

Positronen in der Materialforschung

R. Krause-Rehberg

Universität Halle

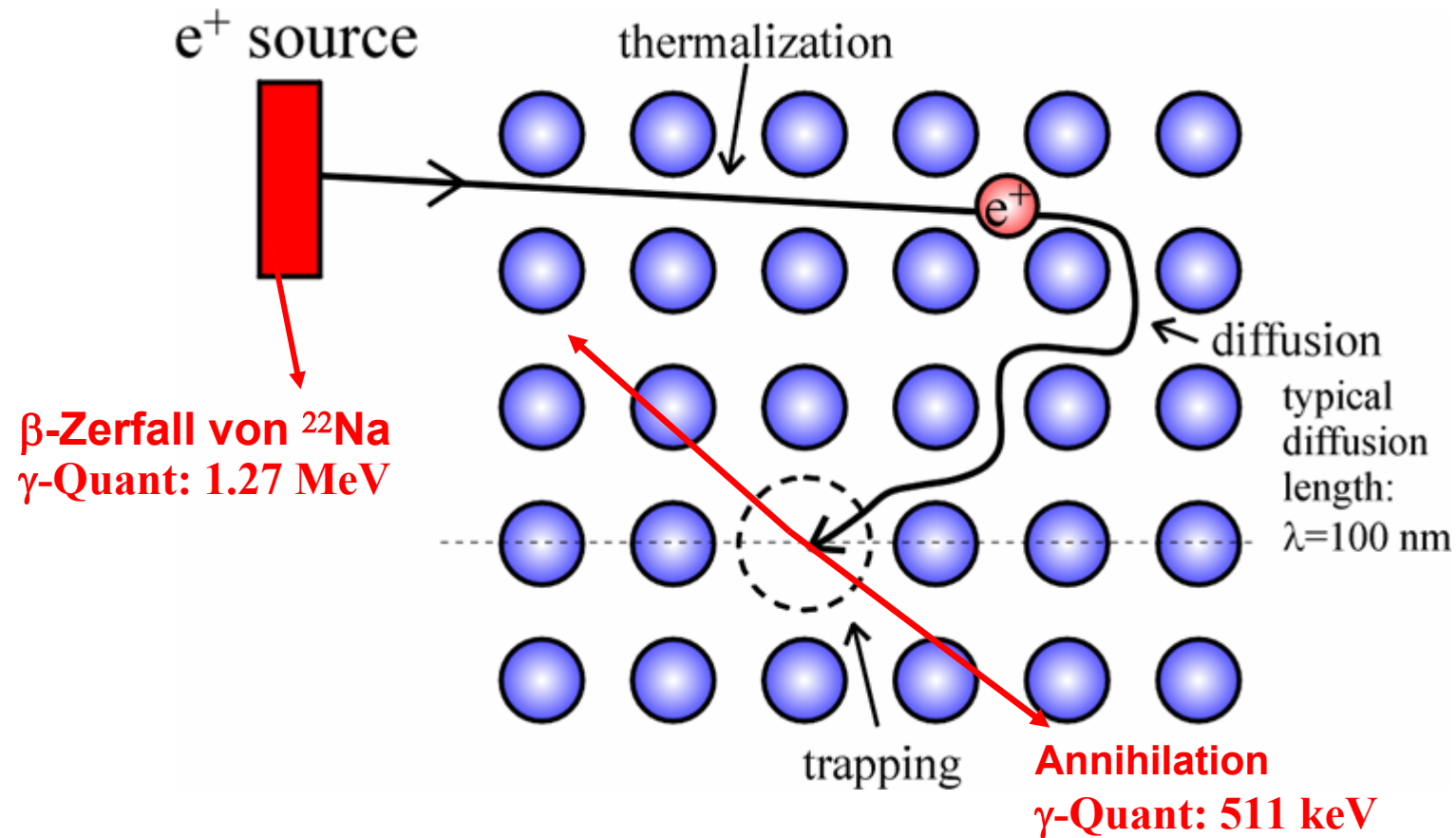


Leipzig, 20. Mai 2003

- Nachweis von Kristalldefekten mit Positronen
- materialwissenschaftliche Forschung mit Positronen
 - zerstörungsfreie Prüfung von Stahl
 - aushärtbare Al-Legierungen
 - elektronenbestrahltes Ge
 - Defekte in GaAs
 - $R_p/2$ -Effekt in Si
- Zusammenfassung und Ausblick

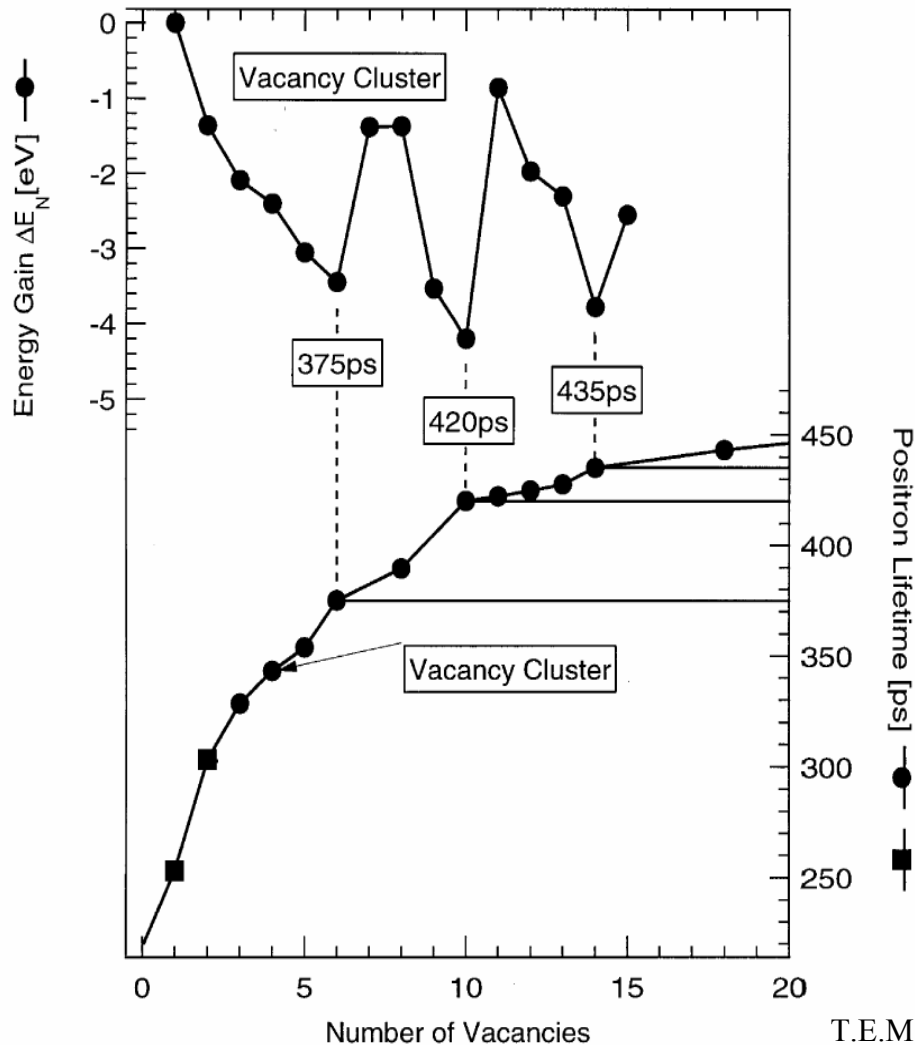


Defektnachweis mit Positronen



- Positronen-Wellenfunktion wird im Defekt lokalisiert (z.B. Leerstellen)
- Annihilationsparameter ändern sich, wenn Positron im Defekt zerstrahlt
- Defekte können nachgewiesen werden (Identifizierung und Quantifizierung)

