefundenen Defekt mit  $g_{\parallel} = 1,951$  als EM-Donator (EMD); die PL-EPR-Resonanz bei  $g_{\parallel} = 1,989$  wurde einem Doppeldonator (DD) zugeordnet. Als Mechanismus der Gelben Lumineszenz wurde ein Zweistufenprozeß vorgeschlagen: Zuerst fände eine spinabhängige, aber strahlungslose Rekombination zwischen dem EM-Donator und dem tiefen Doppeldonator (Umladungsniveau etwa 1 eV unterhalb der Leitungsbandkante) statt. Danach komme es zu einer gelb strahlenden, aber spinunabhängigen Rekombination zwischen dem tiefen Doppeldonator und einem flachen Akzeptor.

## 5.2 PL-EPR-Messungen

Um weitere Informationen über die Natur der an der DA-Rekombination der Gelben Lumineszenz beteiligten Zentren zu erhalten, wurden umfangreiche PL-EPR-Messungen durchgeführt.

Im Vergleich zu den von Glaser et al. [GLASER ET AL. '95] vorgestellten Messungen im K-Band (24 GHz) wurde die spektrale Auflösung durch die Verwendung eines V-Band-Spektrometers (72 GHz) verdreifacht (Abbildung 5.2). In Anlehnung an die Notation von Glaser et al. [GLASER ET AL. '95] wird der Effektiv-Masse-Donator weiterhin mit „EMD“ bezeichnet. Der sogenannte Doppeldonator „DD“ ist aber, wie sich aus den weiter unten gezeigten Messungen ergibt, ebenfalls ein flacher Defekt und erhält daher im folgenden die Bezeichnung „SD1“ („shallow donor 1“). Durch die verbesserte Auflösung gelang es, eine weitere Resonanz bei  $g = 1,958 \pm 0,001$  mit einer Halbwertsbreite von  $(25 \pm 5)$  mT zu identifizieren. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist das Signal isotrop bezüglich der Drehung der Probe im Magnetfeld. Der Defekt zu dieser Resonanz wird im folgenden mit „SD2“ bezeichnet („shallow donor 2“).

Alle Resonanzen zeigten keine Änderung in Breite oder Position bei Änderung der Mikrowellenleistung.

Bezeichnung	$g_{\parallel}$	$g^{\wedge}$	FWHM [mT]
SD1	1,989	1,992	$14 \pm 1$
SD2	1,958	1,958	$25 \pm 5$
EMD	1,952	1,949	$8 \pm 1$

*Tabelle 5.1: Parameter der in der Gelben Lumineszenz gefundenen PL-EPR-Resonanzen. (V-Band, Probe G 155)*

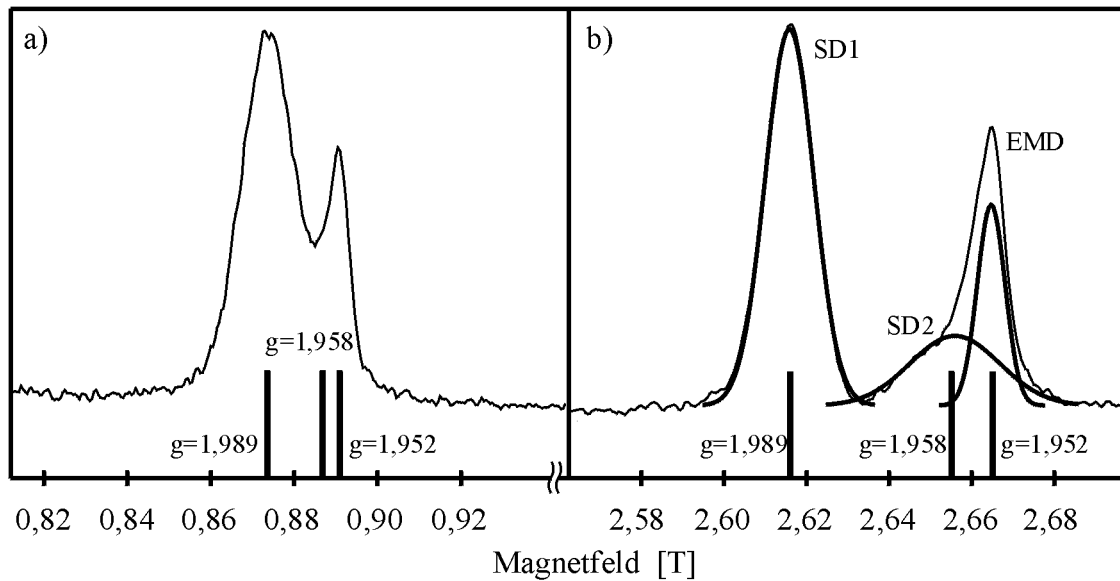


Abbildung 5.2: PL-EPR-Spektren, gemessen über die Gelbe Lumineszenz (450–800 nm, 1,5 K,  $B \parallel c$ , Probe G155, Anregung Halogenlampe-DUG 11). a) K-Band-Messung (24 GHz), b) V-Band-Messung (72 GHz). Die im V-Band gefundene Resonanz bei  $g = 1,958$  läßt sich im K-Band nicht auflösen.

In Tabelle 5.1 sind die gemessenen Eigenschaften der Resonanzen aufgelistet.

Die Messungen im V-Band zeigen, daß mindestens drei paramagnetische Defekte durch spinabhängige Rekombination die Intensität der Gelben Lumineszenz beeinflussen. Es ist daher möglich, daß mehrere Rekombinationspfade existieren. Nicht auszuschließen ist, daß alle drei Resonanzen von Donatoren erzeugt werden; denn alle  $g$ -Faktoren sind kleiner als der  $g$ -Faktor freier Elektronen und nahezu isotrop, was auf  $s$ -artige Wellenfunktionen schließen läßt. Dies ist typisch für flache Donatoren im direkten Halbleiter GaN, deren Wellenfunktionen sich aus den  $s$ -artigen Gallium-Funktionen des Leitungsbandes zusammensetzen.

### 5.3 Spektral aufgelöste PL-EPR-Messungen

Wenn verschiedene Rekombinationen zur Gelben Lumineszenz beitragen, so ist die Gelbe Lumineszenz eine Überlagerung mehrerer Lumineszenzbanden. Aufgrund der großen Halbwertsbreite von 400 meV lassen sich diese Banden über reine PL-Messungen jedoch nicht trennen. Daher wurden spektral aufgelöste PL-EPR-Messungen durchgeführt: In den von einem Monochromator (Transmissionsbreite 5 nm) herausgefilterten Ausschnitten der Gelben Lumineszenz wurden jeweils PL-EPR-Spektren aufgenommen.

Normiert auf die im jeweiligen Wellenlängenintervall beobachtete Lumineszenzintensität blieb die absolute Signalintensität aller drei paramagnetischer Resonanzen über die gesamte Gelbe Lumineszenz konstant.

Setzt sich also die Gelbe Lumineszenz tatsächlich aus mehreren Banden zusammen, so ergibt sich aus dem Auflösungsvermögen des Spektrometers, daß sich die Banden in Lage und Breite um nicht mehr als 10 meV unterscheiden. Die Niveaus der beteiligten Donatoren liegen demnach um höchstens 10 meV auseinander, wenn man annimmt, daß die DA-Rekombination zu demselben Akzeptor verläuft (siehe Abschnitt 2.3.3).

## 5.4 Ortsaufgelöste PL-EPR-Messungen

Die vermuteten Lumineszenzbanden in der Gelbe Lumineszenz sind weder über PL noch über PL-EPR-Messungen spektral zu trennen. Daher wurde versucht, räumliche Inhomogenitäten der Donatorkonzentrationen über PL-EPR-Messungen nachzuweisen:

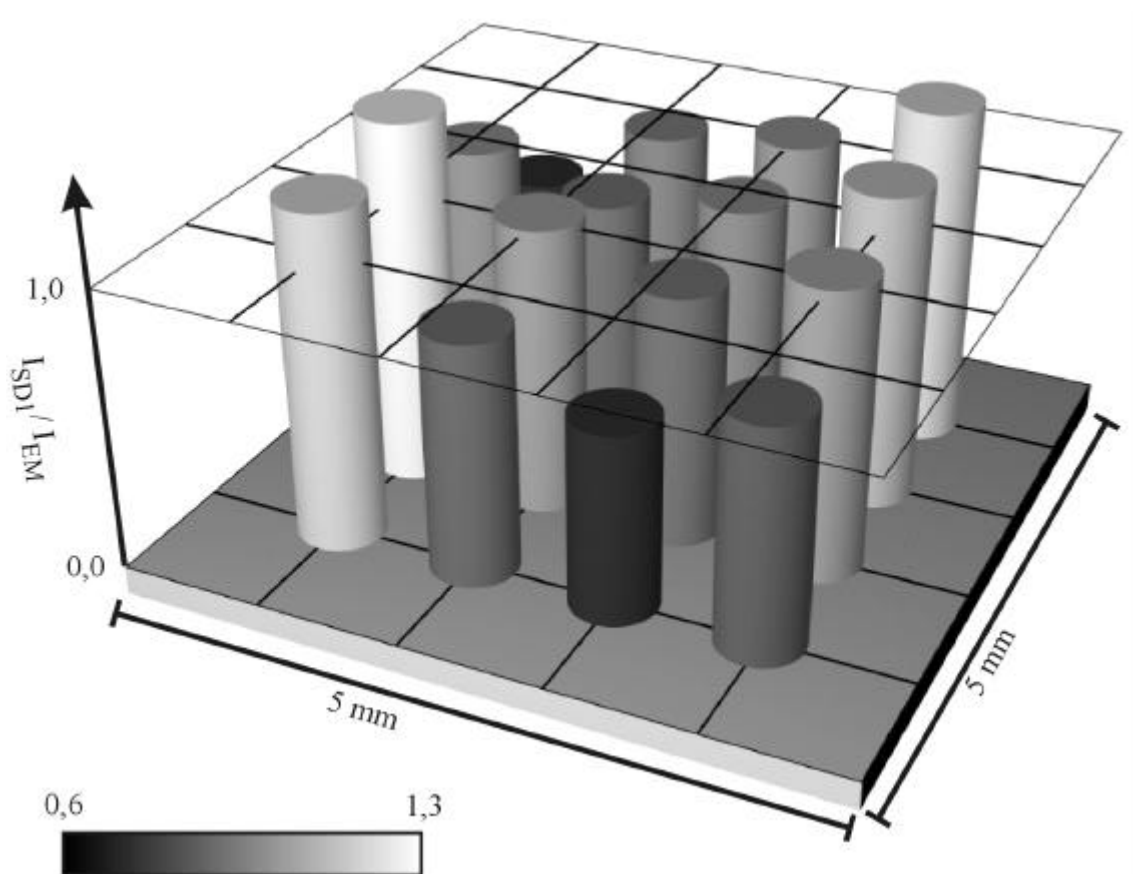


Abbildung 5.3: Änderung des Verhältnisses der Resonanzhöhen als Funktion des Ortes. Die Höhe der Resonanz  $I_{SD1}$  relativ zur Resonanzhöhe  $I_{EM}$  des EM-Donators wird sowohl durch die Längen als auch durch die Graustufen der Zylinder repräsentiert. Auf jedem Quadratmillimeter Probe wurde ein 0,6 mm durchmessender Kreis untersucht. (Probe 30624a,  $T = 1,5$  K, 72 GHz)

Da im Spektrometer die Probe über ein reales Zwischenbild im Maßstab 1:1 auf den Detektor abgebildet wird, kann durch Einbringen einer Blende in die Fokalebene des Zwischenbildes ein definierter Teil des Probenbildes ausgeblendet werden. Die Messung beschränkt sich dann auf die Lumineszenz eines räumlich begrenzten Bereiches der Probe. Über zwei Mikrometerschrauben ist die Blende in der Fokalebene des Zwischenbildes verschiebbar, was orts aufgelöste PL- und PL-EPR-Messungen erlaubt. Über das Probenbild wurde ein Netz von 4 mal 4 Meßpunkten mit einer Maschenweite von 1 mm gelegt. Bei jedem Meßpunkt wurde ein kreisförmiger Bereich mit 600 µm Durchmesser untersucht. Es wurde die Intensität der Gelben Lumineszenz ermittelt und ein PL-EPR-Spektrum aufgezeichnet.

Unter Berücksichtigung der Vignettierung<sup>2</sup> war die Intensität der Gelben Lumineszenz an allen Meßpunkten im Rahmen der Meßgenauigkeit ( $\Delta I/I_0 = 10^{-3}$ ) konstant.

Die PL-EPR-Signalhöhen von EMD und SD1 verändern sich jedoch stark<sup>3</sup> (Abbildung 5.3). Das Verhältnis R der Signalhöhen  $I_{SD1}$  und  $I_{EMD}$ ,

$$R = I_{SD1} / I_{EMD},$$

variiert um einen Faktor zwei. R nimmt Werte an zwischen

$$R_{\min} = 0,6 \quad \text{und} \quad R_{\max} = 1,3. \quad (\text{Gl. 5.1})$$

Um auszuschließen, daß nicht lokale Unterschiede in der Mikrowellenleistungsdichte die Ursache für die Variation von R sind, wurde die Signalhöhe von EMD und SD1 als Funktion der Mikrowellenleistung  $P_\mu$  untersucht. Tatsächlich zeigte sich, daß sich  $I_{SD1}$  und  $I_{EMD}$  leicht unterschiedlich mit  $P_\mu$  ändern<sup>4</sup>:

$$\begin{aligned} I_{SD1} &\propto P_\mu^{0,74} \\ I_{EMD} &\propto P_\mu^{0,60} \end{aligned} \quad (\text{Gl. 5.2})$$

Dadurch ist auch R eine Funktion von  $P_\mu$ :

$$R \propto P_\mu^{0,14} \quad (\text{Gl. 5.3})$$

Lokale Unterschiede in der Mikrowellenleistungsdichte ergeben also unterschiedliche Signalhöhenverhältnisse R. Jedoch ist die Abhängigkeit (Gleichung 5.3) viel zu schwach, um die einzige Ursache für die beobachteten lokalen Änderungen von R zu sein. Dies soll im folgenden kurz gezeigt werden:

Die Änderungen von  $I_{SD1}$  und  $I_{EMD}$  seien allein in einer Inhomogenität von  $P_\mu$

<sup>2</sup> Die Vignettierung verursacht eine abnehmende Lichtstärke des Bildes mit zunehmender Entfernung von der optischen Achse.

<sup>3</sup> Das Signal vom SD2 war aufgrund der großen Rauschamplitude, verursacht durch das stark reduzierte Meßlicht, nicht ausreichend genau zu beobachten.

<sup>4</sup> Die Dämpfung der Mikrowellenleistung wurde zwischen 0 dB und 13 dB variiert.

begründet. Über die maximalen Signalhöhenänderungen

$$I_{SD1,max} / I_{SD1,min} = 2,7$$

und

$$I_{EMD,max} / I_{EMD,min} = 2,0$$

der orts aufgelösten PL-EPR-Messungen ergibt sich dann über die Gleichungen 5.2 direkt die maximale Leistungsänderung zu etwa 6 dB. Möge nun andererseits die beobachtete Änderung von  $R$  (Gleichung 5.1) einzig auf eine Änderung von  $P_{\mu}$  zurückzuführen sein, so liefert Gleichung 5.3 eine dafür erforderliche Leistungsschwankung von 24 dB. Dies sind 18 dB mehr, als tatsächlich beobachtet wurde. Die räumliche Änderung von  $R$  läßt sich also nicht über eine Inhomogenität der Mikrowellenleistungsdichte erklären.

Die orts aufgelösten PL-EPR-Messungen zeigen, daß die Defekte EMD und SD1 zu verschiedenen Rekombinationspfaden gehören. Nur durch diese Unabhängigkeit voneinander ist es möglich, daß sich an verschiedenen Probenorten verschiedene PL-EPR-Signalhöhenverhältnisse ausbilden können.

## 5.5 Doppel-PL-EPR-Messungen

Einen weiteren Hinweis auf mindestens zwei verschiedene DA-Rekombinationen mit Gelber Lumineszenz in GaN liefert ein erstmalig durchgeführtes Doppel-PL-EPR-Experiment. Der Versuchsaufbau nutzt den Vorteil der im V- und W-Band verwendeten resonatorlosen Mikrowellenanregung. Da spektrometerseitig keine Resonanzbedingung erfüllt werden muß, kann mit mehreren Mikrowellenfrequenzen gleichzeitig operiert werden.

Die Doppel-PL-EPR (zum Prinzip der „konventionellen“ PL-EPR siehe Kapitel 3.2) ist ein Differenzmeßverfahren. Während der konventionellen Messung einer PL-EPR-Resonanz wird periodisch eine zweite Mikrowellenquelle zu- und abgeschaltet und der Einfluß auf die PL-EPR-Signalhöhe als Signaldifferenz aufgezeichnet.

Wird nun die zweite Mikrowellenfrequenz derart gewählt, daß sie die zeemanaufgespaltenen Niveaus eines zweiten Defektes sättigt, kann festgestellt werden, ob der gemessene und der gesättigte Defekt miteinander rekombinieren. Ist dies der Fall, beseitigt die Einstrahlung mit der zweiten Frequenz den „bottle-neck“ der spinparallelen DA-Paare und das PL-EPR-Signal verringert sich. Diese Verringerung wird bei der Doppel-PL-EPR aufgezeichnet.

Das eingeschobene Bild in Abbildung 5.4 zeigt die Änderung des PL-EPR-Signals im W-Band (93 GHz) durch zusätzliche Einstrahlung der zweiten Mikrowellenfrequenz.