Theoretische Berechnung der Lebensdauer für Leerstellen-Agglomerate in Si

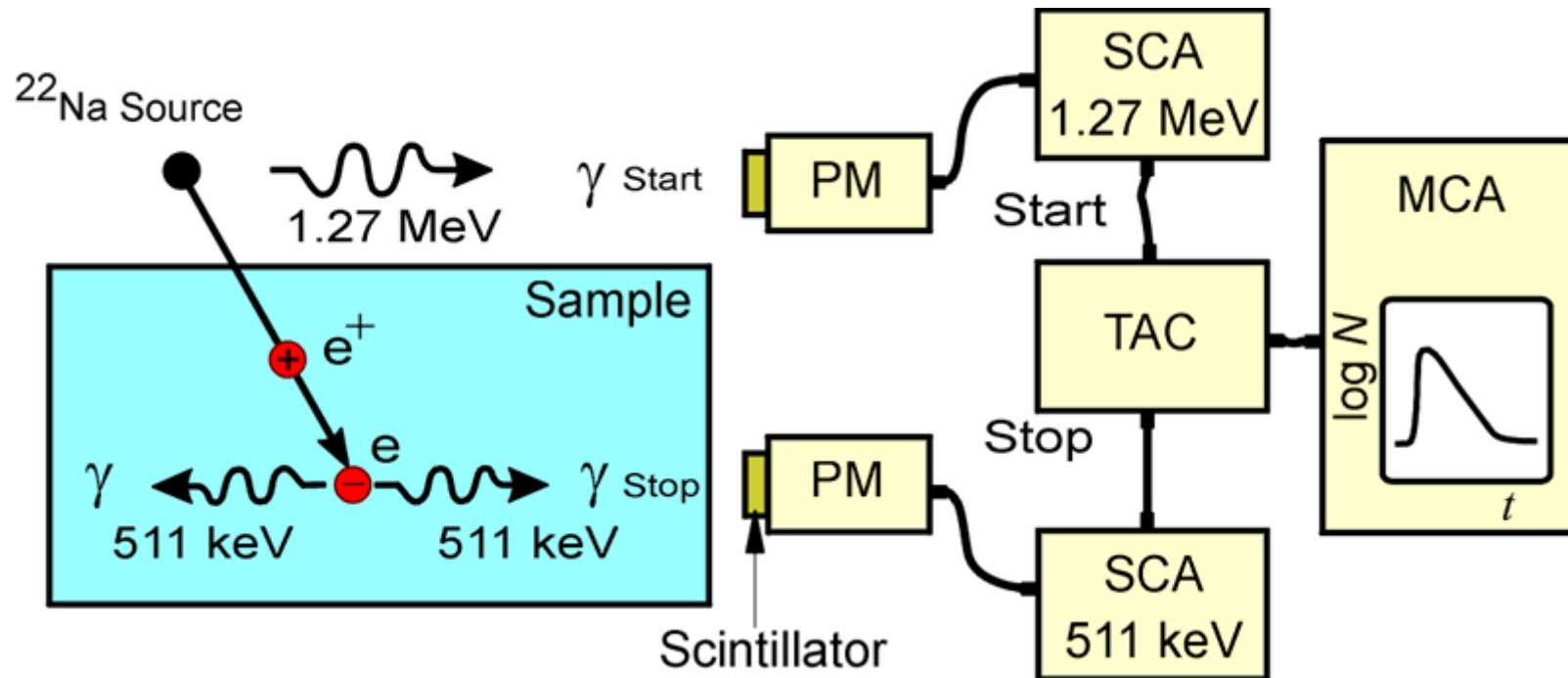


T.E.M. Staab et al., Physica B 273-274 (1999) 501

- es existieren bestimmte Leerstellen-Konfigurationen mit besonders hohem Energiegewinn
- „Magic Numbers“: 6, 10 und 14
- Positronenlebensdauer steigt mit Cluster-Größe
- ab ca. $n = 10$ Sättigungseffekt, d.h. exakte Größe dann nicht mehr zu ermitteln



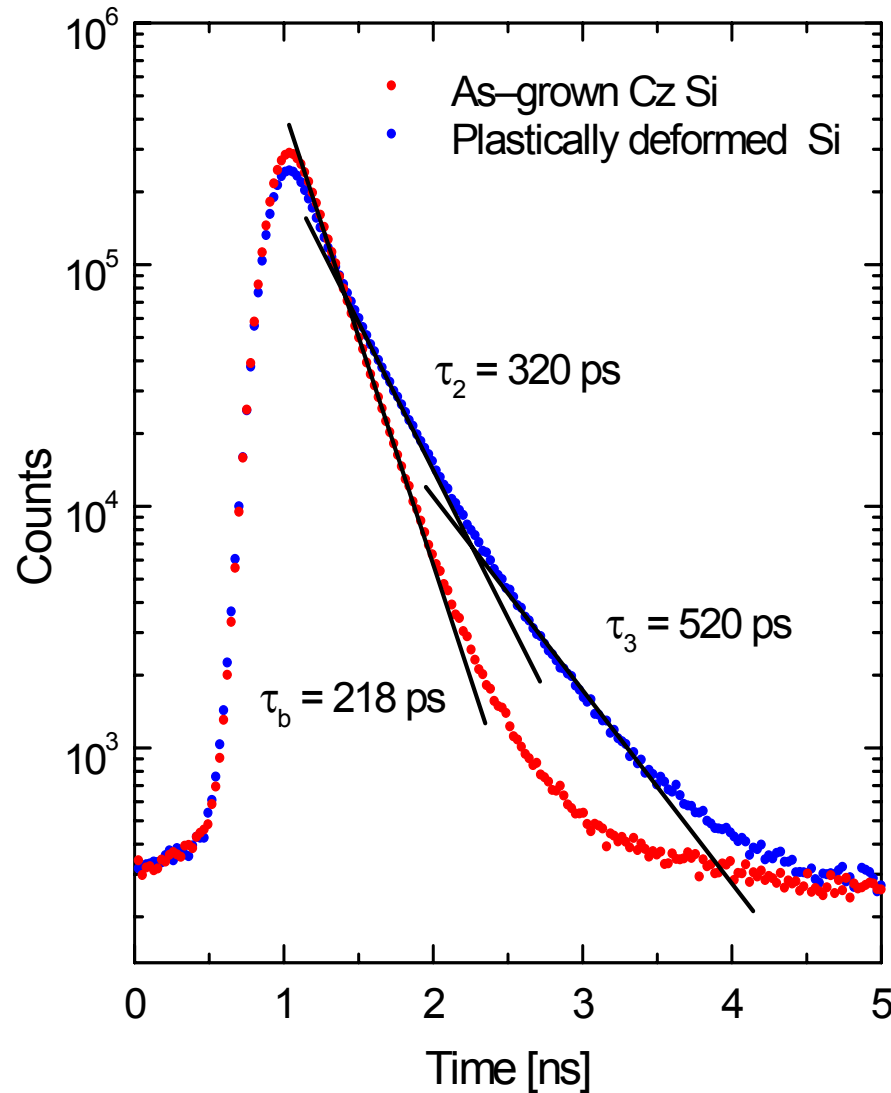
Die Messung der Positronenlebensdauer



Positronenlebensdauer: Zeitdifferenz zwischen 1.27 MeV γ -Quant (β^+ -Zerfall) und einem 0.511 MeV γ -Quant (Annihilation)

PM=Sekundärelektronenvervielfacher; SCA=Einkanalanalysator (Constant-Fraction Typ)
TAC=Zeit-Impulshöhen-Konverter; MCA= Vielkanalanalysator

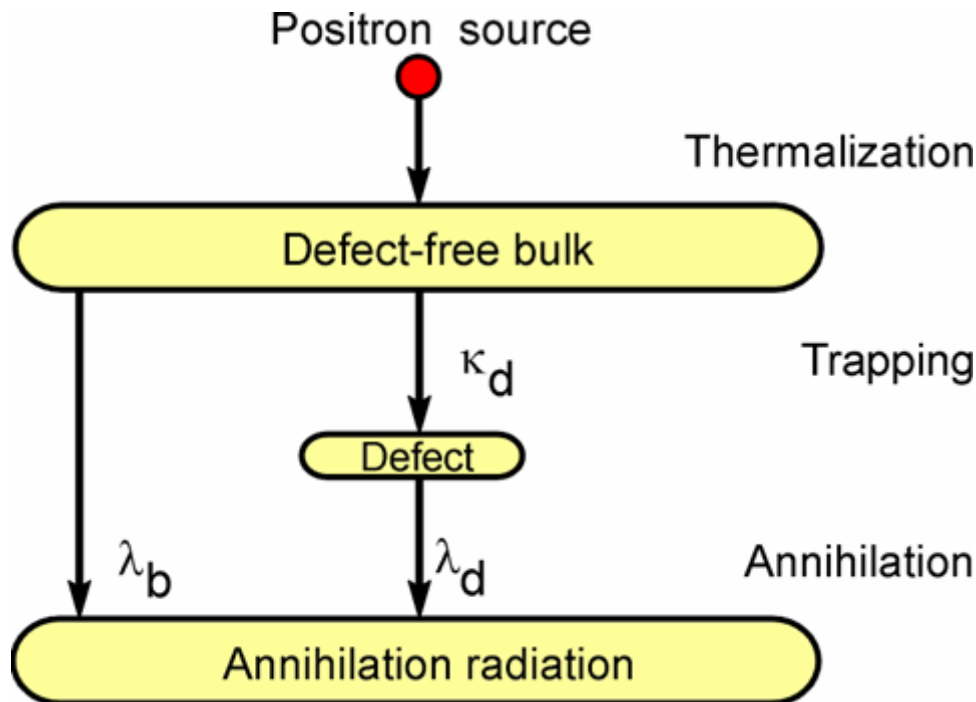
Positronenlebensdauer-Spektren



- Lebensdauerspektren bestehen aus exponentiellen Zerfallstermen
- Einfang von Positronen in Defekte mit offenem Volumen führt zu langen Komponenten im Spektrum
- Spektralanalyse wird mittels nichtlinearer Anpassroutinen durchgeführt
- Ergebnis: Lebensdauern τ_i und Intensitäten I_i

$$N(t) = \sum_{i=1}^{k+1} \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

Positroneneinfang durch einen Defekttyp



$$\frac{dn_b(t)}{dt} = -(\lambda_b + \kappa_d)n_b(t)$$

$$\frac{dn_d(t)}{dt} = -\lambda_d n_d(t) + \kappa_d n_b(t)$$

Lösung ist das Zerfallsspektrum der Positronen:

$$D(t) = I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$$

Abkürzungen:

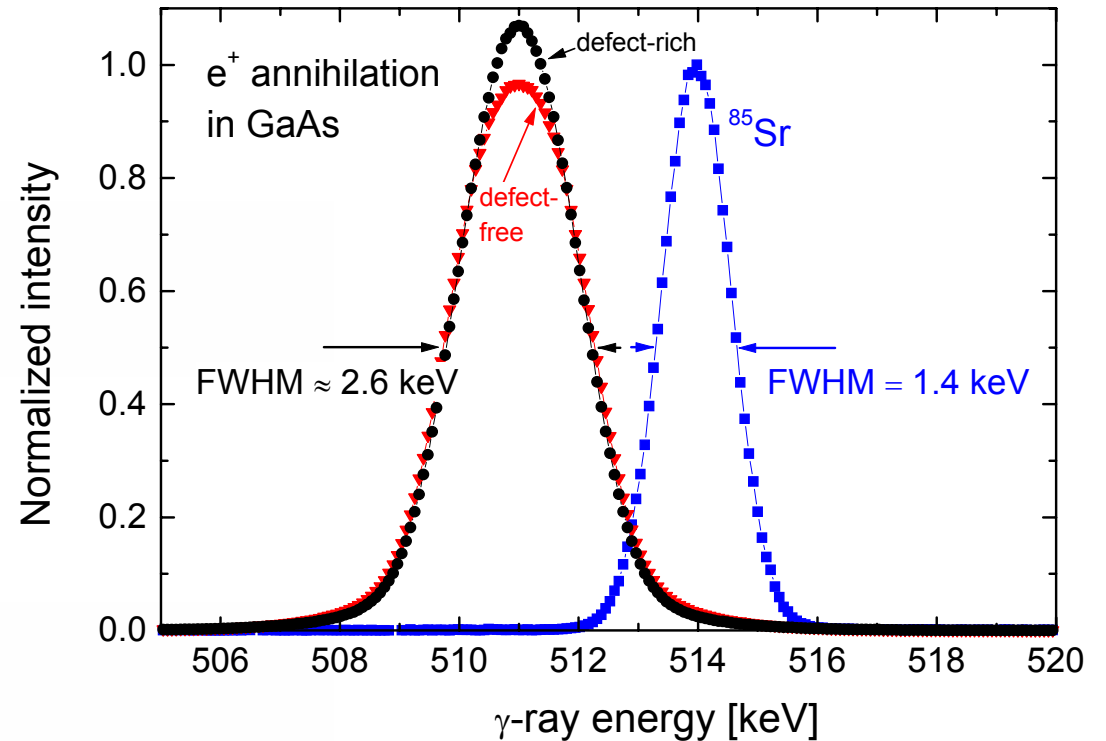
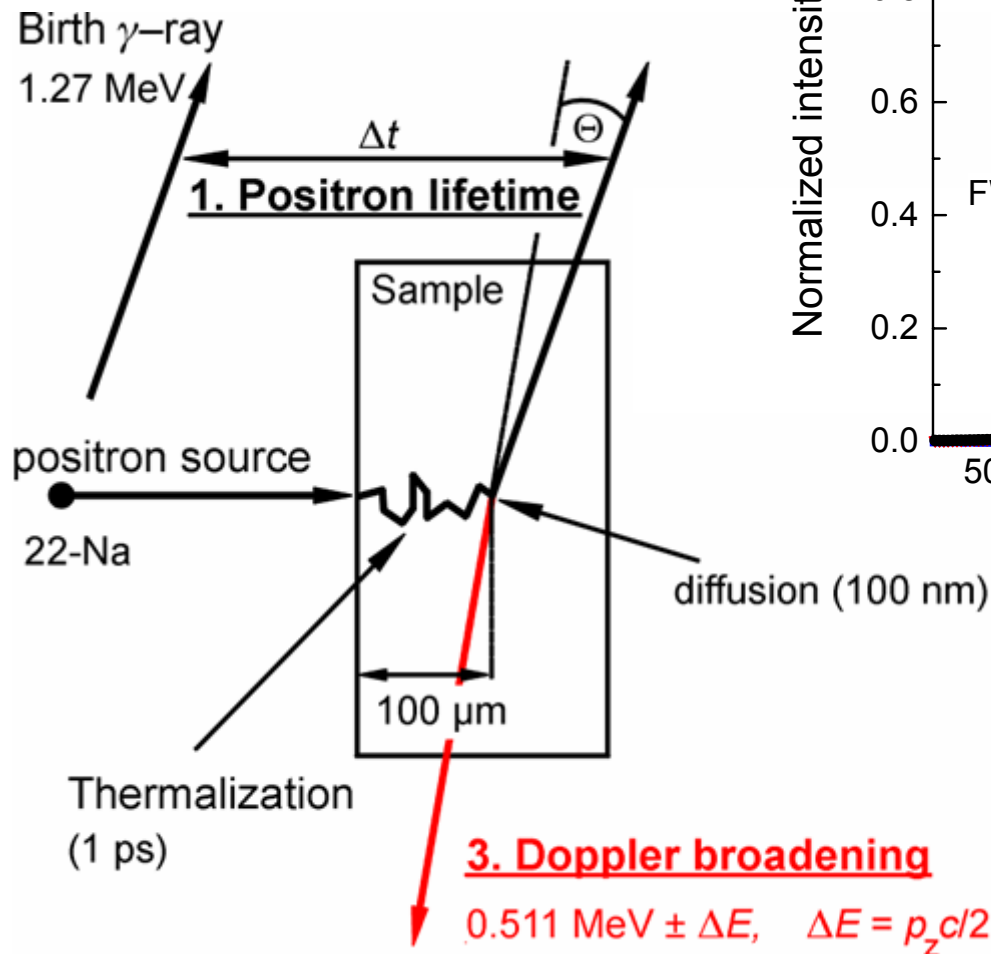
$$\tau_1 = \frac{1}{\lambda_b + \kappa_d}, \quad \tau_2 = \frac{1}{\lambda_d}$$