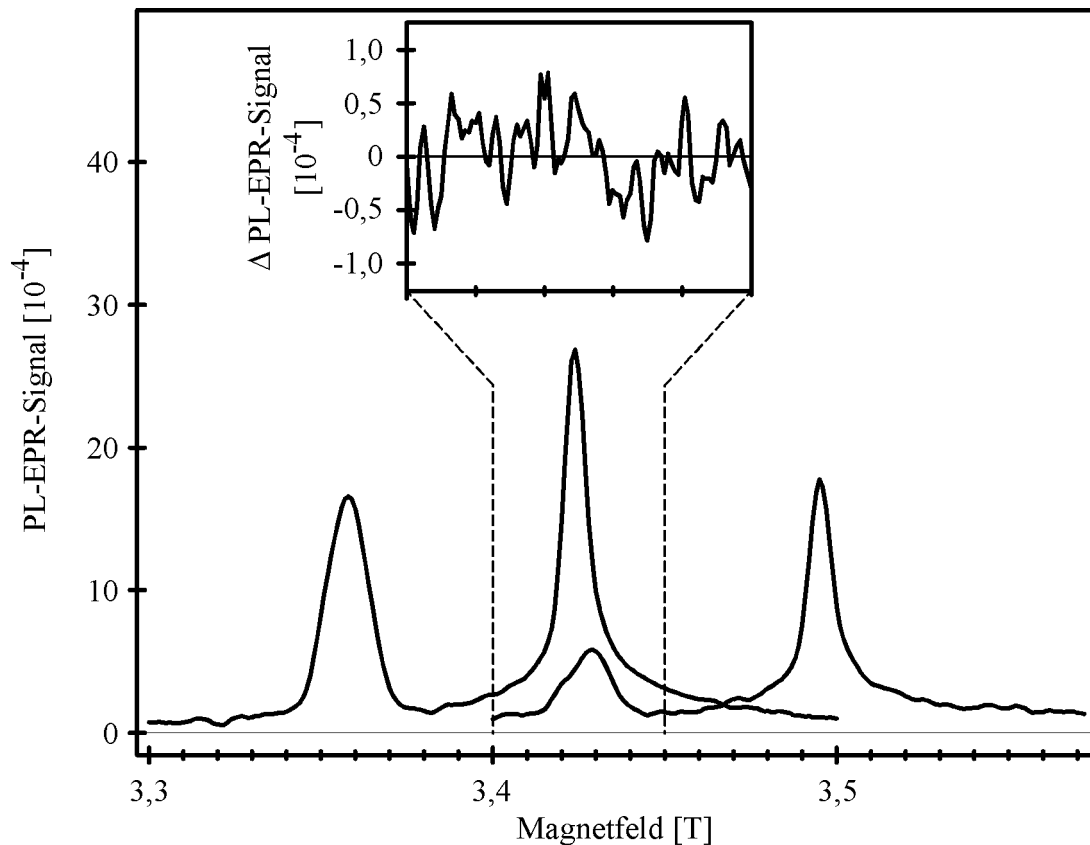


Abbildung 5.4: PL-EPR-Spektren der gegeneinander verstimmtten W-Band-Mikrowellenquellen ( $\sim 93$  GHz,  $\sim 95$  GHz). In der eingeschobenen Abbildung ist die Änderung des PL-EPR-Signals durch Mikrowelleneinstrahlung der zweiten Frequenz dargestellt. Weitere Erläuterungen im Text. (Probe 30624a, 1,5 K)

Bis hinunter zur Nachweisgrenze (Änderung um 2% des PL-EPR-Signals) ist kein Einfluß meßbar. Die gleiche Messung wurde mit ausgetauschten Mikrowellenquellen wiederholt (also Austausch von gesättigtem und gemessenem Defekt) und zeigt ebenfalls keinen Einfluß der sättigenden Einstrahlung auf das PL-EPR-Signal.

Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß beide Defekte unabhängig sind und zu verschiedenen Rekombinationspfaden gehören.

Die Interpretation nach Glaser et al. [GLASER ET AL. '95], wonach die Defekte EMD und SD1 donatorartig sind, ist weiterhin schlüssig und wird durch die hier vorgestellten PL-EPR-Messungen im V-Band bestätigt. Nicht mehr haltbar ist jedoch die Interpretation, EMD und SD1 rekombinierten miteinander. Die ortsaufgelöste PL-EPR-Messung widerspricht dieser Modellvorstellung, ebenso das Doppel-PL-EPR-Experiment. In der hier untersuchten *n*-Typ GaN-Probe findet die Gelbe Rekombinationslumineszenz zwischen mindestens zwei verschiedenen, flachen Donatoren und einem tiefen Akzeptor statt. Aus

den spektral aufgelösten PL-EPR-Messungen folgt, daß die Donatorniveaus um weniger als 10 meV auseinander liegen.

## 5.6 PL-ENDOR-Messungen

Um weitere Strukturinformationen über die an der Gelben Lumineszenz beteiligten flachen Donatoren und ihre Umgebung im Gitter zu erhalten, wurden PL-ENDOR-Messungen durchgeführt.

Abbildung 5.5 zeigt das mit dem resonatorlosen Meßkopf erhaltene PL-ENDOR-Signal im EM-Donator. Deutlich sind zwei Liniengruppen zu je drei Linien bei 27 MHz und 34 MHz zu erkennen. Durch Verzerrungen im Hochfrequenzverstärker werden Oberwellen der Grundschwingung erzeugt. Die durch die 3. und 5. Oberwelle induzierten PL-ENDOR-Signale der beiden Liniengruppen sind durch Pfeile gekennzeichnet. Zusätzlich ist noch eine Linie bei 8,25 MHz zu erkennen.

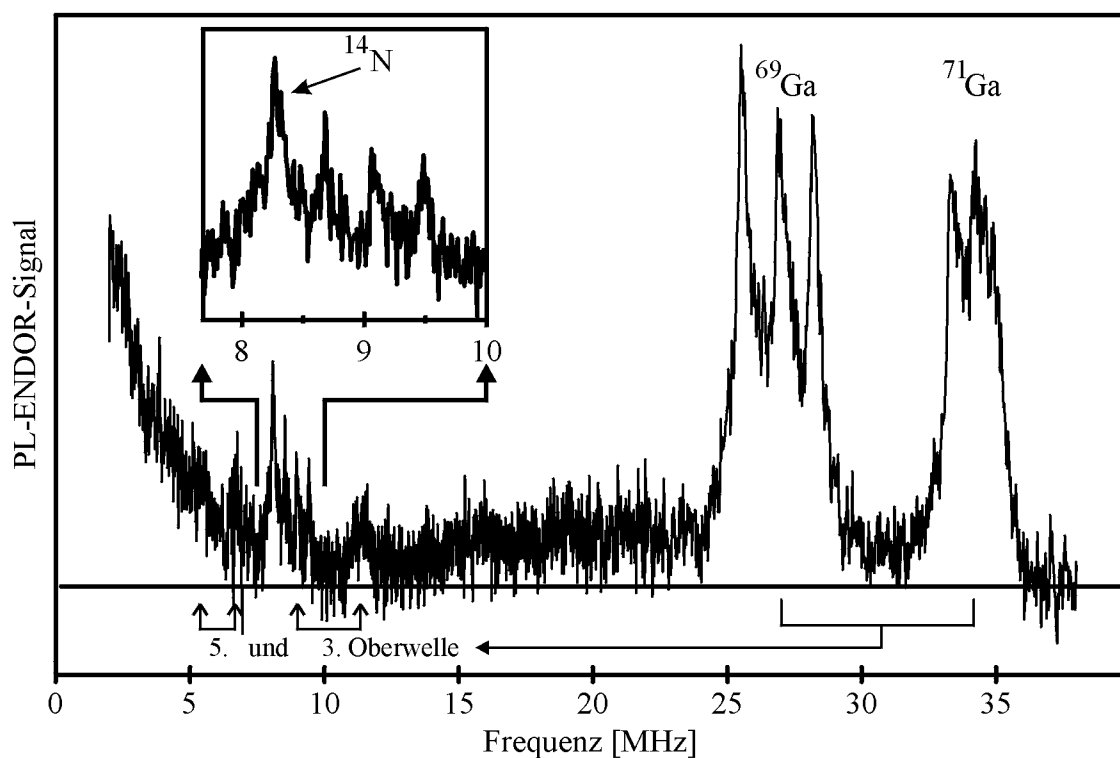


Abbildung 5.5: PL-ENDOR-Signal in der Resonanz des EM-Donators. (Probe 30624a, 1,5 K,  $B = 2,665$  T, 72 GHz). Erläuterungen im Text.

Vergleicht man die aus den Linienpositionen bestimmten g-Faktoren mit den Kern-g-Faktoren freier Kerne, so sind alle erkennbaren Linien freie Kernresonanzen der im GaN vorkommenden Isotope  $^{14}\text{N}$ ,  $^{69}\text{Ga}$ ,  $^{71}\text{Ga}$ . Beide Galliumisotope haben Kernspin  $3/2$  und zeigen eine Quadrupolaufspaltung, da aufgrund der Kristallsymmetrie der elektrische Feldgradient am Kernort von null verschieden ist (siehe Abschnitt 2.2.5 und Anhang A). In Abbildung 5.6a ist die Winkelabhängigkeit der Ga-Linien, gemessen im K-Band (24 GHz), gezeigt. In Abbildung 5.6b ist für die Orientierung der c-Achse parallel zum statischen Magnetfeld  $\vec{B}$  das PL-ENDOR-Signal dargestellt. Wurde bei den K-Band-Messungen nach einer Meßzeit von etwa 15 Stunden ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 5 erreicht (Abbildung 5.6b), so ergab sich  $S/N = 15$  im V-Band schon nach einer Stunde Meßzeit (Abbildung 5.5). Durch den Einsatz des resonatorlosen Meßkopfes im V-Band konnte die Signalstärke also um einen Faktor 12 verbessert werden.

Die durchgezogene Linie in Abbildung 5.6b zeigt den theoretischen Signalverlauf für  $\vec{B} \parallel \vec{c}$ . Hyperfeinwechselwirkungen wurden vernachlässigt und eine Linienbreite von 0,85 MHz angenommen. Im unteren Teil von Abbildung 5.6b ist das entsprechende Strichspektrum dargestellt. Die Ziffern an den Linien sind die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten, die, gewichtet mit den Abundanzen der Isotope, die Signalstärke ergeben. Unter dem Strichspektrum steht die Quantenzahl  $m_q$  der PL-ENDOR-Übergänge mit  $m_q = (m_I + m_{I'}) / 2$ , wobei der Übergang zwischen  $m_I$  und  $m_{I'}$  stattfindet. PL-ENDOR-Spektren gemessen im SD1 ergaben ebenfalls nur die quadrupolaufgespaltenen Resonanzen der freien Kernfrequenzen der beiden Galliumisotope. Das Signal war um einen Faktor 3 schwächer und die Resonanz des  $^{14}\text{N}$  konnte nicht aufgelöst werden.

Aus der Quadrupolaufspaltung  $q$  kann eine Obergrenze für die Verzerrung des Gitters und damit für die Qualität der Epitaxieschicht abgeleitet werden. Die Ergebnisse haben für die weitere Untersuchung der flachen Donatoren jedoch keine Bedeutung und werden daher zusammenfassend nach der Vorstellung der PL-ENDOR-Messungen an Mg- und Be-dotierten GaN-Schichten in Abschnitt 7.1 diskutiert.



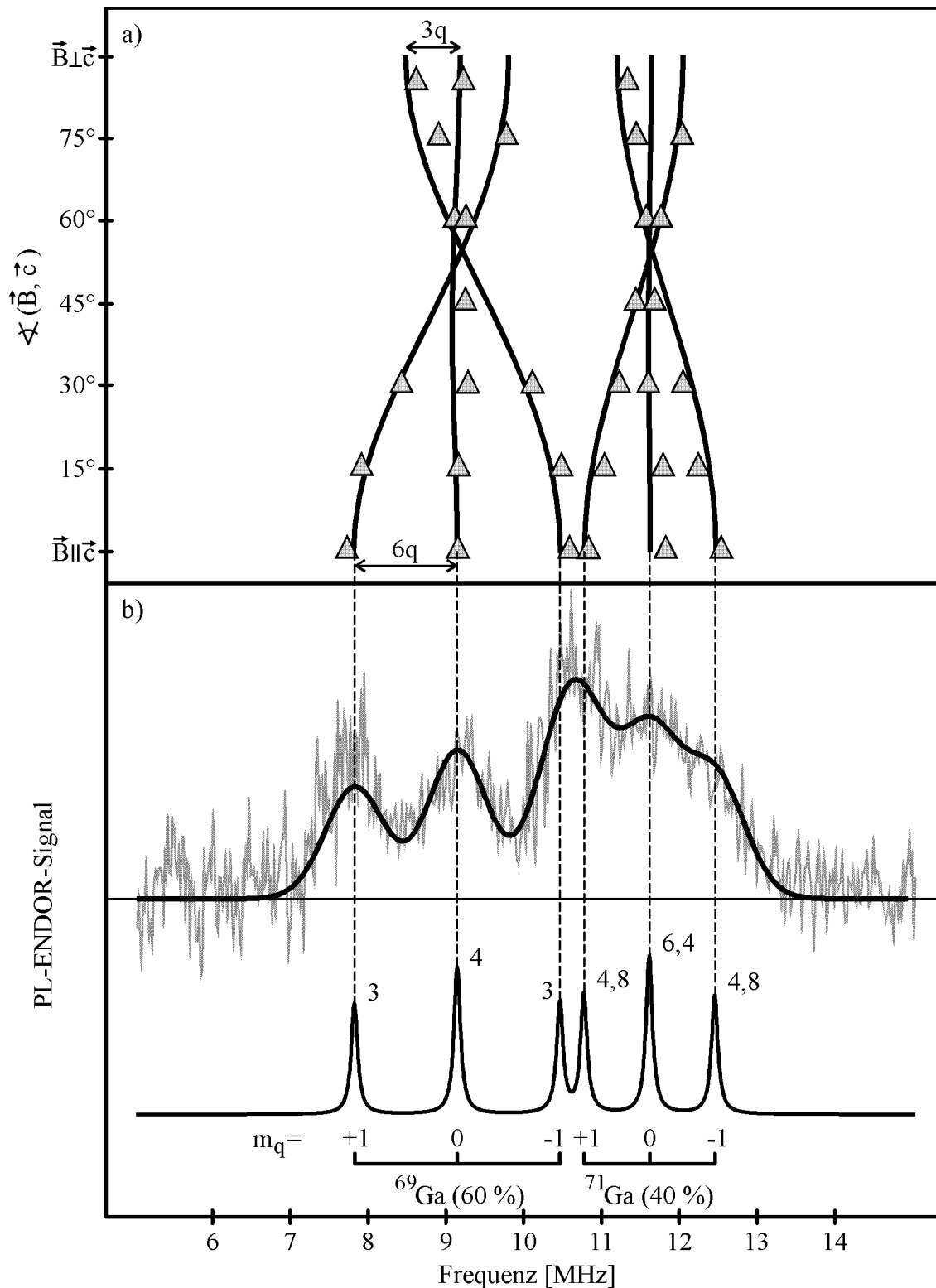


Abbildung 5.6: PL-ENDOR im K-Band (24 GHz). a) zeigt die gemessene Winkelabhängigkeit (Dreiecke). Die durchgezogene Linie zeigt den theoretischen Verlauf einer Quadrupolwechselwirkung der Ga-Kerne mit achsialer Symmetrie in  $c$ -Richtung. Weitere Erläuterungen im Text.

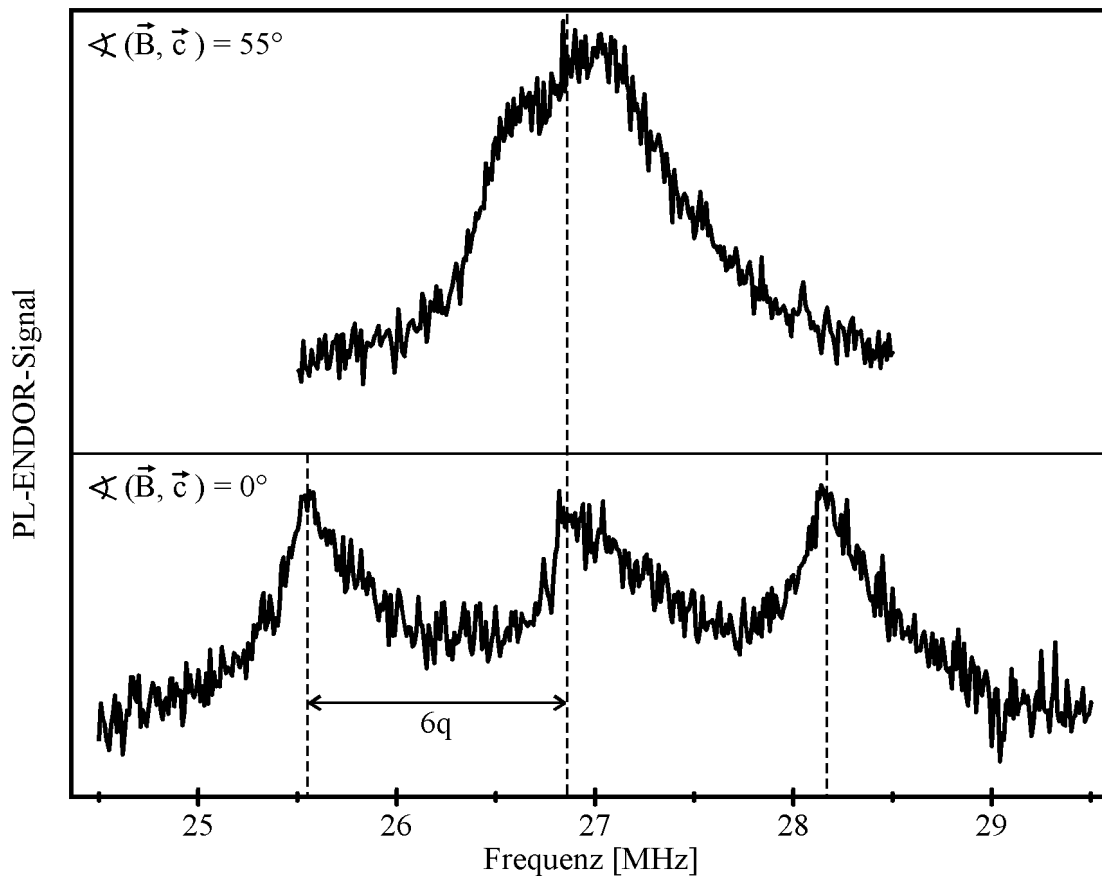


Abbildung 5.7: PL-ENDOR Signal der  $^{69}\text{Ga}$ -Linien mit hoher Auflösung für die Orientierungen  $0^\circ$  und  $55^\circ$ . (Probe 30624a,  $T = 1,5\text{ K}$ ,  $72\text{ GHz}$ )

## 5.7 Messungen unter Druck

### 5.7.1 Einleitung

Da die PL-, PL-EPR- und PL-ENDOR-Messungen an der Gelben Lumineszenz nur sehr wenig Strukturinformationen über die beteiligten Defekte lieferten, wurde versucht, durch Kombination von ODMR- und Hochdrucktechniken weitere Informationen zu erhalten. Aus dem bekannten Verhalten von GaN unter hydrostatischem Druck wurde zunächst ermittelt, welcher Druck mindestens erreicht werden mußte.