$$I_1 = 1 - I_2, \quad I_2 = \frac{\kappa_d}{\lambda_b - \lambda_d + \kappa_d}$$

Die τ_i und I_i werden gefittet \Rightarrow **Ergebnis:**
Einfangrate κ

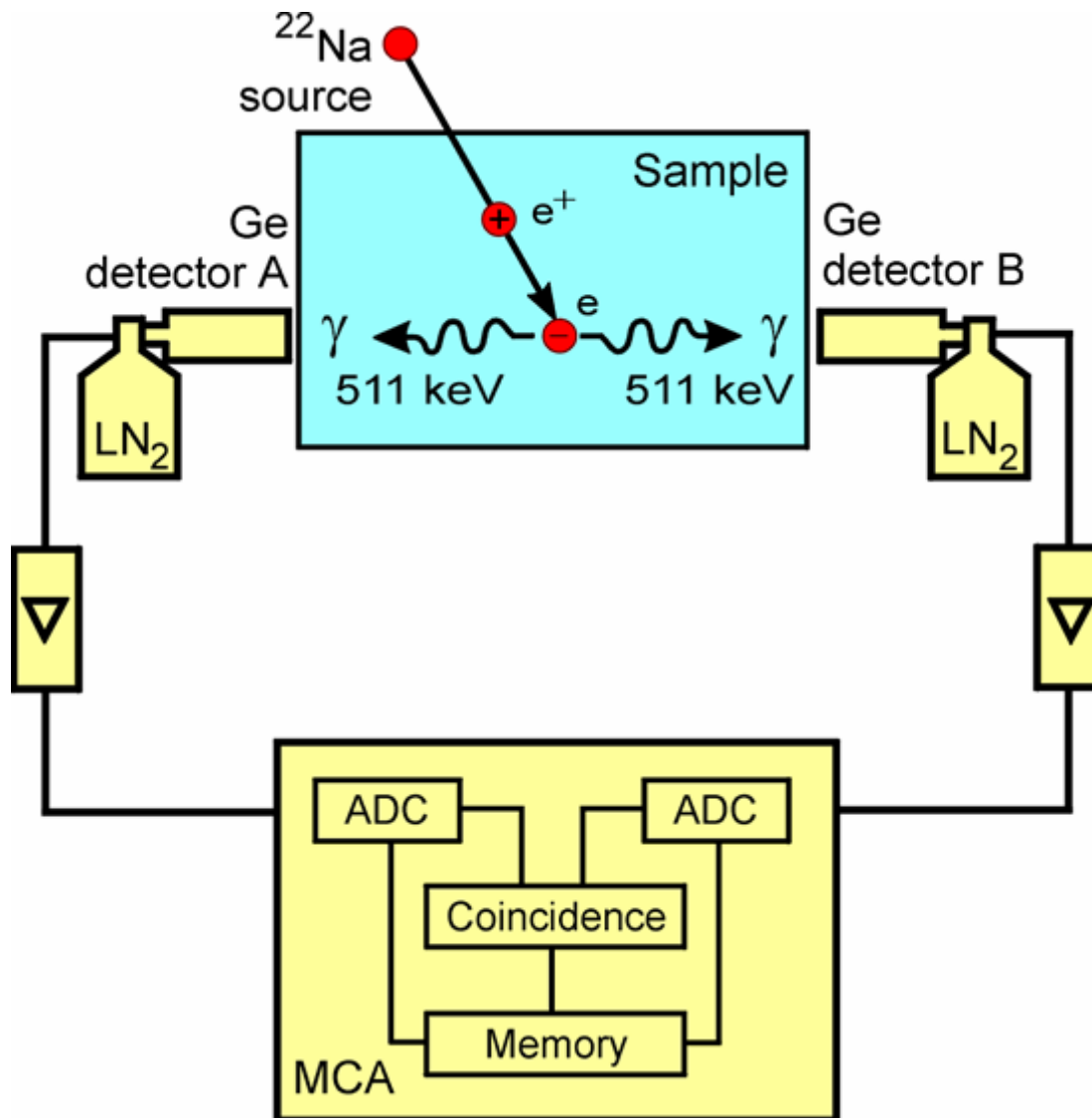
$$\kappa_d = \mu C_d = \frac{I_2}{I_1} \left(\frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_d} \right)$$

Die Dopplerverbreiterung der Annihilationslinie



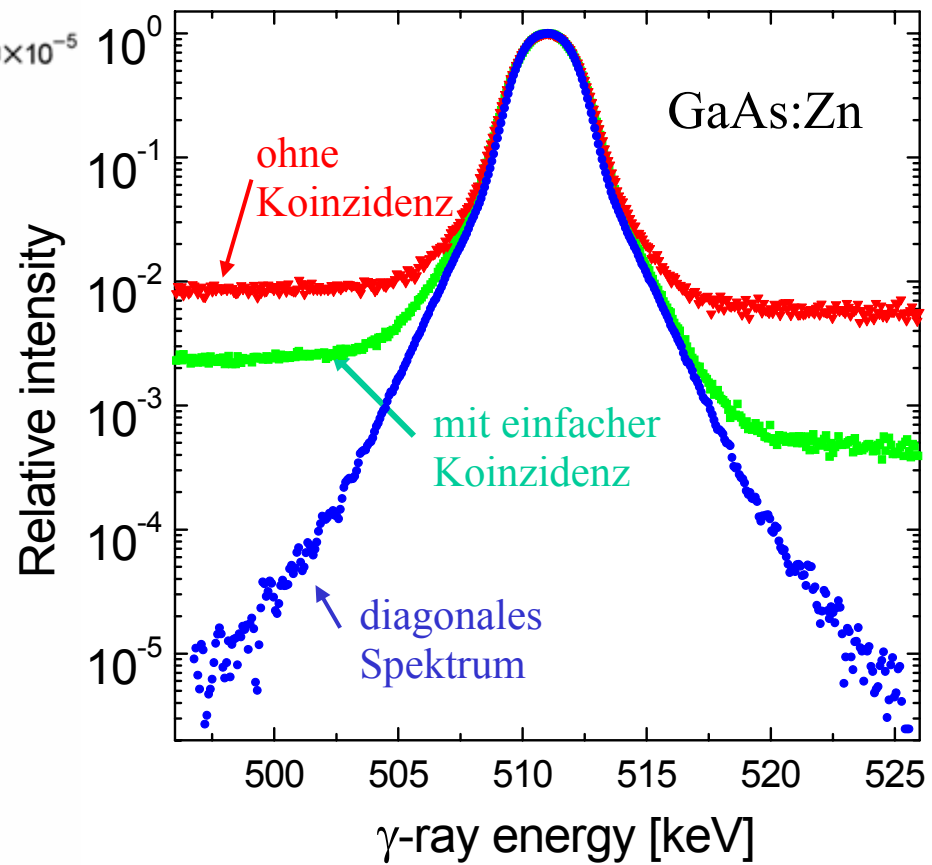
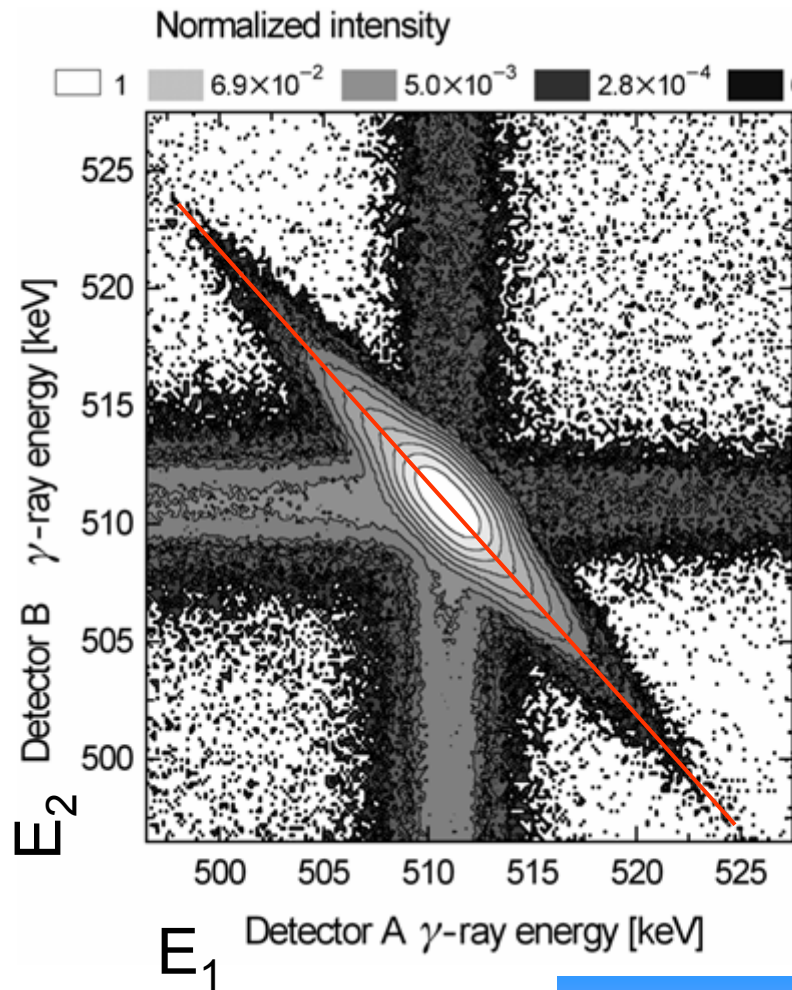
- Elektronenimpuls in Ausbreitungsrichtung der 511 keV γ -Quanten führt zur Dopplerverbreiterung der Annihilationslinie
- wird mittels energiedispersiver Ge-Reinstdetektoren gemessen

Die Doppler-Koinzidenz-Spektroskopie



- koinzidenter Nachweis des zweiten Annihilationsquants reduziert den Untergrund
- Benutzung eines zweiten Ge-Detektors verbessert die Energieauflösung

Doppler-Koinzidenz-Spektren



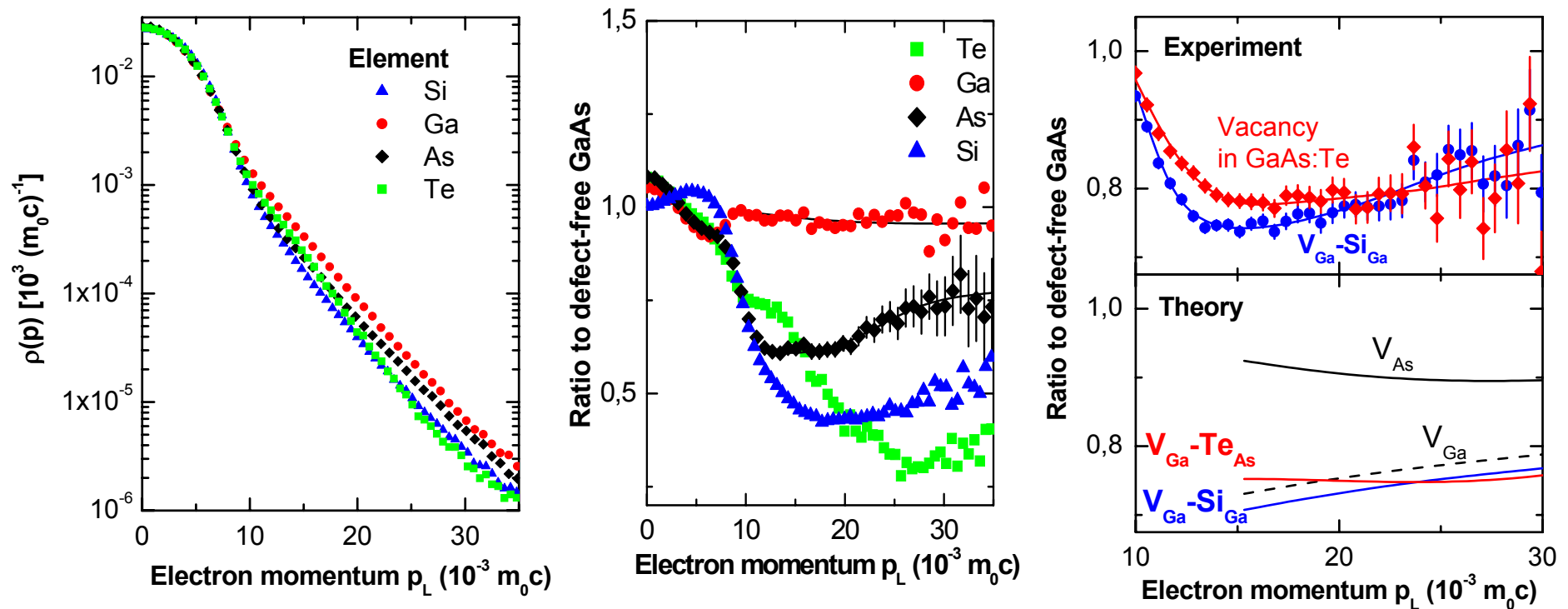
$$E_1 + E_2 = 2 m_0 c^2 = 1022 \text{ keV}$$