Für eine erste Abschätzung wurde das Verhalten der Legierung  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  betrachtet. Durch die Beimischung der im Vergleich zum Gallium kleineren Aluminiumatome verringern sich die Gitterkonstanten, ganz ähnlich wie es in GaN auch unter Druck geschieht.

Die Bandlücke der Legierung  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  als Funktion des Aluminiumanteils  $x$  kann in guter Näherung als Polynom zweiten Grades beschrieben werden:

$$E_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = E_{\text{GaN}} + (E_{\text{AlN}} - E_{\text{GaN}})x - bx(1-x) \quad (\text{Gl. 5.4})$$

$b$  ist der Biegeparameter und recht klein: Photolumineszenzmessungen von Khan et al. [KHAN ET AL. '83] ergeben  $b = +0,98$  eV; aus Messungen der Absorptionskante erhalten Yoshida et al. [YOSHIDA ET AL. '82]  $b = (-0,6 \pm 0,2)$  eV.

Durch Anlegen eines hydrostatischen Druckes vergrößert sich in GaN der Bandabstand  $E_{\text{gap}}$  am  $\Gamma$ -Punkt. Der Druckkoeffizient  $\alpha_{\text{gap}} = dE_{\text{gap}}/dp$  wurde experimentell zu

$\alpha_{\text{gap}}$ (10 K, 0...6 GPa)	= 39 meV/GPa	[SHAN ET AL. '95]
$\alpha_{\text{gap}}$ (77 K, 0...1 GPa)	= 42 meV/GPa	[CAMPHAUSEN ET AL. '71]
$\alpha_{\text{gap}}$ (300 K, 5...25 GPa)	= 47 meV/GPa	[PERLIN ET AL. '92B]

bestimmt. Durch Vergleich des mittleren Druckkoeffizienten von 43 meV/GPa mit der Änderung der Bandlücke im  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (Gleichung 5.4) ergibt sich der zum Aluminiumanteil  $x$  äquivalente Druck  $p(x)$  zu

$$p(x) = x \times 65 \text{ GPa} \quad \text{mit} \quad 0 \leq x \leq 1 \quad (\text{Gl. 5.5})$$

Bei einem Aluminiumanteil von  $x < 0,4$  ist  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$   $n$ -leitend, es wird jedoch ab  $x = 0,4$  hochohmig [LEE ET AL. '91], was nach Gleichung 5.5 einem Druck von 26 GPa entspricht.

Tatsächlich wird in GaN ab einem Druck von etwa 20 GPa ein Ausfrieren der freien Ladungsträger beobachtet [PERLIN ET AL. '95, WETZEL ET AL. '97].

Die Gelbe Lumineszenz zeigt eine lineare energetische Verschiebung mit

$$\alpha_{\text{YL}} = (30 \pm 2) \text{ meV/GPa}$$

bis etwa 20 GPa; ab 20 GPa verändert sich die Lage der Gelben Lumineszenz nicht mehr [SUSKI ET AL. '95]. Die Messungen wurden so interpretiert, daß die Gelbe Lumineszenz von einem flachen Donator ausgehen müsse. Es wurde weiter argumentiert, daß das Umladungsniveau eines flachen Effektiv-Masse-Donators beim Anlegen eines Druckes genau mit dem Leitungsband schiebe, während die Verschiebung des Umladungsniveaus

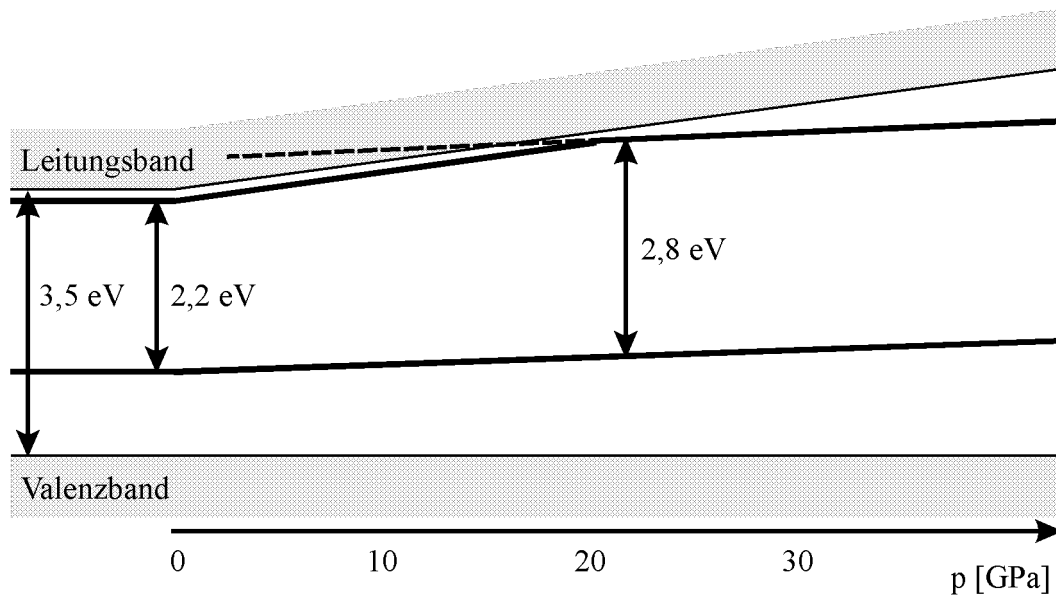


Abbildung 5.8: Veränderung der Rekombinationsniveaus und der Bandlücke am G-Punkt mit dem hydrostatischen Druck. Weitere Erläuterungen im Text.

eines tiefen Defektes sehr klein sei. Daher schiebt die Gelbe Lumineszenz etwa so stark wie die Bandlücke.

Das Ausfrieren der Ladungsträger ab 20 GPa sei auf den Eintritt eines lokalisierten Niveaus des residuären Donators in die Bandlücke zurückzuführen. Dieses Niveau schiebe nicht wesentlich mit dem Druck und bei Eintritt in die Bandlücke werde der Donator lokalisiert. Da die Lage des lokalisierten Niveaus praktisch druckunabhängig sei, verschiebe sich die Lage der Gelben Lumineszenz ab 20 GPa nicht mehr mit dem Druck (Abbildung 5.8).

Bei 27 GPa liegt nach Wetzel et al. [WETZEL ET AL. '96] das Niveau des lokalisierten Zustandes 126 meV unterhalb der Leitungsbandkante; daraus folgt mit den Druckkoeffizienten von 42 meV/GPa [CAMPHAUSEN ET AL. '71], daß das Niveau bei etwa 24 GPa in die Bandlücke eintritt.

Zusammenfassend ist also die Transformation mindestens eines EM-Donators in einen lokalisierten Zustand zwischen 20 GPa und 26 GPa zu erwarten. Die Druckzelle wurde daher so konzipiert, daß hydrostatische Drücke bis 30 GPa erzeugt werden können.

Sowohl  $O_N$  als auch  $Si_{Ga}$  sind in GaN unter Normaldruck flache Donatoren und die  $n$ -Ladungsträgerkonzentration folgt den über SIMS<sup>5</sup> bestimmten Konzentrationen an O und Si [MCCLUSKEY ET AL. '98]. Desweiteren entdeckten McCluskey et al. [MCCLUSKEY ET AL. '98] eine Metastabilität des  $O_N$ -Donators in  $Al_xGa_{1-x}N$ . Das Anwachsen der Bindungsenergie des Donators mit steigendem Al-Anteil  $x$  wurde einem DX-Zentrum, das die Leitungsbandkante bei  $x = 0.27$  unterschreitet, zugeordnet. Für den Si-Donator wurde dieses Verhalten bis zu einer Al-Konzentration von  $x = 0,44$  nicht beobachtet. Raman-Spektroskopie von Wetzel et al. [WETZEL ET AL. '97] an GaN:Si unter Druck zeigen ebenfalls keine DX-Eigenschaften des Si-Donators bis zu einem Druck von  $p = 25$  GPa.

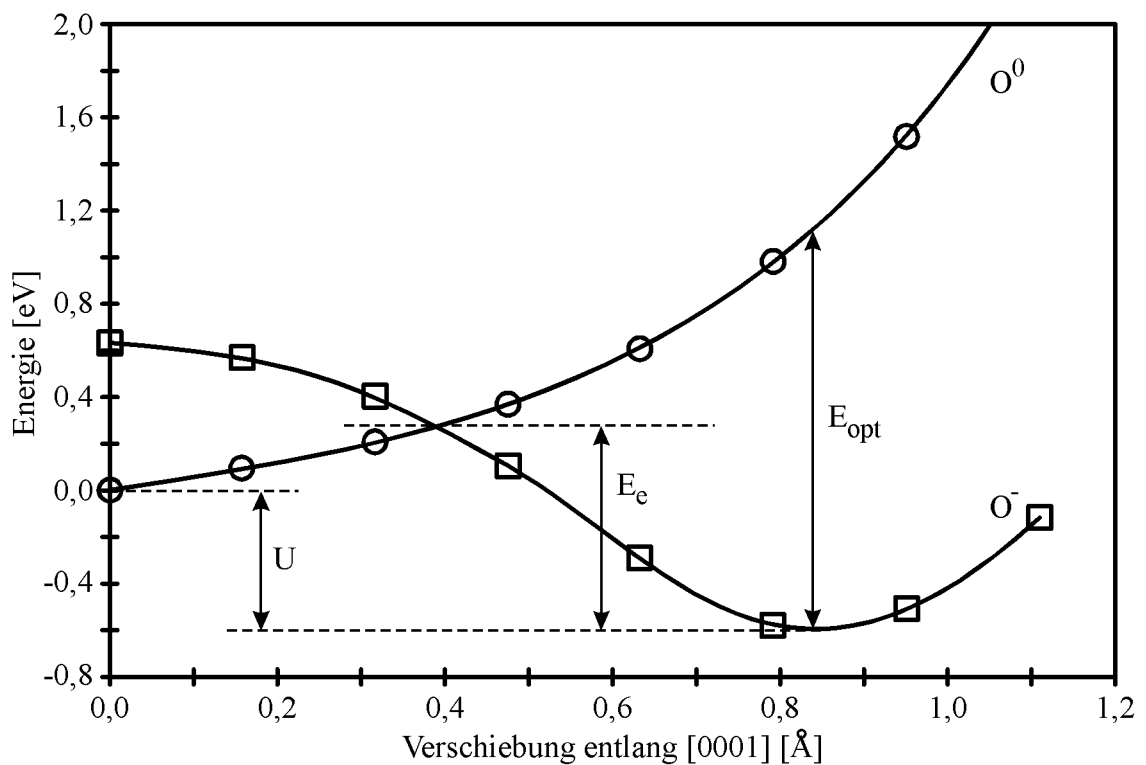


Abbildung 5.9: Konfigurationskoordinaten-Diagramm für Sauerstoff in AlN. Dargestellt ist die Bildungsenergie für den neutralen (Kreise) und einfach negativen (Quadrate) Ladungszustand als Funktion der Verschiebung vom N-Platz in [0001]-Richtung. ( $E_{opt}$ : optische Ionisationsenergie,  $E_e$ : thermische Aktivierungsenergie,  $U$ : Bindungsenergie; nach Van de Walle [VAN DE WALLE '98])

<sup>5</sup>Secondary Ion Mass Spectroscopy

Berechnungen von Van de Walle [VAN DE WALLE '98] bestätigen, daß für  $O_N$  oberhalb von  $p = 18$  GPa beziehungsweise  $x = 0,30$  eine stabile DX-Konfiguration für den Ladungszustand  $O^-$  existiert (Abbildung 5.9) und  $Si_{Ga}$  für kein  $x$  bzw.  $p$  dieses Verhalten zeigt.

Charakteristisch für das DX-Verhalten des tiefen Donators ist der Unterschied zwischen Bindungsenergie  $U$ , thermischer Aktivierungsenergie  $E_e$  und optischer Aktivierungsenergie  $E_{opt}$ . Ein Indiz für das Vorhandensein von DX-Zentren ist das Auftreten einer persistenten Photoleitfähigkeit (PPC) nach Beleuchtung bei tiefen Temperaturen. Das DX-Zentrum geht photoinduziert in einen metastabilen Zustand über, der eine geringere Bindungsenergie als der DX-Zustand besitzt und daher leichter ein Elektron an das Leitungsband abgibt. PPC Eigenschaften wurde von McCluskey et al. [MCCLUSKEY ET AL. '98] in  $Al_xGa_{1-x}N$  für  $x \geq 0,39$  bei Temperaturen unterhalb von 150 K beobachtet.

### 5.7.2 PL-Messungen unter Druck

Abbildung 5.10 zeigt die Veränderung der Gelben Lumineszenz mit dem hydrostatischen Druck bei Raumtemperatur. Um den Drucküberträger, flüssiges Argon, im Probenraum zu halten, beginnt die Meßreihe erst bei einem Druck von 6,5 GPa. Die Spektren sind nach dem in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Verfahren korrigiert und auf eine konstante Anregungsleuchtdichte normiert. Deutlich erkennbar ist die Abnahme der Quanteneffizienz der Gelben Lumineszenz mit steigendem Druck. Intensität und Lage der Lumineszenzbanden wurden durch Anpassung einer Gaußkurve an die Meßwerte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt (Abbildung 5.11).

Das Maximum der Gelben Lumineszenz verschiebt sich mit dem Druck bei Raumtemperatur um

$$\alpha_{YL} = (39 \pm 4) \text{ meV/GPa} \quad (\text{Gl. 5.6})$$

was über dem von Suski et al. [SUSKI ET AL. '95] bestimmten Koeffizienten von

$$\alpha_{YL} = (30 \pm 2) \text{ meV/GPa},$$

aber sehr nahe am Druckkoeffizienten der Bandlücke liegt.

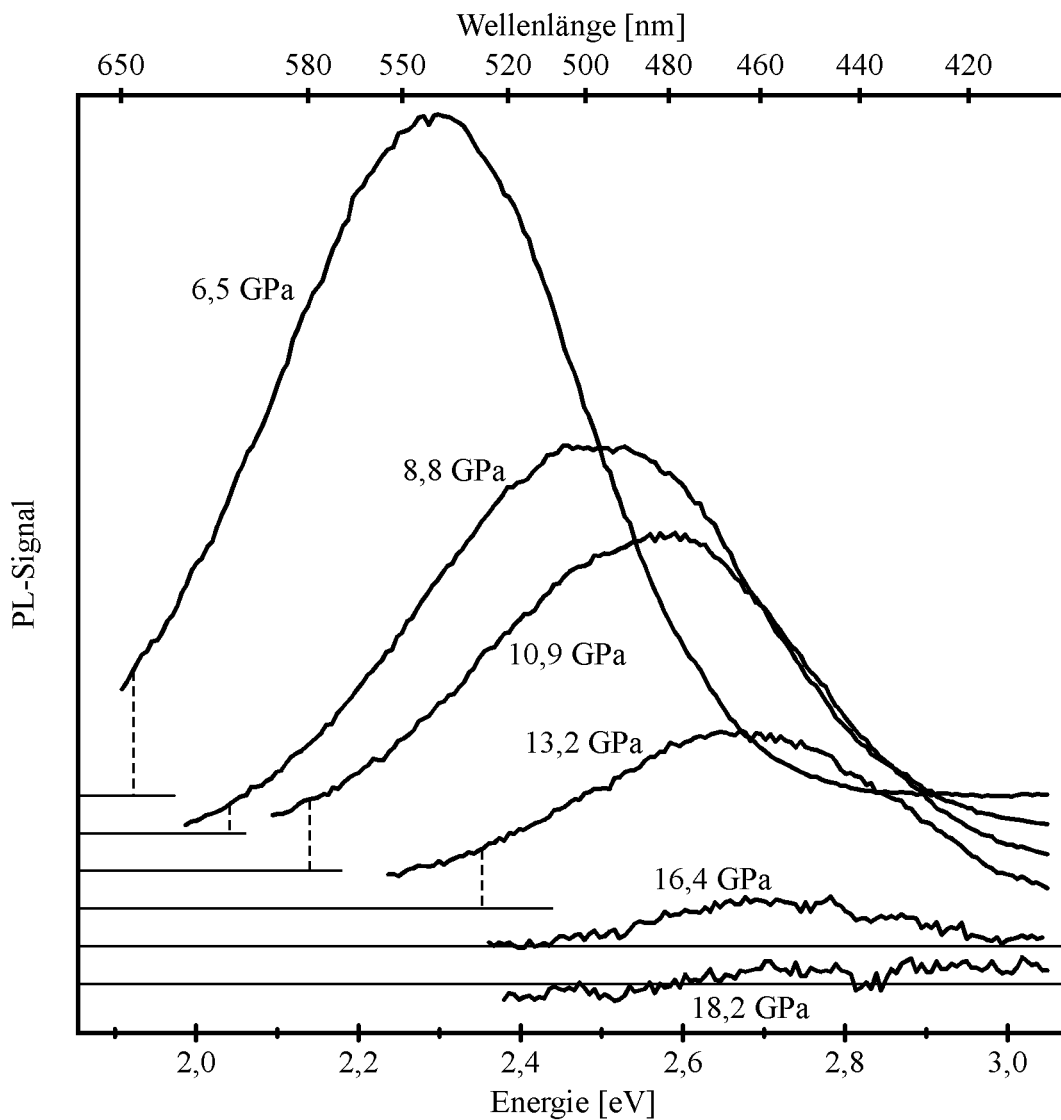


Abbildung 5.10: Gelbe Lumineszenz als Funktion des Druckes bei Raumtemperatur. Die Spektren sind auf eine konstante Anregungsintensität normiert. Weitere Erläuterungen im Text. (Probe G155, Anregung Halogenlampe-UG11/DUG11)

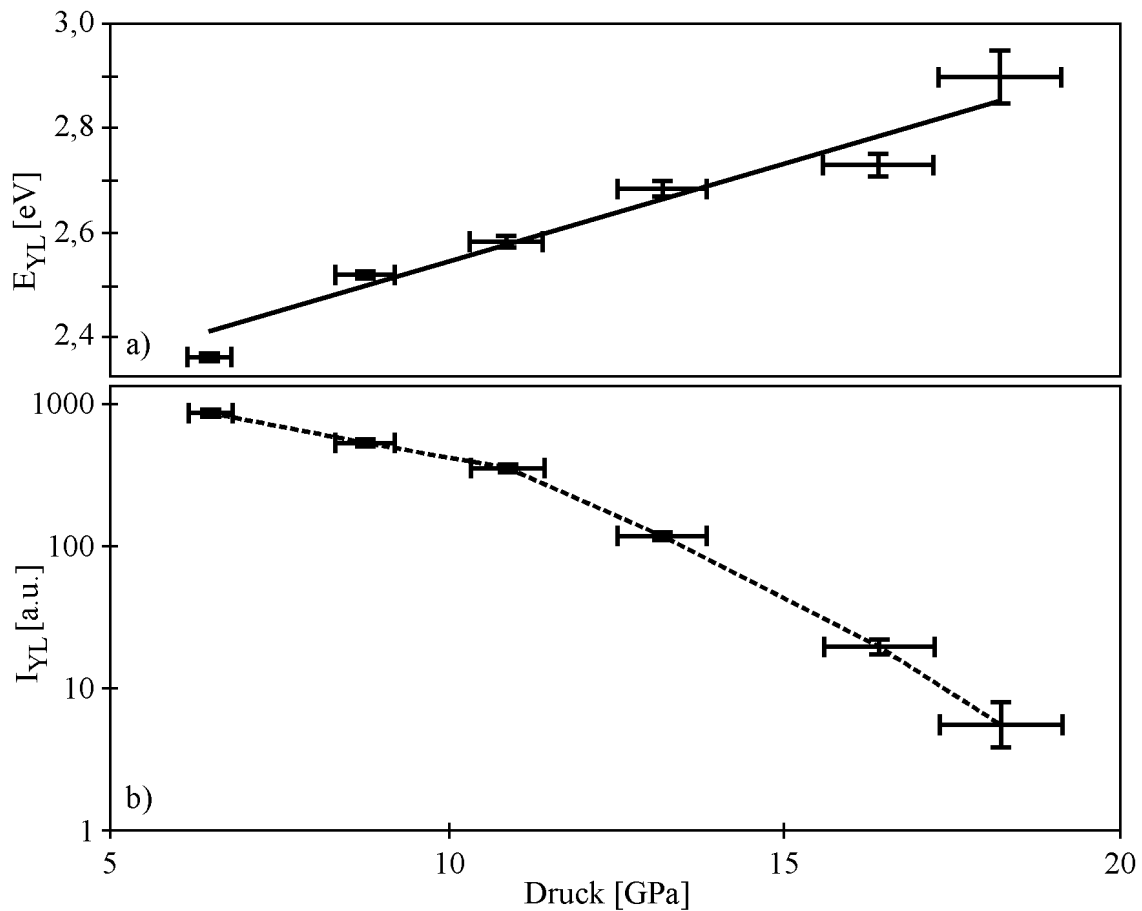


Abbildung 5.11: Position  $E_{YL}$  (a) und Intensität  $I_{YL}$  (b) der Gelben Lumineszenz in Abhängigkeit vom anliegenden Druck, ermittelt aus den Spektren in Abbildung 5.10. Die Ausgleichsgerade in a) hat die Steigung  $(39 \pm 4) \text{ meV/GPa}$ ; die Linie in b) dient zur Führung des Auges. Weitere Erläuterungen im Text.

Die starke Verringerung der Lumineszenzausbeute der Gelben Lumineszenz unter Druck ist ein erster Hinweis auf die Umwandlung der an der Gelben Lumineszenz beteiligten Defekte in DX-artige Zustände, und zwar unerwarteter Weise schon bei Drücken weit unter 20 GPa. Zur weiteren Klärung wurden temperaturabhängige PL-Untersuchungen bei einem Druck von 4,3 GPa und 10,8 GPa durchgeführt. Einige Photolumineszenzspektren sind in Abbildung 5.12 dargestellt.



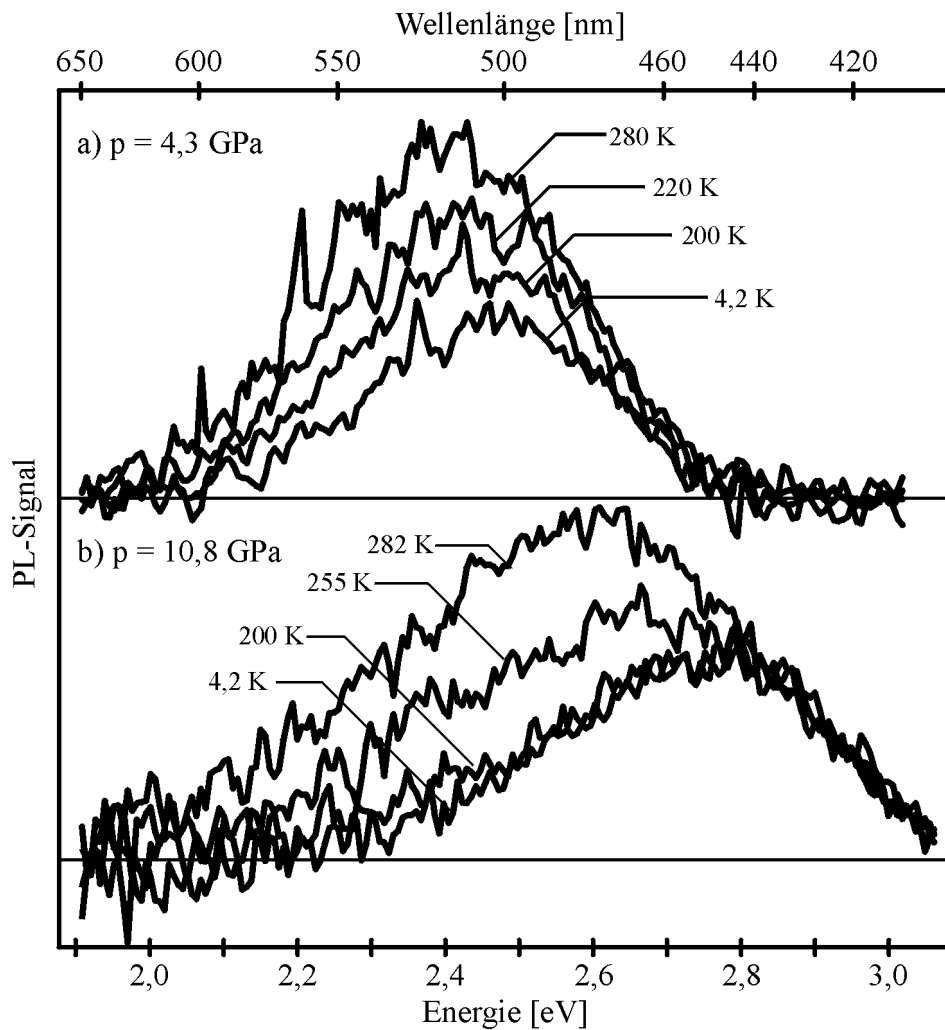


Abbildung 5.12: Änderung der Gelben Lumineszenz mit der Temperatur  $T$  bei  $(4,3 \pm 0,5) \text{ GPa}$  (a) und  $(10,8 \pm 1) \text{ GPa}$  (b). Weitere Erläuterungen im Text. (Probe G155, Anregung Halogenlampe-DUG 11)

Wie schon vorher gezeigt (Abbildung 5.1), steigt bei Normaldruck die Intensität der Gelben Lumineszenz mit sinkender Temperatur. Die PL-Messungen unter Druck zeigen jedoch ein gegenläufiges Verhalten: Die Lumineszenzintensität verringert sich mit sinkender Temperatur und nähert sich asymptotisch einem konstanten Tieftemperatur-spektrum an. Dies um so schneller, je höher der Druck ist.

Die Gelbe Lumineszenz lässt sich als Summe aus einer temperaturabhängigen Lumineszenzbande  $PL_a$  und einer temperaturunabhängigen  $PL_u$  beschreiben:

$$YL = PL_a + PL_u \quad (\text{Gl. 5.7})$$

Da  $PL_u$  aus den PL-Spektren bei tiefen Temperaturen bekannt ist, wurde nach Gleichung 5.7 für alle Temperaturen  $PL_a$  berechnet. Berücksichtigt wurde dabei die

Blauverschiebung von  $PL_u$  beim Abkühlen, verursacht durch den mit sinkender Temperatur zunehmenden Druck in der Zelle (siehe Abschnitt 4.2.3). Anpassung von Gaußkurven an die so erhaltenen Spektren mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate liefert die in den Abbildungen 5.13 und 5.14 dargestellten Lumineszenzintensitäten und Lumineszenzmaxima. Zum Vergleich sind jeweils Messungen bei Normaldruck gezeigt. Die Lumineszenzintensitäten sind jeweils auf die Intensität bei 4,2 K normiert. Unter der gerechtfertigten Annahme (vergleiche Abschnitt 5.2.3), daß beide Lumineszenzbanden bei Normaldruck übereinander liegen und ihr Maximum bei 2,17 eV haben, ergeben sich aus Abbildung 5.14 als Druckkoeffizienten

$$\alpha_{PL,a}(300\text{ K}) = (37 \pm 5) \text{ meV/GPa} \quad (\text{Gl. 5.8a})$$

$$\alpha_{PL,u}(4,2\text{ K}) = (48 \pm 5) \text{ meV/GPa}. \quad (\text{Gl. 5.8b})$$

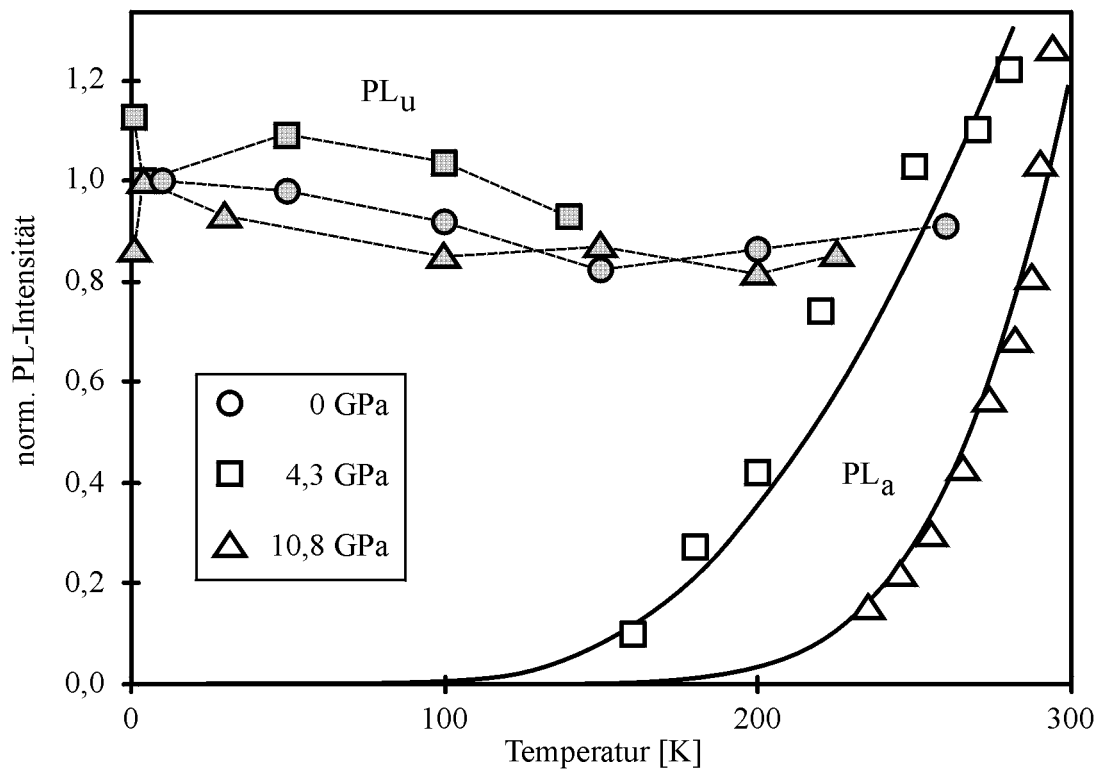


Abbildung 5.13: PL-Intensitäten der beiden Banden  $PL_u$  (geschlossene Symbole) und  $PL_a$  (offene Symbole), aus denen sich die Gelbe Lumineszenz zusammensetzt. Zum Vergleich sind PL-Messungen bei Normaldruck gezeigt. Für jeden Druck sind die Intensitäten auf die Lumineszenzausbeute bei 4,2 K normiert. Für die Bande  $PL_a$  sind jeweils die Funktionen vom Typ  $I_{PL} \sim \exp(-E/kT)$  mit den kleinsten Fehlerquadraten eingezeichnet. Eine Arrhenius-Darstellung zeigt Abbildung 5.15. (Probe G155)

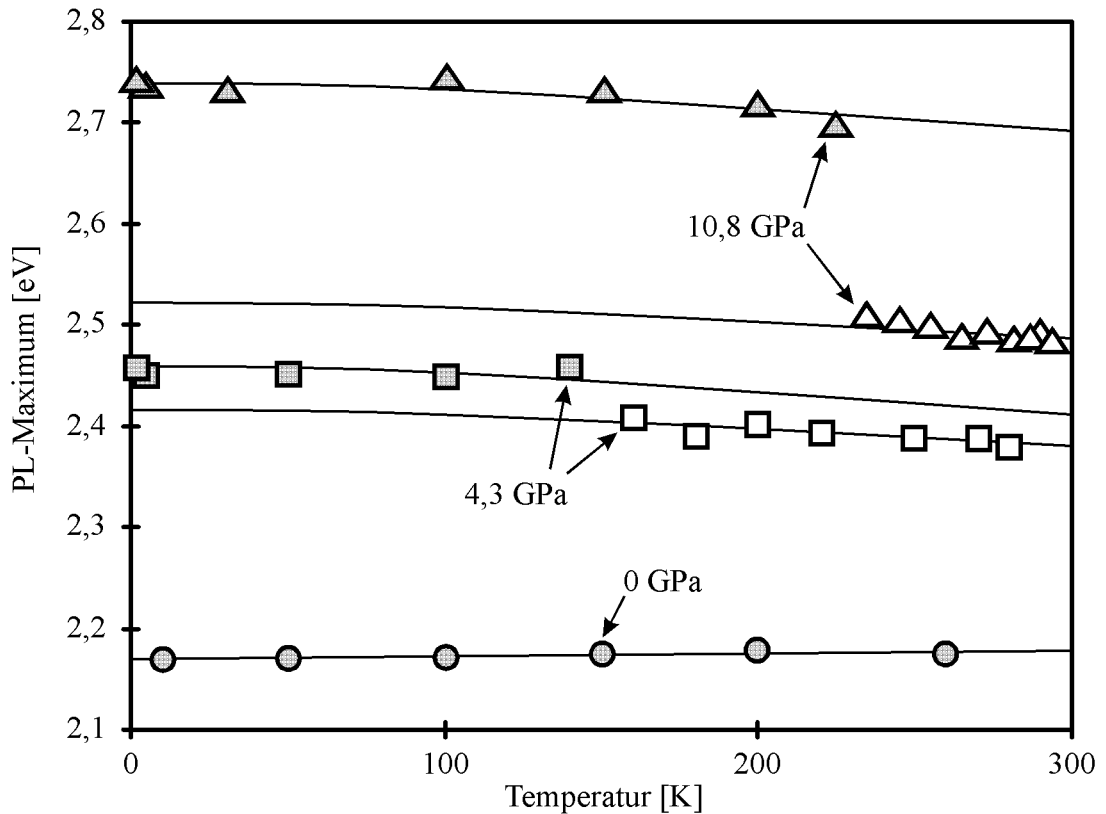


Abbildung 5.14: Lage der PL-Maxima der Lumineszenzbanden bei verschiedenen Drücken. Die eingezeichneten Linien geben den durch die Druckerhöhung beim Abkühlen erwarteten Verlauf wieder. (Probe G155)

Der Vergleich von Gleichung 5.8b mit  $\alpha_{\text{gap}}$  zeigt, daß sich der Niveauabstand der an der Lumineszenz  $\text{PL}_u$  beteiligten Rekombinationszentren genau wie der Bandabstand vergrößert. Die Energie von Lumineszenz  $\text{PL}_a$  steigt signifikant langsamer.

Stellt man die Veränderung der Intensität von  $\text{PL}_a$  mit der Temperatur in einem Arrhenius-Diagramm dar (Abbildung 5.15), so zeigt sich das typische Verhalten eines thermisch aktivierten Prozesses. Eine lineare Regression liefert für die Aktivierungsenergie:

$$E_e (4,3 \text{ GPa}) = (78 \pm 3) \text{ meV} \quad (\text{Gl. 5.9a})$$

$$E_e (10,8 \text{ GPa}) = (190 \pm 5) \text{ meV} \quad (\text{Gl. 5.9b})$$

Bei der Auftragung von  $E_A$  gegen  $p$  liegen die Meßpunkte aus den Gleichungen 5.9a/5.9b auf einer Ursprungsgeraden (Abbildung 5.16) mit der Steigung  $(17 \pm 2) \text{ meV/GPa}$ .