ist Gleichung der diagonalen Geraden



Doppler-Koinzidenz-Spektroskopie in GaAs

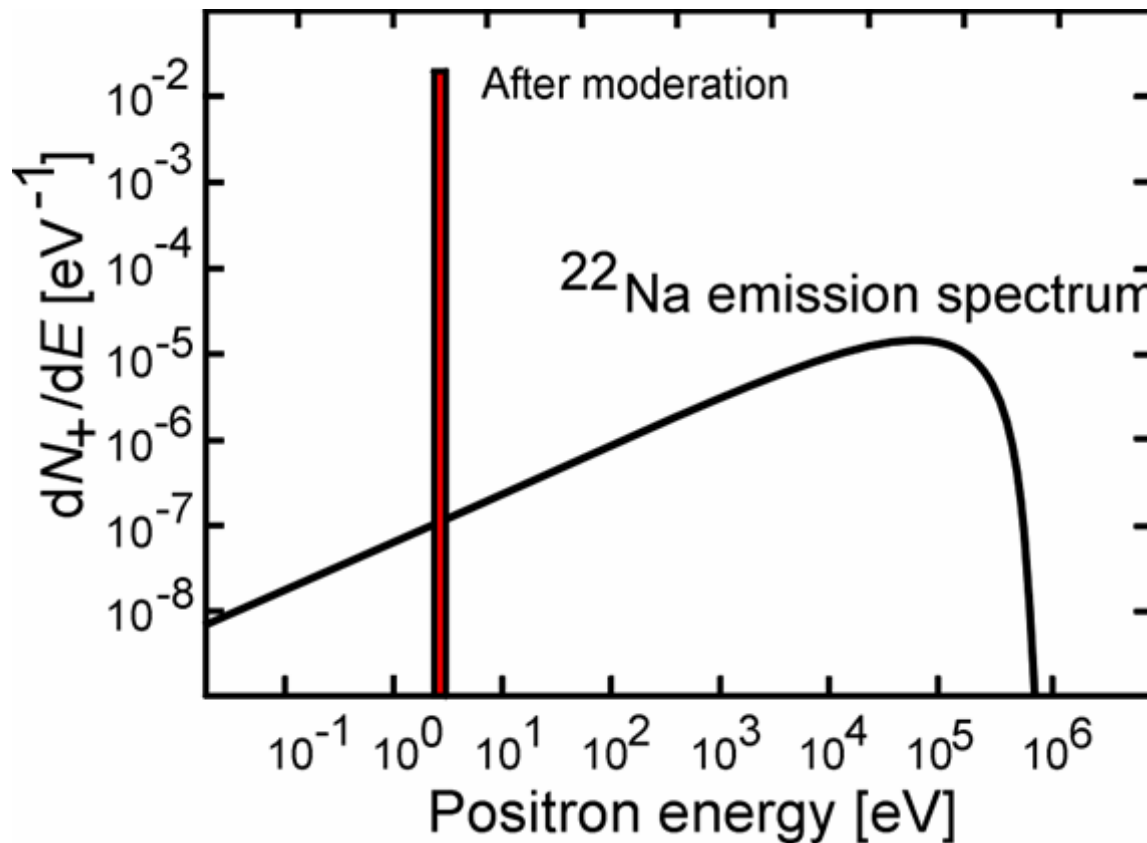
- chemische Sensitivität bei hohen Elektronenimpulsen (Core-Elektronen)
- ein einzelnes Fremdatom in direkter Umgebung einer Leerstelle ist nachweisbar
- Beispiel: $V_{\text{Ga}}\text{-Te}_{\text{As}}$ in GaAs:Te



J. Gebauer et al., Phys. Rev. B **60** (1999) 1464

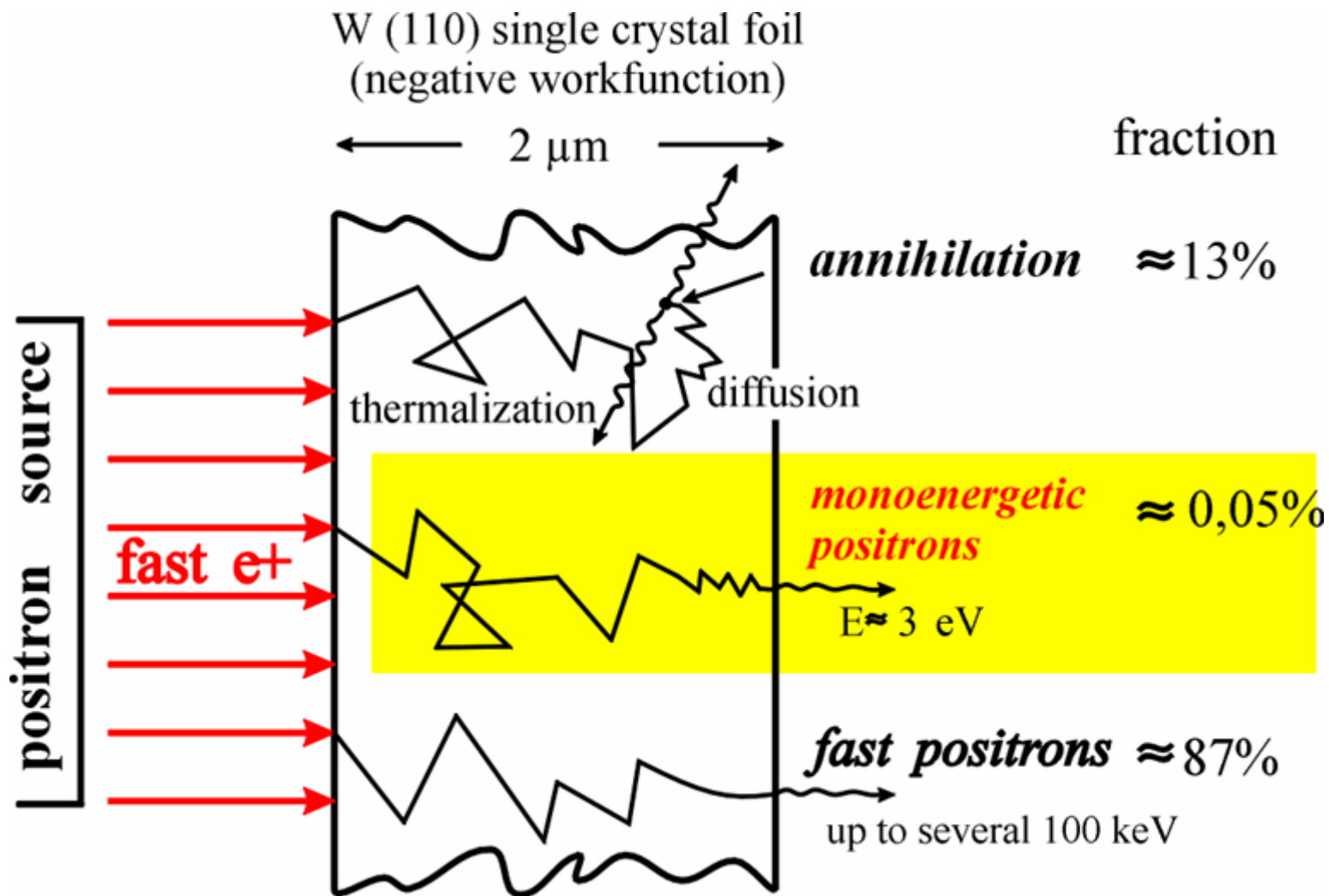


Informationstiefe der Positronen-Messung



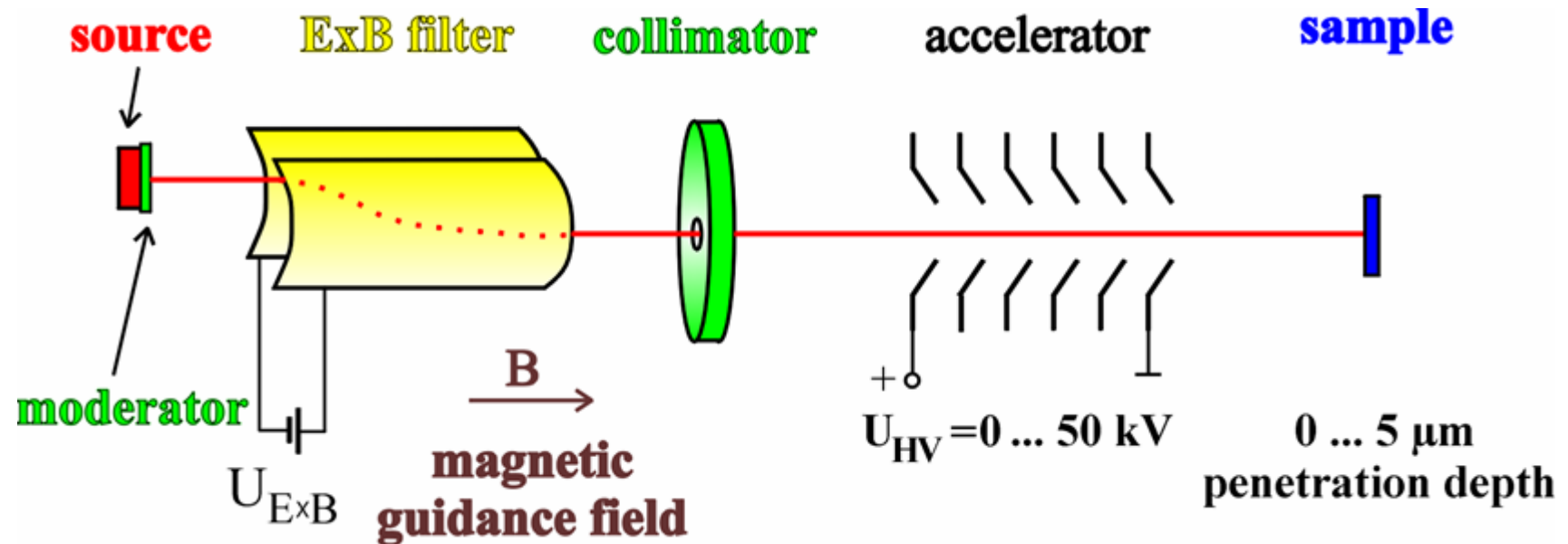
- Positronen aus β^+ -Zerfall: breites Emission-Spektrum bis 540 keV
- tiefe Implantation in Probe
- ungeeignet für Untersuchung dünner Schichten
- monoenergetische Positronen nötig
- Moderation mittels Metallfolien