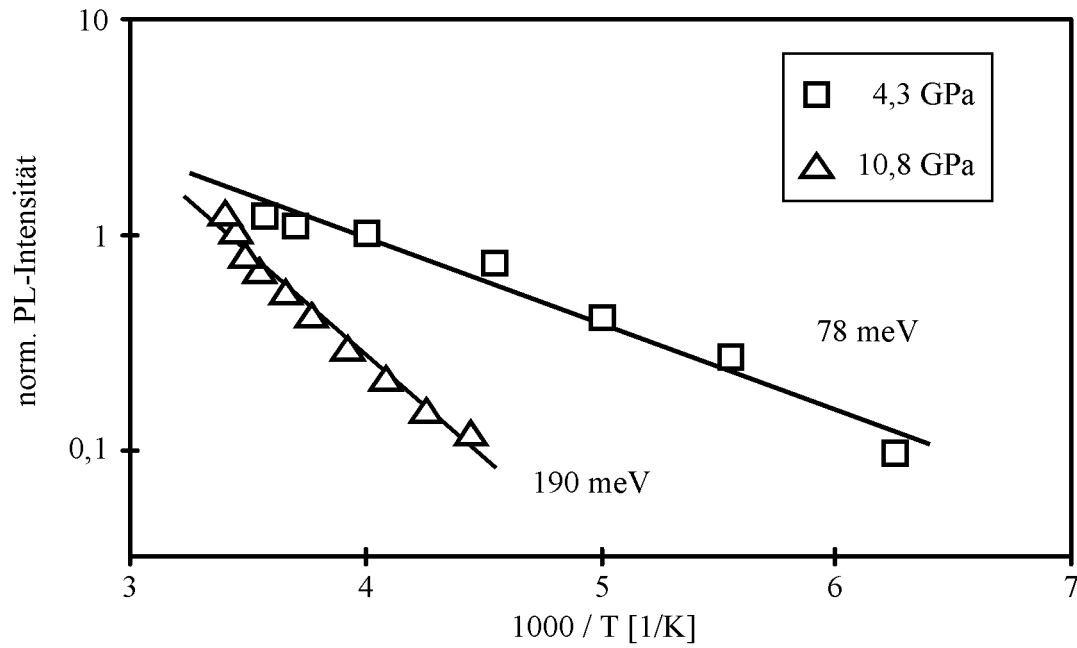


Abbildung 5.15: Arrhenius-Darstellung der Intensität von  $PL_a$ . Die sich aus den Steigungen ergebenden Aktivierungsenergien  $E_e$  sind eingezeichnet.

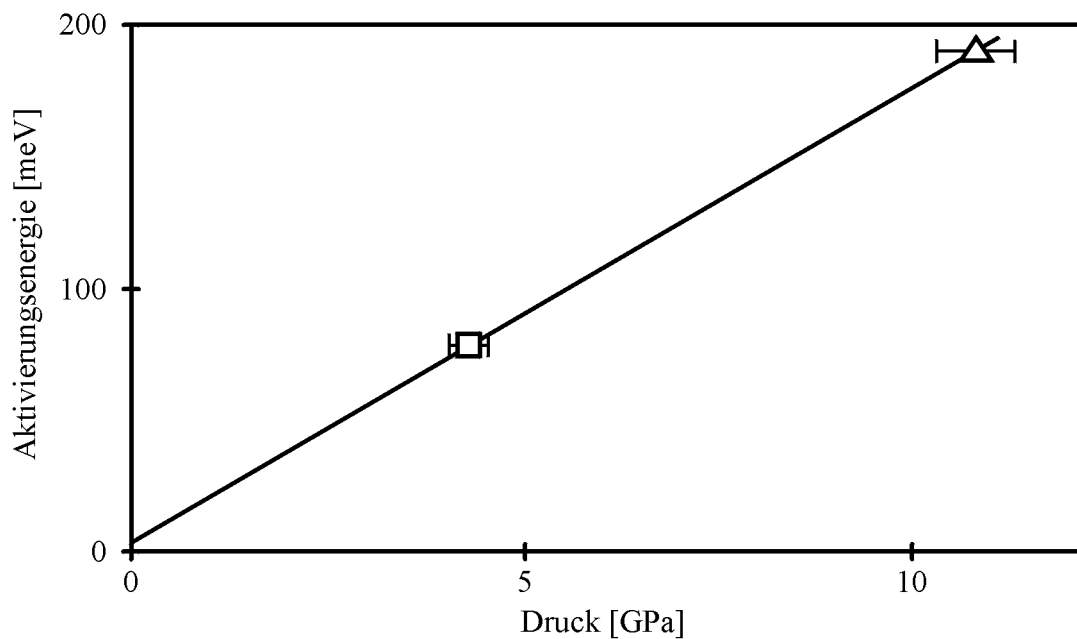


Abbildung 5.16: Änderung der thermischen Aktivierungsenergie des DX-Zentrums mit dem Druck.

### 5.7.3 PL-EPR-Messungen unter Druck

Die PL-EPR-Messungen liefern nur bei Temperaturen unterhalb von 4 K ausreichende Signalstärken. Aus den PL-Messungen unter Druck ergibt sich aber, daß die Lumineszenzbande  $PL_a$  dann nicht mehr sichtbar ist. Folglich liefern die Defekte, die an dieser Rekombination beteiligt sind, keine PL-EPR-Signale. Durch Vergleich mit Messungen bei Normaldruck, bei denen beide Banden zur Gelben Lumineszenz beitragen, kann eine Zuordnung der Resonanzen zu den Banden erfolgen.

Wegen der starken Verringerung der Quanteneffizienz der Gelben Lumineszenz bei steigendem Druck gilt die in Abschnitt 4.2.3 gemachte a-priori-Abschätzung zu den notwendigen Meßzeiten für PL-EPR-Messungen mit der Druckzelle nicht mehr. Die Meßzeiten müssen deutlich nach oben korrigiert werden. Mit vertretbarem Aufwand (Meßzeit  $< 100$  h) durchführbar sind noch Messungen bis zu einem Druck von etwa 10 GPa.

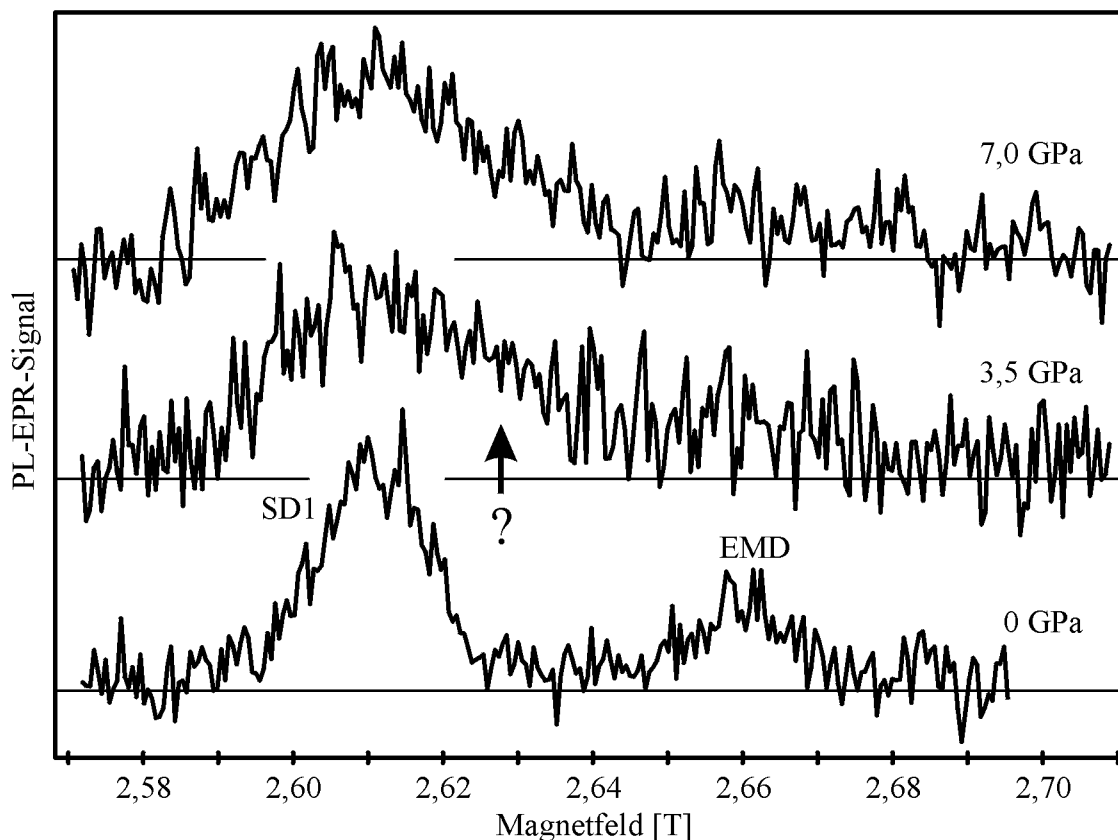


Abbildung 5.17: PL-EPR unter Druck. Die Messungen sind um die Magnetfeldabschwächung durch die Druckzelle korrigiert. (Probe G155, 72 GHz, 1,5 K, Anregung Halogenlampe-DUG 11)

Abbildung 5.17 zeigt PL-EPR-Messungen mit der Druckzelle bei verschiedenen Drücken. Schon beim kleinstmöglichen Druck von 3,5 GPa ist das Signal des EM-Donators nicht mehr zu identifizieren. Ein sehr breites, an der Nachweisgrenze liegendes Signal ist im Bereich von 2,65 bis 2,68 T zu erkennen. Dies kann auf die Resonanz SD2 (vergleiche Abbildung 5.2) zurückzuführen sein. Die Signalstärke der Resonanz SD1 bleibt mit steigendem Druck etwa konstant, die Linie wird jedoch breiter und leicht asymmetrisch. Die Auflösung ist jedoch zu gering, um die asymmetrische Form auf die Überlagerung zweier Resonanzen zurückzuführen. Das Verschwinden der Resonanz EMD folgt dem Verschwinden der Lumineszenzbande  $PL_a$ .

## 5.8 Diskussion der Ergebnisse

Die Gelbe Lumineszenz ist eine Überlagerung mindestens zweier Rekombinationslumineszenzen ( $PL_u$  und  $PL_a$ ) zwischen flachen Donatoren und einem tiefen Akzeptor. Erste Hinweise darauf gaben die Ergebnisse der Doppel-PL-EPR- und orts aufgelösten PL-EPR-Experimente.

Die Störstellen, die am wahrscheinlichsten die an der Gelben Lumineszenz beteiligten flachen Donatoren bilden, sind Silizium und Sauerstoff. Beide können sich in ausreichend hoher Zahl aus den Wänden des Zuchtreaktors (Quarzglas,  $SiO_2$ ) lösen. Nach Neugebauer und Van de Walle [NEUGEBAUER UND VAN DE WALLE '95] sowie Mattila und Nieminen [MATTILA UND NIEMINEN '97] haben  $Si_{Ga}$  und  $O_N$  eine geringe Bildungsenergie und bilden flache Donatoren.

Die Bande  $PL_u$  zeigt unabhängig vom anliegenden Druck keine Intensitätsänderung mit der Temperatur. Das Maximum verschiebt sich mit steigendem Druck zu höheren Energien mit genau der Rate, mit der sich auch die Bandlücke vergrößert. Da der Akzeptor tief ist, bleibt der Abstand des Akzeptorniveaus zum Valenzband praktisch druckunabhängig; daraus ergibt sich, daß das Niveau des beteiligten Donators für alle Drücke der Leitungsbandkante folgt, der Donator also flach bleibt. Nach den Berechnungen von Van de Walle [VAN DE WALLE '98] zeigt Silizium auf Galliumplatz,  $Si_{Ga}$ , dieses Verhalten. Skierbiszewski et al. [SKIERBISZEWSKI ET AL. '99] finden auch für den Si-Donator in  $Al_xGa_{1-x}N$  metastabile Eigenschaften, jedoch erst ab Al-Konzentrationen von  $x = 0,5$ . Dies entspricht nach Gleichung 5.5 einem Druck von 32,5 GPa.

Die Intensität der Bande  $PL_a$  zeigt bei Drücken größer null Arrhenius-Verhalten; die Rekombination muß also thermisch aktiviert werden. Dies ist ein DX-artiges Verhalten und nach Van de Walle [VAN DE WALLE '98] zeigt der neben  $Si_{Ga}$  ebenfalls wahrscheinliche Donator  $O_N$  diese Eigenschaften. Die Aktivierungsenergie entspricht dann

der Energie  $E_e$  (Abbildung 5.9), die zur Umladung von  $O^-$  nach  $O^0$  nötig ist. Das Elektron wird ins Leitungsband abgegeben und  $O^0$  kann dann mit einem neutralen Akzeptor rekombinieren. Die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination des  $O^-$  ist gering: Das DX-Zentrum ist im Kristall entlang  $[0001]$  verschoben. Das DX-Zentrum sitzt daher in einer asymmetrischen Kristallumgebung, der Akzeptor in einer symmetrischen. Auch ist das DX-Zentrum stark lokalisiert, der Überlapp mit der Akzeptorwellenfunktion also gering.

Durch die während der Messung ständige Überbandanregung stehen ausreichend Leitungsbandelektronen zur Verfügung, um das für die Umladung von  $O^0$  nach  $O^-$  nötige zusätzliche Elektron zu liefern.

Die Signalstärke einer PL-EPR-Resonanz ist proportional zur Lumineszenz, in der gemessen wird. Die PL-Messungen zeigen zwei Banden, von denen eine mit steigendem Druck verschwindet; die PL-EPR-Messungen zeigen zwei Resonanzen, von denen ebenfalls eine mit steigendem Druck verschwindet. Die Zuordnung ist also eindeutig: Der Donator EMD ist an der Lumineszenz  $PL_a$  beteiligt und somit Sauerstoff auf Stickstoffplatz  $O_N$  mit DX-Verhalten unter hydrostatischem Druck. Die Identität des Donators SD1 kann nicht eindeutig geklärt werden. Neben Silizium auf Galliumplatz  $Si_{Ga}$  kommen auch noch die intrinsischen Defekte Stickstofflücke  $V_N$  und das interstitielle Gallium  $Ga_i$  in Frage [NEUGEBAUER UND VAN DE WALLE '95]. Vergleicht man jedoch die Bildungsenergien miteinander ( $Si_{Ga}$ : -0,3 eV;  $V_N$ : 3 eV;  $Ga_i$ : 9 eV [bei  $E_{Fermi} = \frac{1}{2} E_{gap}$ ]), so ist der flache Donator SD1 wahrscheinlich Silizium auf Galliumplatz.

# Kapitel 6

## Untersuchungen von dotiertem GaN

### 6.1 Untersuchung von Mg-dotiertem GaN

#### 6.1.1 PL-Untersuchungen

In Mg-dotierten Schichten wird die sogenannte Blaue Lumineszenz beobachtet. In Abbildung 6.1 ist das PL-Spektrum einer thermisch aktivierten, *p*-leitenden Probe (a) und einer nach dem Tempern weiterhin hochohmigen Probe (b) gezeigt.

#### 6.1.2 PL-EPR-Untersuchungen

Die PL-EPR-Untersuchungen wurden im V-Band durchgeführt. Die Proben wurden jeweils mit einer Halogenlampe mit nachfolgendem Monochromator angeregt und die Lumineszenz integral gemessen. Alle detektierten PL-EPR-Resonanzen konnten nicht durch eine Variation des Anregungslichtes beeinflusst werden. Die Positionen und Halbwertsbreiten aller Resonanzen blieben konstant, auch als die Intensität des Anregungslichtes um mehr als eine Größenordnung abgeschwächt wurde. Daher sind Austauschwechselwirkungen, die die Positionen (effektive *g*-Faktoren) und Halbwertsbreiten von PL-EPR-Linien beeinflussen können, ausgeschlossen. In Abbildung 6.2 sind PL-EPR-Spektren der Proben HB2197 und G555a dargestellt. Das Spektrum der getemperten Probe G555b zeigte im Rahmen der Meßgenauigkeit den gleichen Verlauf wie das der ungetemperten Probe G555a.



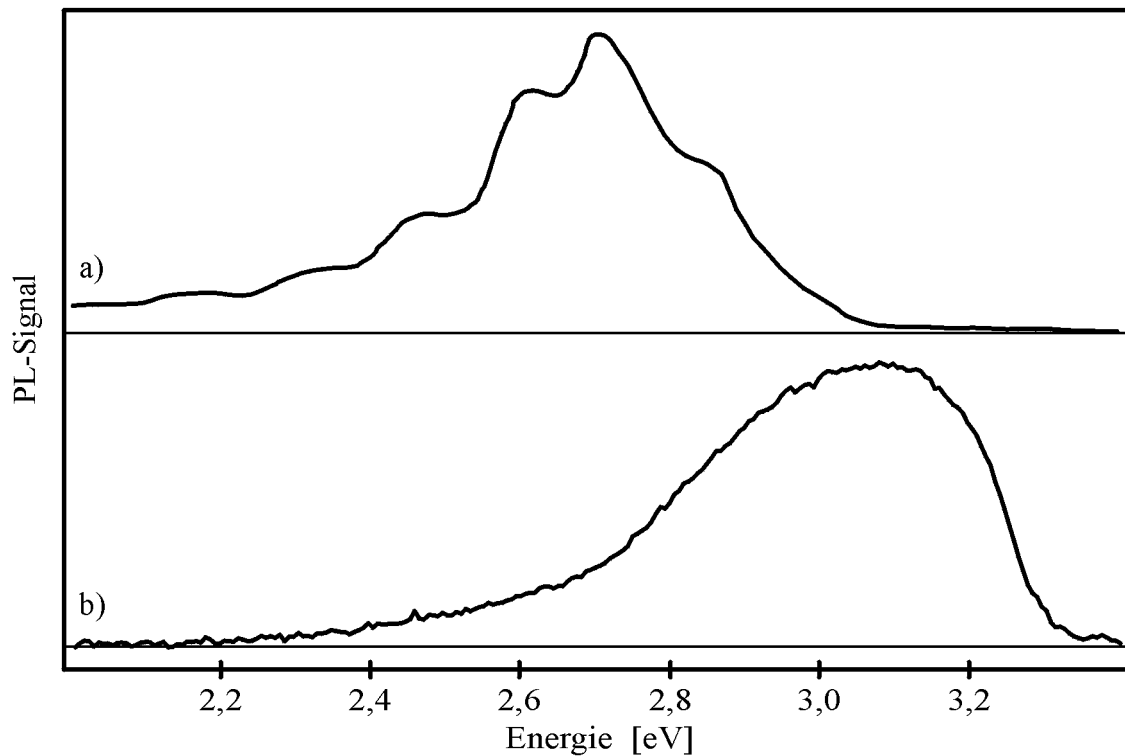


Abbildung 6.1: Photolumineszenz zweier Mg-dotierten MOVPE-GaN-Proben; Anregung mit einem HeCd-Laser (3,82 eV). a) Probe G555a; die Struktur auf der PL-Bande ist nicht auf Interferenzen an der GaN-Schicht zurückzuführen. b) Auch nach dem Tempern hochohmige Probe HB2197.

Beide Spektren in Abbildung 6.2 werden von je einer Resonanz bei  $g_{\parallel} = 1,960 \pm 0,003$  dominiert. Die Halbwertsbreite beträgt etwa 23 mT und die Linienform ist leicht asymmetrisch. Daher ist es möglich, daß sich das Signal aus einer Überlagerung mehrerer Resonanzen zusammensetzt. Die  $g$ -Anisotropie ( $\Delta g = g_{\perp} - g_{\parallel}$ ) dieser Linie ist in den verschiedenen Proben unterschiedlich. In den ungetemperten Proben G555a – G557a ist die  $g$ -Anisotropie sehr klein ( $\Delta g = 0,003$  für G556b, G557b und HB2197;  $\Delta g = 0,008$  für G555b).

Durch Vergleich der  $g$ -Faktoren und Halbwertsbreiten der donatorähnlichen Resonanzen von undotiertem GaN und Mg-dotiertem GaN wird deutlich, daß es sich um verschiedene Donatoren handelt. Die Mg-Dotierung beeinflusst offenbar die Bildung von Donatoren: Möglich ist sowohl das Einschleppen von Verunreinigungen durch die Mg-Quelle, als auch ein Einfluß auf die Donatorbildung durch die Kompensierungsprozesse (siehe Abschnitt 2.3.2). Tempern beeinflusst die Donatorresonanzen ebenfalls. Dies ist insbesondere in der Probe G555 zu beobachten. G555 zeigte zunächst keine, nach dem Tempern eine deutliche Anisotropie des  $g$ -Faktors. Eine Erklärung wäre die Bildung von

Defektkomplexen während des Temperns, gebildet aus den Donatoren und anderen Defekten wie Verunreinigungen, die durch die Dotierung eingebracht werden. Von Nakamura et al. [NAKAMURA UND FASOL '97] wurde die Bildung von Stickstofflücken ( $V_N$ ) während des Temperns als flache Donatoren vorgeschlagen. Da in den getemperten Proben verschiedene Donatoren beobachtbar sind, kann es nicht die Bildung von isolierten Stickstofflücken sein.

Die in allen Mg-dotierten Proben gemessenen Resonanzen mit  $g \geq 2$  sind durch die Mg-Dotierung induziert, da sie in undotierten Proben nicht beobachtet werden. In allen Proben von CRHEA (G555a/b – G557a/b) wurden zwei Mg-induzierte Resonanzen gemessen, mit

$$g_{\parallel} = 2,070 \pm 0,003, g_{\perp} = 2,030 \pm 0,003, \text{FWHM} = (45 \pm 3) \text{ mT}$$

und

$$g_{\parallel} = 2,020 \pm 0,003, g_{\perp} = 2,000 \pm 0,003, \text{FWHM} = (35 \pm 5) \text{ mT}.$$

Die erste Resonanz ( $g_{\parallel} = 2,070$ ) entspricht der von Glaser et al. [GLASER ET AL. '95] und Kunzer et al. [KUNZER ET AL. '97] beobachteten, die einem flachen, aber nicht EM-artigen Akzeptor zugeordnet wurde.

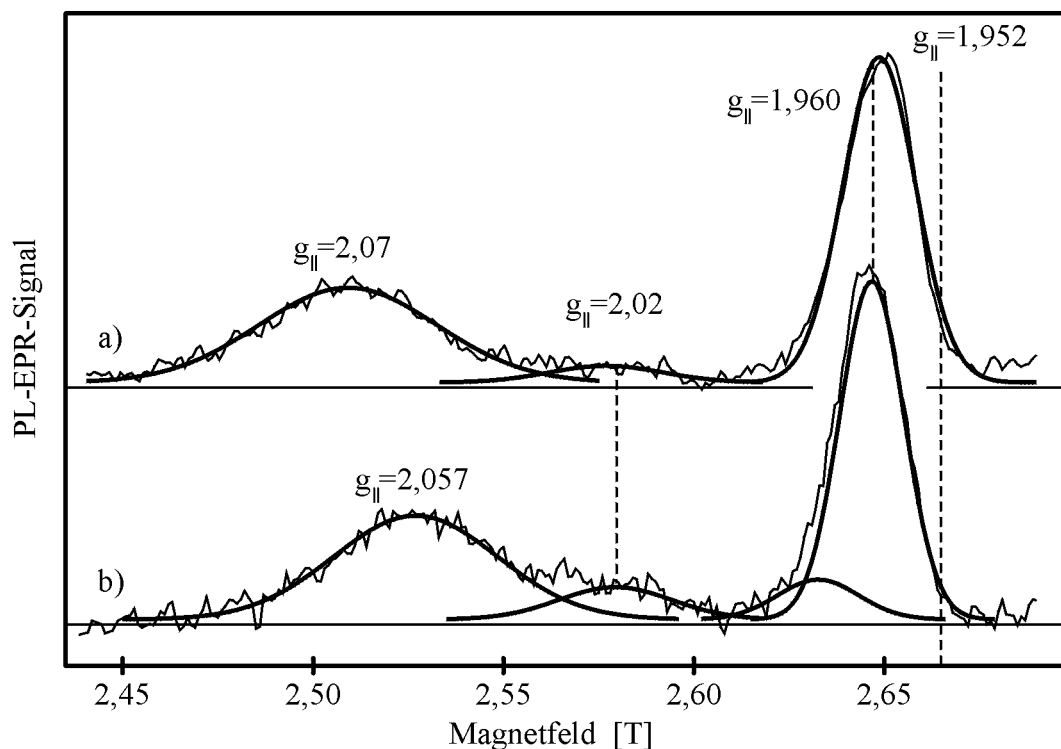


Abbildung 6.2: PL-EPR-Messungen im V-Band an GaN:Mg. a) Probe G555a b) Probe HB2197. Zum Vergleich ist die Lage des EM-Donators in undotierten Proben ( $g=1,952$ ) eingezeichnet. (1,5 K; 72 GHz,  $B \parallel c$ )

Keine der Resonanzen wurde durch den Prozeß des Temperns zur Aktivierung von Mg-Akzeptoren beeinflusst. Daraus kann geschlossen werden, daß diese Mg-induzierten Defekte nicht für die *p*-Leitung verantwortlich sind, die nach der thermischen Aktivierung beobachtet wird.

In der getemperten, aber immer noch hochohmigen Probe HB2197 wurde nicht nur ein anderes PL-Spektrum, sondern auch eine andere Mg-induzierte PL-EPR-Resonanz beobachtet. Die schwächere Mg-induzierte Resonanz mit  $g_{\parallel} = 2,020$  ist im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch mit der in den Proben von CRHEA gemessenen.

Die unterschiedlichen Beobachtungen bei PL- und PL-EPR-Messungen zwischen CRHEA Proben und hochohmiger Probe HB2197 deuten darauf hin, daß sich verschiedene, Mg-induzierte Defektkomplexe bilden können; dies ist abhängig vom Wachstumsprozeß und führt zu unterschiedlichen Niveaus in der Bandlücke.

Nach Glaser et al. [GLASER ET AL. '95] ist die *g*-Anisotropie von flachen Mg-Akzeptoren groß, viel größer als die in den gezeigten Experimenten beobachtete. Daraus folgt, daß es sich bei den mit der PL-EPR gemessenen, Mg-induzierten Defekten nur um tiefe Defekte handelt.

### 6.1.3 PL-ENDOR-Untersuchungen

Abbildung 6.3 zeigt das in der PL-EPR-Resonanz bei  $B = 2,65$  T gemessene PL-ENDOR-Signal der GaN:Mg-Probe G555a (siehe Abbildung 6.2). Versuchsaufbau und –durchführung sind identisch mit den ENDOR-Messungen von undotiertem GaN (Abschnitt 5.6). Die Messungen wurden jedoch wegen des sehr schwachen Signals auf den Frequenzbereich von 25 MHz bis 29 MHz begrenzt, um die Meßzeit in einem vertretbaren Rahmen zu halten ( $\leq 15$  h).

In diesem Frequenzbereich wurde, wie bei den undotierten Proben, ein Spektrum gemessen, das dem von freien  $^{69}\text{Ga}$ -Kernen in einem elektrischen Feldgradienten (EFG) entspricht. Der Quadrupol-Wechselwirkungsparameter  $q$  beträgt:

$$q = (218 \pm 2) \text{ MHz}$$

was einen EFG von

$$V_{zz} = (6,44 \pm 0,05) 10^{20} \text{ V/m}^2$$

ergibt.

Die Diskussion dieses Ergebnisses folgt zusammen mit dem des undotierten GaN nach der Vorstellung der PL-ENDOR-Messungen an GaN:Be in Abschnitt 6.2.3.

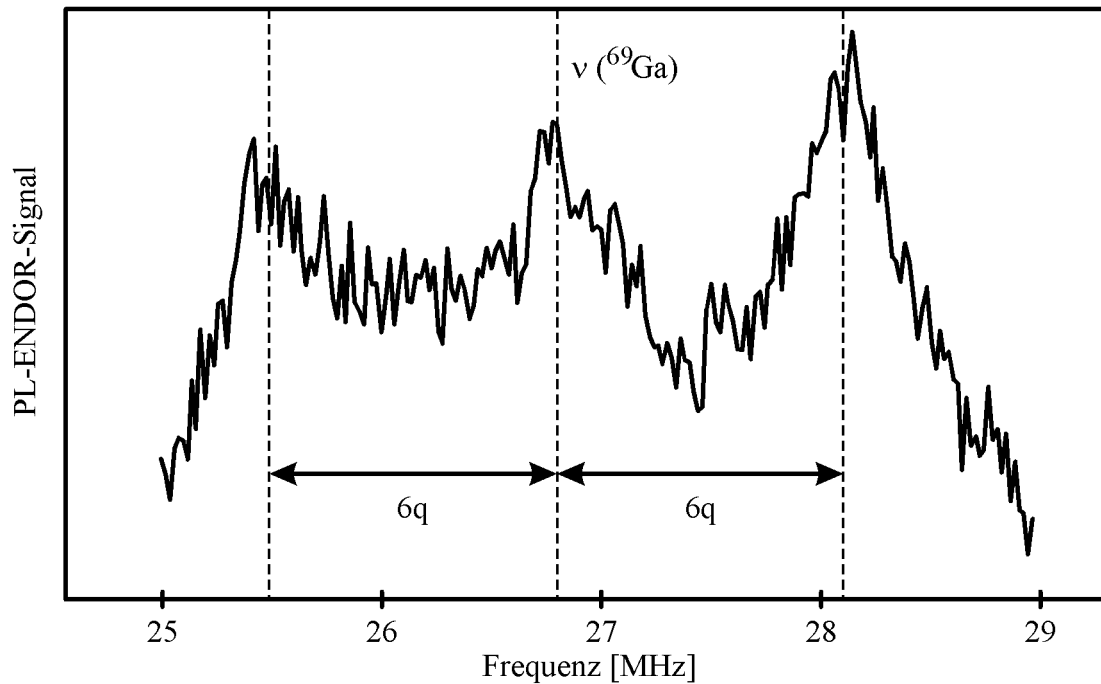


Abbildung 6.3: PL-ENDOR-Messung in der PL-EPR-Resonanz bei  $B = 2,65 \text{ T}$  von GaN:Mg

## 6.2 Untersuchung von Be-dotiertem GaN

Alle untersuchten Be-dotierten Proben wurden mit MBE auf Si-Substrat hergestellt. Das Si-Substrat ist sowohl für das Anregungslicht, als auch für die Lumineszenz der Probe im sichtbaren Spektralbereich undurchsichtig. Daher wurden alle Experimente mit einem Aufsicht- statt dem sonst verwendeten Durchlichtaufbau durchgeführt. Beleuchtungs- und Beobachtungsachse bilden einen Winkel von  $90^\circ$ , was Orientierungen der c-Achse der Probe relativ zum statischen Magnetfeld zwischen  $15^\circ$  und  $75^\circ$  erlaubt<sup>1</sup>.

### 6.2.1 PL-Untersuchungen

Abbildung 6.4 zeigt das PL-Signal der Probe M-168. Das Spektrum wird dominiert von einer tiefen Lumineszenzbande bei 2,32 eV.

<sup>1</sup> Prinzipiell sind auch Winkel außerhalb des Intervalls [ $15^\circ$ ;  $75^\circ$ ] möglich: Die geringe PL-Intensität durch die stark reduzierte Anregungsintensität ( $\alpha < 15^\circ$ ), beziehungsweise stark verringerte effektiv beobachtbare Probenfläche ( $\alpha > 75^\circ$ ) führt aber zu sehr ungünstigen Signal-zu-Rausch-Verhältnissen, die die Meßzeit unververtretbar verlängern würden.

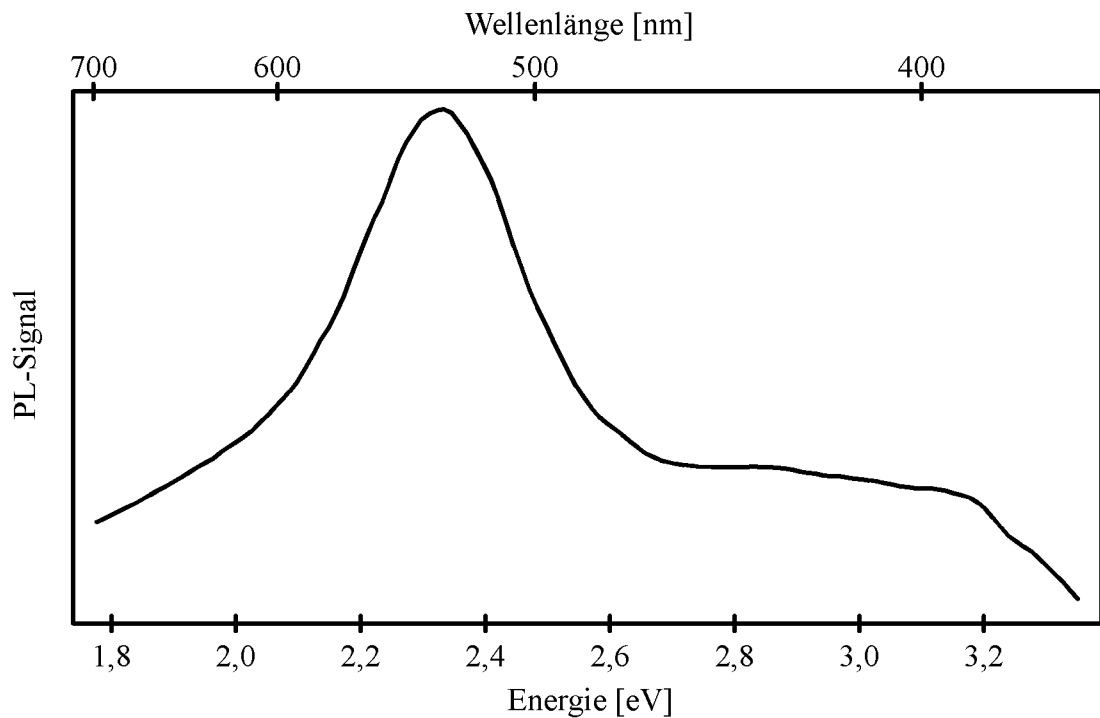


Abbildung 6.4: Photolumineszenz von GaN:Be auf Si(111). (Probe M-168; Anregung mit Ar-Ionen-Laser (355 nm);  $T = 1,5$  K)

### 6.2.2 PL-EPR-Untersuchungen

Das PL-EPR-Spektrum der GaN:Be-Probe M-168, gemessen in der tiefen Lumineszenz (Abbildung 6.4), zeigt Abbildung 6.5. Es konnten drei Resonanzen aufgelöst werden; die EPR-Parameter zeigt Tabelle 6.1.

Nr.	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	FWHM [mT]
1	2,012 $\pm$ 0,003 (isotrop)		20
2	1,956 $\pm$ 0,002	1,957 $\pm$ 0,002	15
3	1,955 $\pm$ 0,002	1,949 $\pm$ 0,002	7

Tabelle 6.1: Parameter der EPR-Resonanzen in der tiefen Lumineszenz von GaN:Be

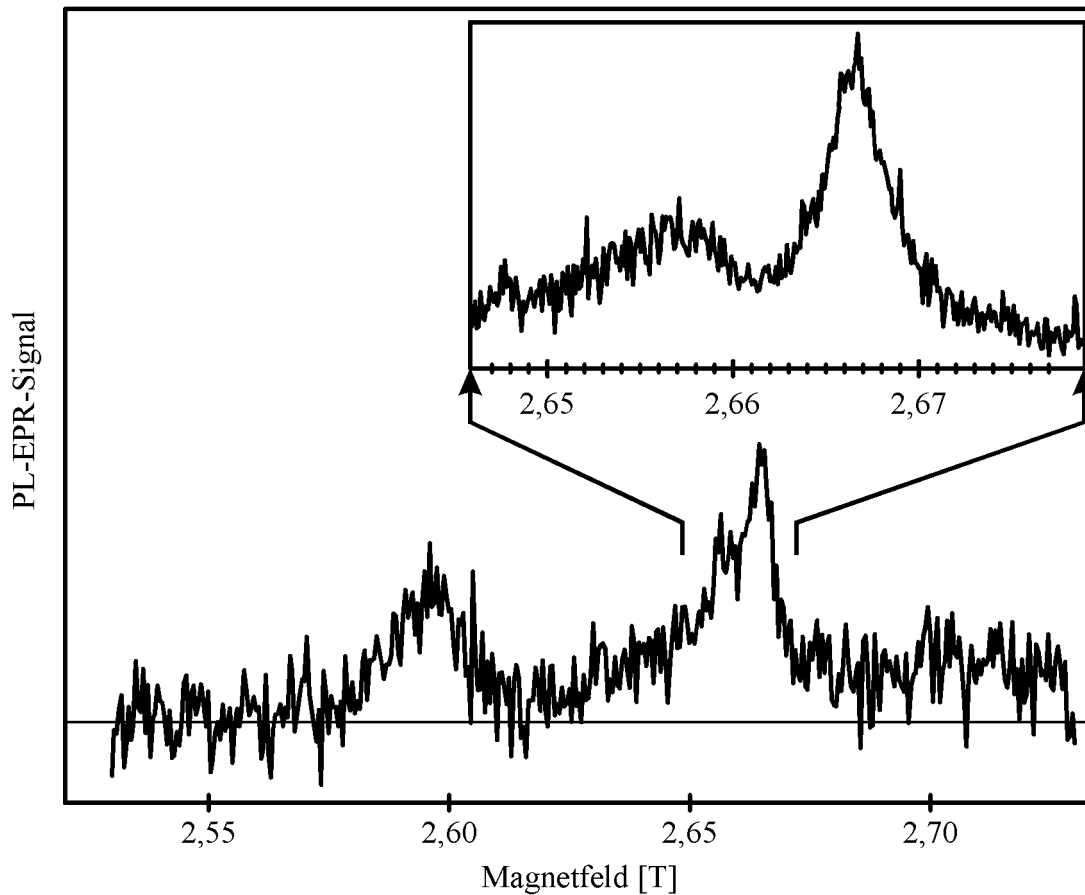


Abbildung 6.5: PL-EPR-Signal in der GaN:Be-Lumineszenz (Probe M168).