Moderation von Positronen

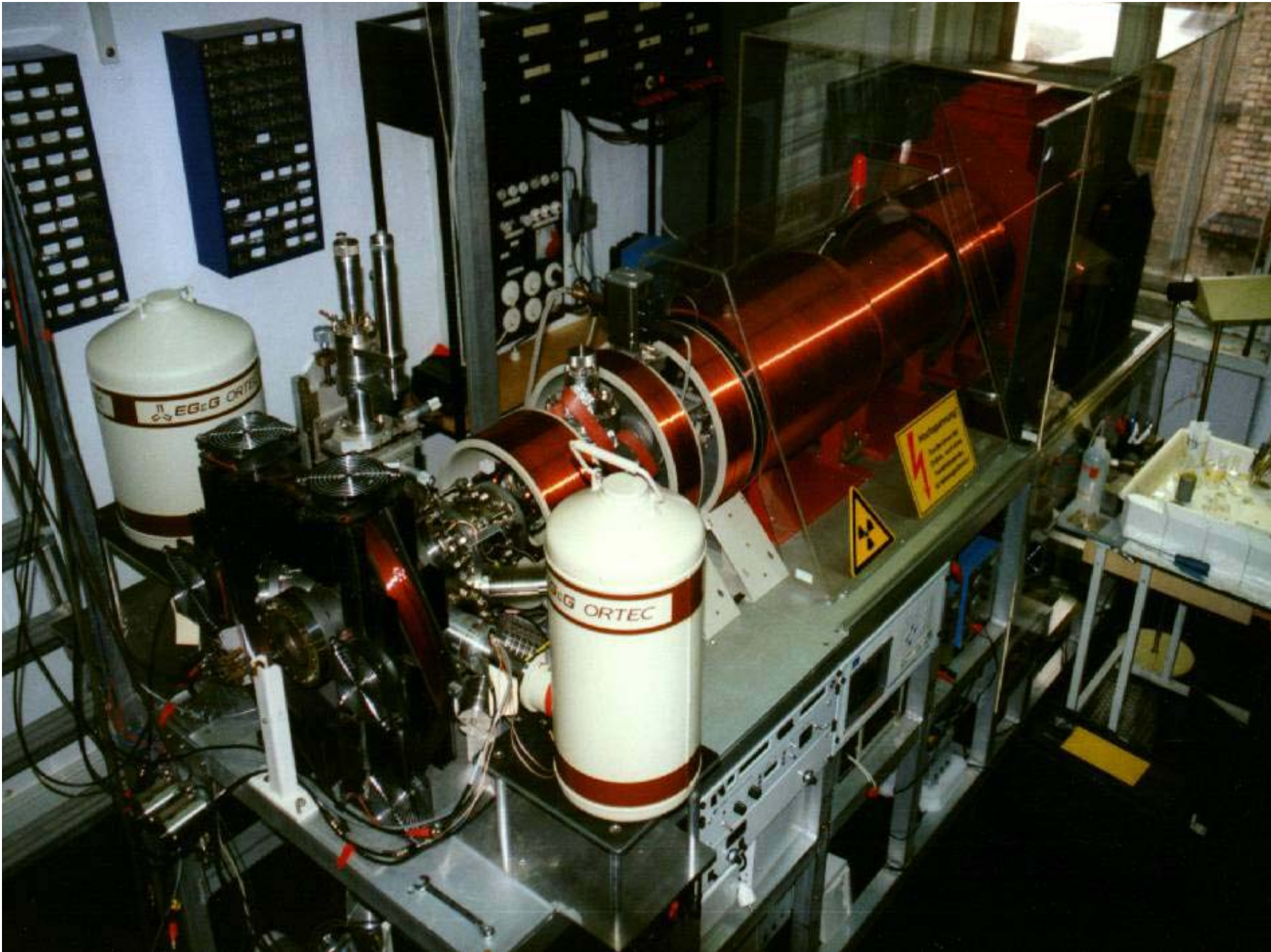


Effektivität der Moderation: $\approx 10^{-4}$

Das Positronen-Strahlsystem in Halle



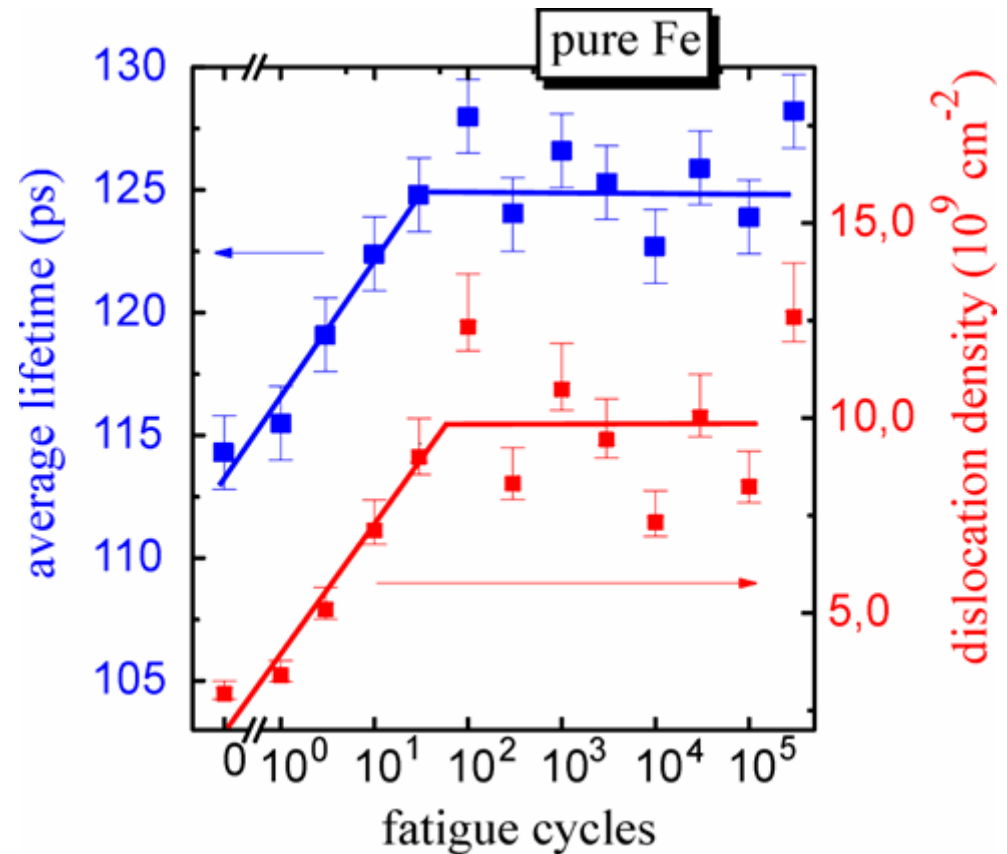
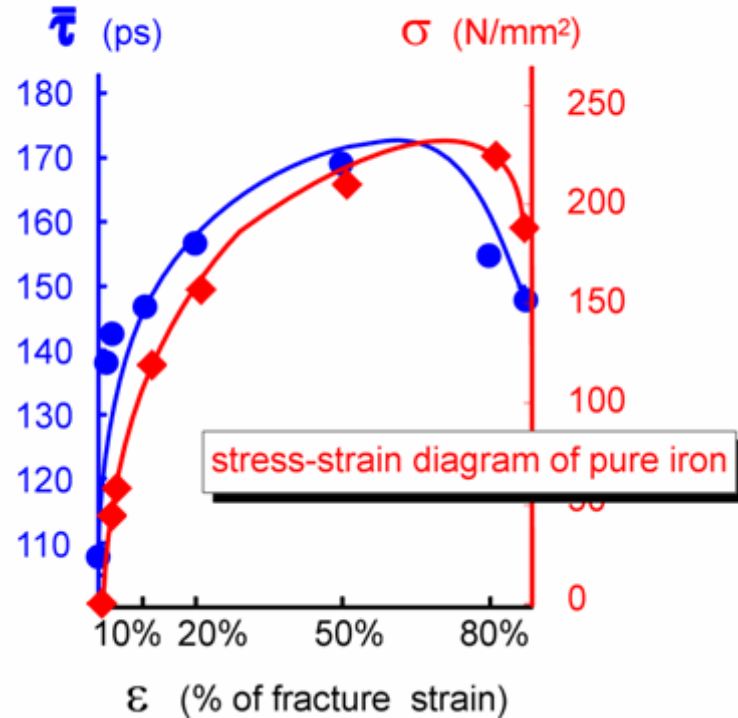
- Spot Durchmesser: 5mm
- Zeit für eine Doppler-Messung: 20 min
- Zeit für Tiefenscan: 8 h