Die erste, isotrope Resonanz bei  $g = 2,012$  ist Be-induziert, da sie in undotierten Proben nicht beobachtet wird. Aufgrund des  $g$ -Faktors ist anzunehmen, daß es sich um einen tiefen, akzeptorähnlichen Defekt handelt.

Die beiden Resonanzen mit  $g < 2$  werden flachen Donatoren zugeordnet, da ihre  $g$ -Faktoren nahe an den Werten liegen, die für die residuären Donatoren in MOVPE-gewachsenem GaN gefunden wurden (siehe Abschnitt 5.2). Die GaN:Be-Probe wurde mit MBE hergestellt, ein Verfahren, das sich durch sehr geringe Konzentrationen an Verunreinigungen auszeichnet. Es ist daher auszuschließen, daß sich andere Verunreinigungen als Be (Dotierung) und Si (Substrat) in so hohen Konzentrationen einbauen, daß sie mit PL-EPR detektierbar wären.

Um weitere Strukturinformationen zu erhalten, wurden PL-ENDOR-Messungen durchgeführt.

### 6.2.3 PL-ENDOR-Messungen

Das in den EPR-Resonanzen der Donatoren gemessene PL-ENDOR-Spektrum zeigt nur die freien Kernresonanzen von  $^{69}\text{Ga}$  und  $^{71}\text{Ga}$  mit Quadrupolaufspaltung. Die Kernresonanz des  $^{14}\text{N}$  konnte nicht detektiert werden. In Abbildung 6.6 ist die Resonanz des  $^{69}\text{Ga}$  dargestellt, aus der der Quadrupol-Wechselwirkungsparameter  $q$  bestimmt wurde:

$$q = (225 \pm 8) \text{ kHz}$$

Daraus ergibt sich ein elektrischer Feldgradient in Richtung der c-Achse von

$$V_{zz}(\text{Ga}) = (6.65 \pm 0.2) \times 10^{20} \text{ V/m}^2$$

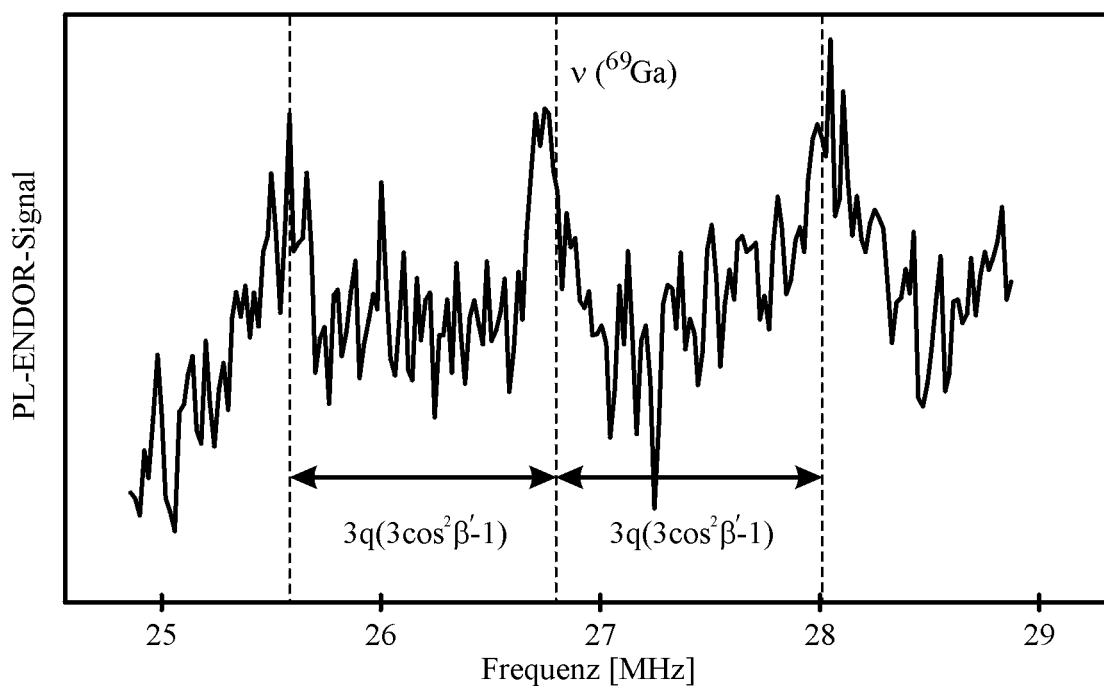


Abbildung 6.6: PL-ENDOR-Messung an GaN:Be auf Si (111) in den PL-EPR-Resonanzen bei  $g = 1,95$ . Aufgrund der Geometrie des optischen Strahlenganges bilden c-Achse der Probe und Magnetfeldrichtung einen Winkel von  $\beta = 17^\circ$ . Die Quadrupolaufspaltung beträgt daher  $3q(3\cos^2\beta'-1)$ .

### 6.3 Diskussion der mit PL-ENDOR gemessenen Quadrupol-Wechselwirkungen

PL-ENDOR-Messungen wurden an nominell undotiertem MOVPE-GaN (G155), Mg-dotiertem MOVPE-GaN (G555) und Be-dotiertem MBE-GaN (M168) durchgeführt. Die PL-ENDOR-Resonanzen bilden Gruppen von je drei Linien. Die Gruppen sind um die freien Kernfrequenzen der Galliumisotope  $^{69}\text{Ga}$  und  $^{71}\text{Ga}$  zentriert. Die Aufspaltung wird durch Quadrupol-Wechselwirkung verursacht. Aus dieser Wechselwirkung, die mit einer Genauigkeit von etwa 1 % aus den Spektren bestimmt werden kann, wurden die elektrischen Feldgradienten (EFG) berechnet (Tabelle 6.2).

Überraschender Weise zeigen alle Proben einen ähnlichen EFG. Die gemessenen Feldgradienten sind dem mit MAS-NMR<sup>2</sup> bestimmten Feldgradienten für den Galliumplatz in GaN-Pulver sehr ähnlich ( $V_{zz,\text{Ga}} = 6,77 \times 10^{20} \text{ V/m}^2$  [HAN ET AL. '88]).

Aus der Tatsache, daß dieselben elektrischen Feldgradienten in allen Proben auch bei verschiedenen Defekten gemessen wurden und daß die Feldgradienten dem in GaN-Pulver gemessenen sehr nahe kommen, kann geschlossen werden, daß die PL-ENDOR-Signale durch entfernte Gitterkerne verursacht werden. Die aus den PL-ENDOR-Spektren ermittelten EFGs sind demnach die durch das hexagonale Gitter verursachten intrinsischen Feldgradienten.

Probe	EPR-Signal	$V_{zz,\text{Ga}} [10^{20} \text{ V/m}^2]$
undotiertes MOVPE-GaN	$g_{\parallel} = 1,952$	$6,47 \pm 0,05$
undotiertes MOVPE-GaN	$g_{\parallel} = 1,989$	$6,43 \pm 0,05$
Mg-dotiertes MOVPE-GaN	$g_{\parallel} = 1,960$	$6,44 \pm 0,05$
Be-dotiertes MBE-GaN	$g_{\parallel} = 1,955$	$6,70 \pm 0,10$

*Tabelle 6.2: EFG am Galliumplatz in verschiedenen Proben. Die Quadrupol-Wechselwirkung wurde aus den PL-ENDOR-Spektren bestimmt, die in verschiedenen EPR-Resonanzen gemessen wurden.*

<sup>2</sup> Magic Angle Spinning – Nuclear Magnetic Resonance



Material	a [ $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ]	$e_{zz, \text{max, GaN}}$
GaN (a-b-Ebene)	5,6	-
Si	2,5	$- 1,4 \times 10^{-3}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a-b-Ebene)	7,5	$+ 1,1 \times 10^{-3}$

Tabelle 6.3: Thermische Expansionskoeffizienten von GaN, Si und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sowie die sich daraus durch den Abkühlprozeß ergebende maximale Dehnung in der GaN-Epitaxieschicht. Zur Berechnung von  $e_{zz, \text{max, GaN}}$  wurde ein völlig relaxiertes Substrat und eine gleichmäßig verspannte GaN-Schicht angenommen.

Dies eröffnet die Möglichkeit, die Spannungen im GaN-Kristall aus den EFGs abzuschätzen. Es ist sehr schwierig, den EFG in einem Kristallgitter aus den durch die Bindungen verursachten Ladungsverteilungen zu bestimmen. Daher wurde der EFG am Galliumplatz in hexagonalem GaN zunächst in einem einfachen Punktladungsmodell berechnet; dabei wurde angenommen, daß nur die ersten Stickstoffnachbarn einen wesentlichen Beitrag zum EFG liefern (Anhang A).

Das Ergebnis für einen völlig spannungsfreien Kristall ist um eine Größenordnung zu klein verglichen mit den EFG-Messungen an GaN-Pulver. Dennoch kann davon ausgegangen werden, daß die relative Änderung des EFG als Funktion der Spannung in erster Näherung gut beschrieben wird. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da eine starke Änderung der Ladungsverteilung im Kristall mit der Spannung nicht zu erwarten ist. Daher wird die relative Änderung des wahren EFG mit der Spannung der im Punktladungsmodell berechneten relativen Änderung ähnlich sein.

Das Punktladungsmodell zeigt, daß für biaxiale Spannungen mit Dehnungen  $|\epsilon_{zz}| < 10^{-2}$  der EFG in sehr guter Näherung proportional zur Dehnung  $\epsilon_{zz}$  ist:

$$\epsilon_{zz} = 0,0016 \left( 1 - \frac{\text{EFG}}{\text{EFG}_0} \right) \quad (\text{Gl. 6.1})$$

Die Gitterkonstante des völlig relaxierten Gitters ist  $c_0$ , die des verspannten Gitters  $c$ . Der elektrische Feldgradient der verspannten Probe ist mit EFG bezeichnet, der der relaxierten mit EFG<sub>0</sub>. Biaxiale Zugspannungen in der a-b-Ebene des Kristalls, wie sie für GaN auf Si-Substrat nach der Epitaxie und Abkühlen auf Raumtemperatur durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten erwartet werden, ergeben positive Dehnungen in c-Richtung ( $\epsilon_{zz} > 0$ ); für Epitaxie auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden Stauchungen in c-

Richtung erwartet ( $\epsilon_{zz} < 0$ ).

Die mit MBE hergestellte GaN:Be-Probe ist im Rahmen der Meßgenauigkeit völlig relaxiert. Die MOVPE-Proben auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind wie erwartet in c-Richtung gestaucht; die negative Dehnung ist aber sehr gering. Nach Gleichung 6.1 ergibt sich:

$$\epsilon_{zz} \approx 1 \times 10^{-4}$$

Zum Vergleich liefert der von Glaser [GLASER ET AL. '98] gemessene EFG in GaN auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach unserem Model eine Stauchung von etwa  $\epsilon_{zz} = 3 \times 10^{-4}$ .

# Kapitel 7

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Neu- und Weiterentwicklungen der Meßmethoden der photolumineszenzdetektierten elektron-paramagnetischen Resonanzspektroskopie (PL-EPR) durchgeführt. Die wichtigsten Entwicklungen sind:

- ◆ Ortsaufgelöste PL-EPR
- ◆ Doppel-PL-EPR
- ◆ PL-EPR unter Druck bis 20 GPa

Seit vielen Jahren wird die in GaN auftretende Gelbe Lumineszenz untersucht und der beteiligte Donator kontrovers diskutiert. Durch Anwendung der neuen Methoden konnte nun gezeigt werden, daß die parasitäre Gelbe Lumineszenz in GaN eine Überlagerung von mindestens zwei verschiedenen Donator-Akzeptor-Rekombinationen ist, an denen mindestens zwei verschiedene, flache Donatoren beteiligt sind. Durch temperaturabhängige PL-Untersuchungen unter hydrostatischem Druck bis 18 GPa und PL-EPR-Untersuchungen bis 7 GPa, die ersten PL-EPR-Messungen unter Druck an Halbleitern überhaupt, konnte durch sein DX-artiges Verhalten Sauerstoff auf Stickstoffplatz als einer der beteiligten flachen Donatoren identifiziert werden.

Der zweite Donator zeigt dieses Verhalten nicht. Durch Vergleich mit Messungen sowie theoretischen Berechnungen anderer Autoren ergibt sich Silizium auf Galliumplatz als wahrscheinlichster Kandidat für den zweiten, flachen Donator.

Die Entwicklung eines resonatorlosen Meßaufbaus im V-Band (72 GHz) verbesserte das Signal-Rausch-Verhältnis bei PL-ENDOR-Messungen (**E**lectron **N**uclear **D**ouble **R**esonance) im Vergleich zum zuvor verwendeten K-Band-Resonator (24 GHz) um mehr als eine Größenordnung, bei gleichzeitiger Verdreifachung der spektralen Auflösung. Trotz dieser gesteigerten Empfindlichkeit konnten über PL-ENDOR keine weiteren Strukturinformationen über die an der Gelben Lumineszenz in GaN beteiligten Störstellen gewonnen werden.

# Anhang A

## EFG als Funktion der Gitterverzerrung

Basierend auf einem einfachen Punktladungsmodell wird der EFG am Ort eines Galliumatoms als Funktion einer biaxialen Dehnung in der a-b-Ebene berechnet.

Ist  $\vec{r}_i$  die Position der i-ten Punktladung  $q_i$ , so gilt für das elektrische Feld  $\vec{E}$  eines Ensembles aus n Punktladungen am Koordinatenursprung:

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n q_i \frac{\vec{r}_i}{|\vec{r}_i|^3}$$

Ein Galliumatom ist von vier Stickstoffatomen umgeben (siehe Abbildung A.1). Drei N-Atome sitzen auf äquivalenten Plätzen (B) und eins auf

einem ausgezeichneten Platz (A) in Richtung der c-Achse ([0001]-Richtung). Aus Symmetriegründen erzeugen die N-Atome auf den B-Plätzen in der Summe ein elektrisches Feld am Ort des zentralen Galliumatoms, daß nur eine c-Komponente besitzt, alle anderen Anteile mitteln sich zu null. Das elektrische Feld des N-Atoms auf Platz A enthält am Zentralkernort ebenfalls nur eine c-Komponente. Die c-Komponente des resultierenden Feldes beträgt:

$$E_c = \frac{\alpha e}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{\left(\frac{3}{8}c\right)^2} - 3 \frac{\cos\varphi}{\left(\frac{1}{8}c\right)^2 + \frac{1}{3}a^2} \right],$$

mit  $\alpha e$  als effektive Ladung eines N-Atoms. Der Winkel  $\varphi$  ergibt sich aus

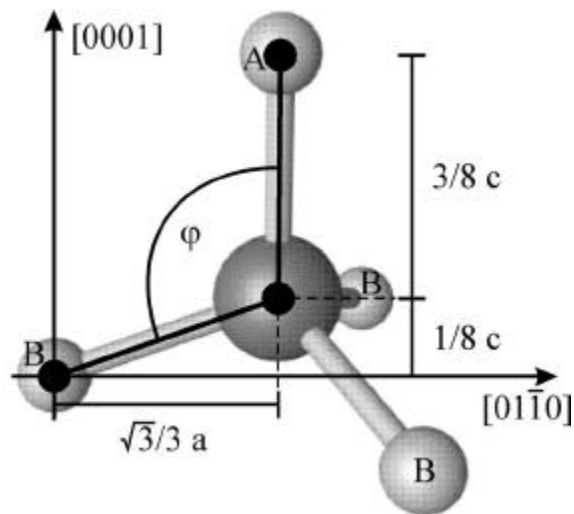


Abbildung A.1: Kern mit nächsten Nachbarn im hexagonalen Gitter

$$\cos \varphi = \frac{\frac{1}{8}c}{\sqrt{\left(\frac{1}{8}c\right)^2 + \frac{1}{3}a^2}}$$

Einsetzen und differenzieren nach  $c$  liefert den elektrischen Feldgradienten

$$\frac{\partial E_c}{\partial c} = \frac{\alpha e}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1024}{27c^3} - \frac{\frac{3}{4}c}{\left(\frac{1}{64}c^2 + \frac{1}{3}a^2\right)^2} \right] \quad (\text{Gl. A.1})$$

Wie erwartet hängt der EFG von den Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  ab. Staucht man den Kristall in  $c$ -Richtung, so kommt es zur Dehnung in  $a$ - und  $b$ -Richtung. Aus den elastischen Konstanten für GaN [EDGAR '94] berechnet sich diese Relaxation zu

$$\frac{\Delta c}{c_0} = -0,60 \frac{\Delta a}{a_0} \quad (\text{Gl. A.2})$$

Mit dieser Beziehung läßt sich nun der EFG in Gleichung A.1 als Funktion der Dehnung in  $c$ -Richtung ausdrücken. Ist die Dehnung in  $c$ -Richtung gegeben durch

$$\epsilon_c = \frac{\Delta c}{c_0},$$

so ergibt sich für den EFG als Funktion der Dehnung  $\epsilon_c$ :

$$\text{EFG}(\epsilon_c) = \frac{\alpha e}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1024}{27c_0(1+\epsilon_c)} - \frac{\frac{3}{4}c_0(1+\epsilon_c)}{\left(\frac{1}{64}(c_0(1+\epsilon_c))^2 + \frac{1}{3}(a_0(1-\frac{1}{0,60}\epsilon_c))^2\right)^2} \right]$$

Die Differenz der Elektronegativitäten von Gallium und Stickstoff beträgt 1,9, was etwa 35 % Ionenbindungscharakter entspricht [JANDER UND BLASIUS '88]. Die Ionizität  $\alpha$  der N-Atome wird daher zu  $3 \times 0,35 = 1,05$  angenommen.

Die Feldverzerrung durch die Ga-Hüllenelektronen wird durch den Sternheimerfaktor  $\gamma_\infty$  berücksichtigt, der für den  $\text{Ga}^{3+}$ -Ladungszustand  $-9,5$  beträgt [STERNHEIMER '66]. Ein äußeres elektrisches Feld, und damit auch der EFG, ist am Kernort um den Faktor

$|1 - \gamma_\infty|$  verändert.

Aus diesen Annahmen ergibt sich für den elektrischen Feldgradienten im unverspannten GaN am Ort eines Galliumkernes:

$$\text{EFG} = 6,8 \times 10^{19} \text{ V/m}^2$$

Den Verlauf des EFG als Funktion der Dehnung in c-Richtung zeigt Abbildung 2.2.

# Anhang B

## Probenliste

In Tabelle B.1 sind alle Proben aufgelistet, zu denen Bezug genommen wird. Alle nominell undotierten Proben zeigen bei Raumtemperatur eine  $n$ -Ladungsträgerkonzentration von  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bis  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Probenbezeichnung	Herkunft <sup>a</sup>	Zuchtmethode	Substrat	nominelle Dotierung	Bemerkung
21b	UoS	MOVPE	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1 μm, GaN-Buffer
30624a	NRL	MOVPE	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1,6 μm
401261	TJHU	MOVPE	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	5 μm, GaN-Buffer
G155	CRHEA	MOVPE	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	3 μm, GaN-Buffer, AlN-Buffer, $n=2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
G345a	CRHEA	MOVPE	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	
G345b	Stück aus G345a, He <sup>++</sup> -bestrahlt (2,3 MeV, $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ )				
G346	CRHEA	MOVPE	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	16 μm, AlN-Buffer
G555a	CRHEA	MOVPE	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg	Mg-Fluß 200cc
G555b	G555a getempert 30 min bei 650 °C				
G556a	CRHEA	MOVPE	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg	Mg-Fluß 250cc
G556b	G556a getempert 30 min bei 650 °C				
G557a	CRHEA	MOVPE	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg	Mg-Fluß 300cc
G557b	G557a getempert 30 min bei 650 °C				
G558a	CRHEA	MOVPE	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg	Mg-Fluß 250cc
G558b	G558a getempert 30 min bei 650 °C				
G860	CRHEA	GaInN-MQW-LED			
HB2197	Uni St.	MOVPE	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg	1 μm, AlN-Buffer, hochohmig
M168	ETSIT	MBE	Si	Be	<1 μm, T <sub>Be</sub> = 850°C, AlN-Buffer

M172	ETSIT	MBE	Si	Be	<1 $\mu\text{m}$ , $T_{\text{Be}} = 830^\circ\text{C}$ , AlN-Buffer
M173	ETSIT	MBE	Si	Be	<1 $\mu\text{m}$ , $T_{\text{Be}} = 870^\circ\text{C}$ , AlN-Buffer
VPE16	CRHEA	HVPE	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	80 $\mu\text{m}$
WS1	WSI		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , abgelöst		250 $\mu\text{m}$ , freistehend
<sup>a</sup> <i>Herkunftsschlüssel:</i> CRHEA: Centre de Recherche sur l'Hétéroépitaxie et ses Applications, Valbonne ETSIT: Escuela Tecnica Superior de Ingenieros de Telecomunicacion, Madrid NRL: Naval Research Laboratory, Washington D.C. Uni St.: 4. Physikalisches Institut, Universität Stuttgart UoS: Department of Physics and Applied Physics, University of Strathclyde TJHU: Applied Physics Laboratory, The Johns Hopkins University WSI: Walter Schottky Institut, Technische Universität München					

*Tabelle B.1: Auflistung aller Proben, zu denen Bezug genommen wird.*



# Literaturverzeichnis

ABRAGAM UND BLEANEY '86

A. Abragam, B. Bleaney, „*Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*“, Dover Publications, Inc., New York (1986)

AKASAKI ET AL. '89

I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **98**, 209 (1989)

AMANO ET AL. '86

H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986)

BARNETT ET AL. '78

J.D. Barnett, S.D. Tyagi, H.M. Nelson, *Rev. Sci. Instrum.* **49**, 348 (1978)

BAUR ET AL. '94

J. Baur, M. Kunzer, U. Kaufmann, J. Schneider, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2211 (1994)

BAUR ET AL. '95A

J. Baur, U. Kaufmann, M. Kunzer, J. Schneider, H. Amano, I. Akasaki, T. Detchprohm, K. Hiramatsu, *Mat. Science Forum* **196-199**, 55 (1995)

BAUR ET AL. '95B

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

BETHE '44

H.A. Bethe, *Phys. Rev.* **66**, 163 (1944)

BOGUSLAWSKI ET AL. '96

P. Boguslawski, E.L. Briggs, J. Bernholc, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 233 (1996)

BRUKER '97

Bruker Almanac 1997

CALLEJA ET AL. '97

E. Calleja, F.J. Sanchez, D. Basak, M.-A. Sanchez-Garcia, E. Munoz, I. Izpura, F. Calle, J.M.G. Tijero, J.L. Sanchez-Rojas, B. Beamont, P. Lorenzini, P. Gibart, *Phys. Ref. B* **55**, 4689 (1997)

CAMP ET AL. '92

P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, J.T. Devreese, *Solid State Commun.* **81**, 23 (1992)

CAMPHAUSEN ET AL. '71

D.L. Camphausen, G.A.N. Conell, W. Paul, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 184 (1971)

CARLOS ET AL. '93

W.E. Carlos, J.A. Freitas, M. Asif Khan, D.T. Olson, J.N. Kuznia, *Phys. Rev. B* **48**, 17878 (1993)

CAVENETT '81

B. C. Cavenett, *Advances in Physics* **30**, 475 (1981)

CHENG ET AL. '96

T.S. Cheng, C.T. Foxon, N.J. Jeffs, O.H. Hughes, B.G. Ren, Y. Xin, P.D. Brown, C.J. Humphreys, A.V. Andranov, D.E. Lacklison, J.W. Orton, M. Halliwell, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **1**, 32 (1996)

CHICHIBU ET AL. '96

S. Chichibu, A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, A. Kuramata, K. Horino, S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3766 (1996)

DETCPROHM ET AL. '92

T. Detchprohm, K. Hiramatsu, K. Itoh, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1454 (1992)

EDGAR '94

J. H. Edgar, *Properties of Group III Nitrides*, EMIS Datareviews Series No. 11, 1994

ELSNER ET AL. '98

J. Elsner, R. Jones, M.I. Heggie, P.K. Sitch, M. Haugh, T. Fraunheim, S. Öberg, P.R. Briddon, *Phys. Rev. B* **58**, 12571 (1998)

GLASER ET AL. '95

E.R. Glaser, T.A. Kennedy, K. Doverspike, L.B. Rowland, D.K. Gaskill, J.A. Freitas jr., M. Asif Khan, D.T. Olson, J.N. Kuznia, D.K. Wickenden, *Phys. Rev. B* **51**, 13326 (1995)

GLASER ET AL. '98

E. R. Glaser, T. A. Kennedy, W. E. Carlos, J. A. Freitas, Jr., A. E. Wickenden, D.D. Koleske, *Phys. Rev. B* **57**, 8957 (1998)

GRZEGORY ET AL. '96

I. Grzegory, M. Bockowski, B. Lucznik, S. Krukowski, M. Wroblewski, S. Porowski, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **1**, 20 (1996)

- HAN ET AL. '88  
O. H. Han, H. Kyung, C. Timken, E. Oldfield, *J. Chem. Phys.* **89**, 6046 (1988)
- HAWKE ET AL '74  
R.S. Hawke, K. Syassen, W.B. Holzapfel, *Rev. Sci. Instrum.* **45**, 1598 (1974)
- HOFMANN '87  
D. M. Hofmann, Dissertation, Paderborn (1987)
- HOFMANN ET AL. '95  
D.M. Hofmann, D. Kovalev, G. Steude, B.K. Meyer, A. Hoffmann, L. Eckey, R. Heitz, T. Detchprohm, H. Amano, I. Akasaki, *Phys. Rev. B* **52**, 16702 (1995)
- JANDER UND BLASIUS '88  
G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag Stuttgart 1988
- KAUFMANN ET AL. '96  
B. Kaufmann, A. Dören, V. Härle, H. Bolay, F. Scholz, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 203 (1996)
- KHAN ET AL. '83  
M.A. Khan, R. Skogman, R. Schulge, M. Gerschenzon, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 492 (1983)
- KUNZER ET AL. '97  
M. Kunzer, J. Baur, U. Kaufmann, J. Schneider, H. Amano und I. Akasaki, *Solid-State Electronics* **41**, 189 (1997)
- LEE ET AL '91  
H.G. Lee, M. Gershenzon, B.L. Goldenberg, *J. Electron. Mater.* **20**, 621 (1991)
- LEI ET AL. '91  
T. Lei, M. Fanciulli, R. J. Molnar, T.J. Moustakas, R.J. Graham, J. Scanlon, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 944 (1991)
- MAIER ET AL. '93  
K. Maier et al., *Mat. Science Forum* **143-147**, 93 (1993)
- MARUSKA UND TIETJEN '69  
H.P. Maruska, J.J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969)
- MATTILA UND NIEMINEN '97  
T. Mattila, R.M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **55**, 9571 (1997)

- MCCLUSKEY ET AL. '98  
M.D. McCluskey, N.M. Johnson, C.G. Van de Walle, D.P. Bour, M. Kneissl,  
*Phys. Rev. Lett.* **80**, 4008 (1998)
- MELNIK ET AL. '97  
Yu.V. Melnik, K.V. Vassilevski, I.P. Nikitina, A.I. Bubanin, V.Yu. Davydov,  
V.A. Ditriev, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **2**, 39 (1997)
- MIZUTA ET AL. '86  
M. Mizuta, S. Fujieda, Y. Matsumoto and T. Kawamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*  
**25**, L945 (1986)
- MONEMAR '74  
B. Monemar, *Phys. Rev. B* **10**, 676 (1974)
- MUNOZ UND KUNC '91  
A. Munoz, K. Kunc, *Phys. Rev. B* **44**, 10372 (1991)
- NAKAMURA ET AL. '92A  
S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1258  
(1992)
- NAKAMURA ET AL. '92B  
S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, N. Iwasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L139  
(1992)
- NAKAMURA UND FASOL '97  
S. Nakamura, G. Fasol, *The blue laser diode*, Springer (1997)
- NEUGEBAUER UND VAN DE WALLE '95  
J. Neugebauer, C.G. Van de Walle, *Solid State Commun.* **93**, 467 (1995)
- NEUGEBAUER UND VAN DE WALLE '96A  
J. Neugebauer, C.G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1829 (1996)
- NEUGEBAUER UND VAN DE WALLE '96B  
J. Neugebauer und C.G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 503 (1996)
- OGINO UND AOKI '80  
T. Ogino, M. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 2395 (1980)
- OKAMURA ET AL. '94  
H. Okamura, S. Yoshida, T. Okahisa, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2997 (1994)
- PAKE UND ESTLE '73  
G.E. Pake, T.L. Estle, *The Physical Principles of Electron Paramagnetic  
Resonance*, Addison-Wesley Publishing Company (1973)

PERLIN ET AL. '92A

P. Perlin, C.J. Carillon, J.P. Itie, A.S. Miguel, I. Grzegory, A. Polian, *Phys. Rev. B* **45**, 23 (1992)

PERLIN ET AL. '92B

P. Perlin, I. Gorczyca, N.E. Christensen, I. Grzegory, H. Teisseyre, T. Suski, *Phys. Rev. B* **45**, 13307 (1992)

PERLIN ET AL. '95

P. Perlin, T. Suski, H. Teisseyre, M. Leszczynski, I. Grzegory, J. Jun, S. Porowski, P. Boguslawski, J. Bernholc, J.C. Chervin, A. Polian, T.D. Moustakas, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 296 (1995)

PONCE ET AL. '96

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

POROWSKI '97

S. Porowski, *Proc. 2<sup>nd</sup> International Conference on Nitride Semiconductors, ICNS 97*, 430

POROWSKI UND GRZEGORY '94

S. Porowski, I. Grzegory, *Properties of Group III Nitrides*, Ed. J. H. Edgar, EMIS Datareviews Series No. 11, 1994

POWELL ET AL. '93

R. C. Powell, N. E. Lee, Y. W. Kim and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* **73**, 189 (1993)

PRESSEL ET AL. '96

K. Pressel, S. Nilsson, C. Wetzel, D. Volm, B.K. Meyer, I. Loa, P. Thurian, R. Heitz, A. Hoffmann, E.N. Mokhov, P.G. Baranov, *Mat. Science and Technol.* **12**, 90 (1996)

REINACHER ET AL. '96

N.M. Reinacher, O. Ambacher, M.S. Brandt, M. Stutzmann, *Proc. 23<sup>rd</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors, ICPS23, Berlin*, **4**, 2869 (1996)

RUTERNA ET AL. '97

P. Ruterna, P. Vermaut, G. Nouet, A. Salvador, H. Morkoc, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **2**, 42 (1997)

SAARINEN ET AL. '97

K. Saarinen, T. Laine, S. Kuisma, J. Nissilä, P. Hautojärvi, L. Dobrzynski, J.M. Baranoswski, K. Pakula, R. Stepniewski, M. Wojdak, A. Wyszomolek, T. Suski, M. Leszczynski, I. Grzegory, S. Porowski, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3030 (1997)

## SAKAI UND PIFER '85

N. Sakai, J.H. Pifer, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 726 (1985)

## SANCHEZ ET AL '98

F.J.S. Sanchez, F. Calle, M.A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Munoz, C.H. Molloy, D.J. Somerford, F.K. Koschnick, K. Michael, J.-M. Spaeth, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **3**, 19 (1998)

## SANDROFF ET AL. '86

C.J. Sandroff, I.Y. Chan, W.M Chung, *J. Chem. Phys.* **84**, 2424 (1986)

## SEIDEL '66

H. Seidel, Habilitationsschrift, Stuttgart (1966)

## SHAN ET AL '95

W. Shan, T.J. Schmidt, R.J. Hauenstein, J.J. Song, B. Goldenberg, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3492 (1995)

## SKIERBISZEWSKI ET AL. '99

C. Skierbiszewski, T. Suski, M. Leszczynski, M. Shin, M. Skowronski, M.D. Bremser, R.F. Davis, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3833 (1999)

## SLICHTER '80

C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980

## SPAETH ET AL. '92

J.M. Spaeth, J.R. Niklas, R.H. Bartram, *Multiple Magnetic Resonance Spectroscopy for Structural Analysis of Point Defects in Solids*, Springer, Heidelberg (1992)

## SPAETH UND KOSCHNICK '91

J.-M. Spaeth, F.K. Koschnick, *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 1 (1991)

## STERNHEIMER '66

Sternheimer, *Phys. Ref.* **146**, 140 (1966)

## STEVENS '52

K.W.H. Stevens, *Proc. Phys. Soc.* **65**, 209 (1952)

## STRITE ET AL. '92

Z. Strite, M. J. Paisley, J. Ruan, J.W. Choyke, R. F. Davis, *J. Mater. Sci. Lett.* **11**, 261 (1992)

## STRITE UND MORKOÇ '92

S. Strite, H. Morkoç, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1237 (1992)

---

SUSKI ET AL. '95

T. Suski, P. Perlin, H. Teisseyre, M. Leszczynski, I. Grzegory, J. Jun, M. Bockowski, S. Porowski, T.D. Moustakas, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2188 (1995)

THOMAS ET AL. '65

D.G. Thomas, J.J. Hopfield, W.M. Augustyniak, *Phys. Rev.* **140**, A202 (1965)

VAN DE WALLE '98

C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **57**, R2033 (1998)

VAN VECHTEN ET AL. '92

J.A. van Vechten, J.D. Zook, R.D. Hornig, B. Goldenberg, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 3662 (1992)

WEIR ET AL '65

C. Weir, S. Block, G.Piermarini, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **69c**, 275 (1965)

WETZEL ET AL. '96

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

WETZEL ET AL. '97

C. Wetzel, T. Suski, J.W. Ager III, E.R. Weber, E.E. Haller, S. Fischer, B.K. Meyer, R.J. Molnar, P. Perlin, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3923 (1997)

YOSHIDA ET AL. '82

S. Yoshida, S. Misawa, S. Gonda, *J. Appl. Phys.* **53**, 6844 (1982)

ZHANG UND KUECH '98

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

ZHELEVA ET AL. '98

T. Zheleva, O.-H. Nam, J.D. Griffin, M.D. Bremser, R.F. Davis, *MRS Symp. Proc.* **482**, 393 (1998)

# Dank

Ich möchte an dieser Stelle diejenigen nicht unerwähnt lassen, die zum Gelingen dieser Arbeit wesentlich beigetragen haben.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Spaeth und Herrn Priv.-Doz. Dr. Koschnick für Ihr Vertrauen und die mir zugestandenen großen Freiräume, in denen ein kreatives, wissenschaftlich fruchtbares Arbeiten möglich war, sowie für die zahlreichen Diskussionen scheinbar widersprüchlicher Resultate, die letztendlich doch zu einem tieferen Einblick geführt haben.

Ganz entscheidend zum Erfolg beigetragen hat die unkomplizierte und unbürokratische Unterstützung von Herrn Prof. Dr. Holzapfel und die ausdauernde, von stetem Optimismus begleitete Hilfe von Herrn Dr. Tröster bei allen Fragen und Problemen der Hochdrucktechnik.

Vielen Dank an Herrn Prof. Dr. Overhof für die Unterstützung bei der Diskussion der zentralen Ergebnisse und für die Beiträge zum Gruppenseminars, die nicht nur zu einem besseren Verständnis beitrugen, sondern auch emotional geführte Debatten oft auf eine sachliche Basis zurückführten.