Defekte in Eisen im Zugversuch und nach Ermüdung

- ausgedehnte Studie von Defekten in mechanisch geschädigtem Eisen und Stahl
- Positronen sind sehr empfindlich: Nachweis der Defektgeneration bereits im Hookeschen Bereich der Spannungs-Dehnungs-Kurve
- Leerstellencluster und Versetzungen sind nachweisbar

average positron lifetime in pure iron after tensile strain

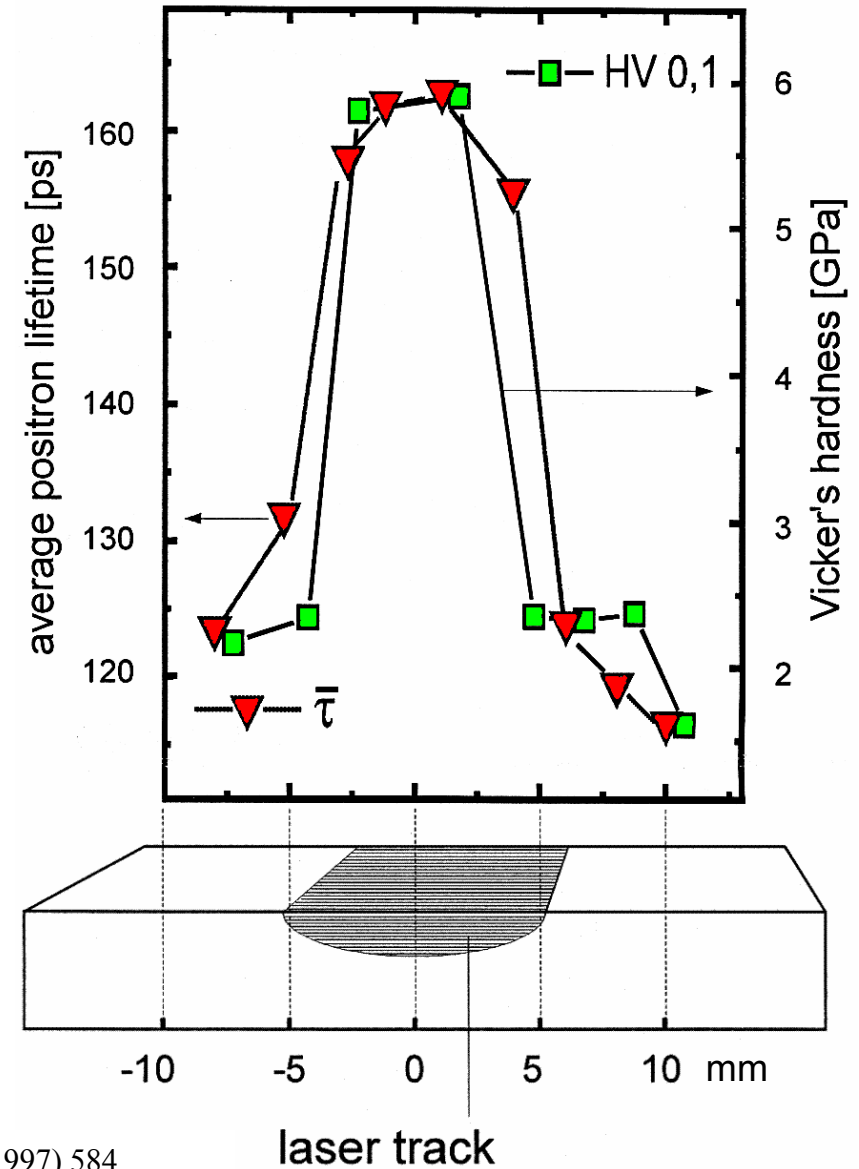


Somieski et al., J. Physique IV 5, C1/127-134 (1995)



Laserhärtung von Ck60-Stahl

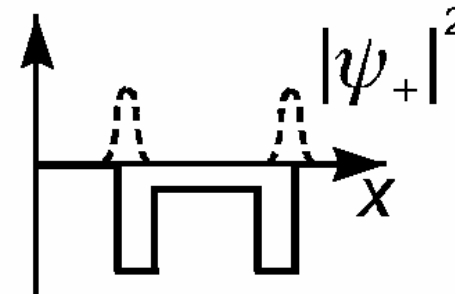
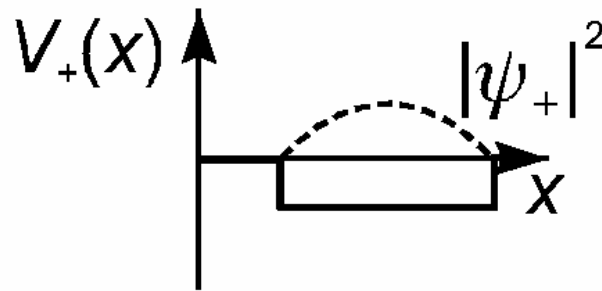
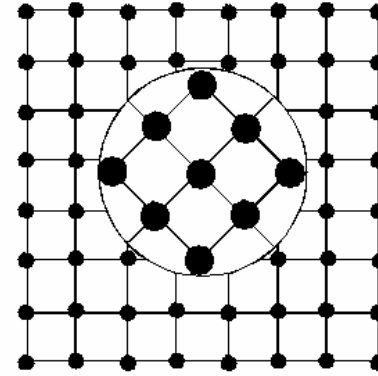
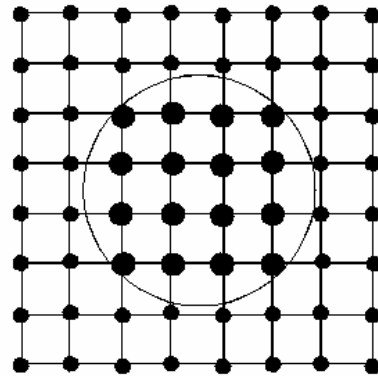
- oberflächliche Laserbehandlung führt zur Härtung von Stählen
- Ursache: martensitische Transformation durch Abschreckung
- Energieeintrag von 20 MJ/m^2 führt zu Sättigungseffekt: Umwandlung ist dann vollständig
- kein Effekt für reines Eisen zu beobachten



Somieski et al., Mat. Sci. Forum 255-257 (1997) 584



Einfang von Positronen in Ausscheidungen



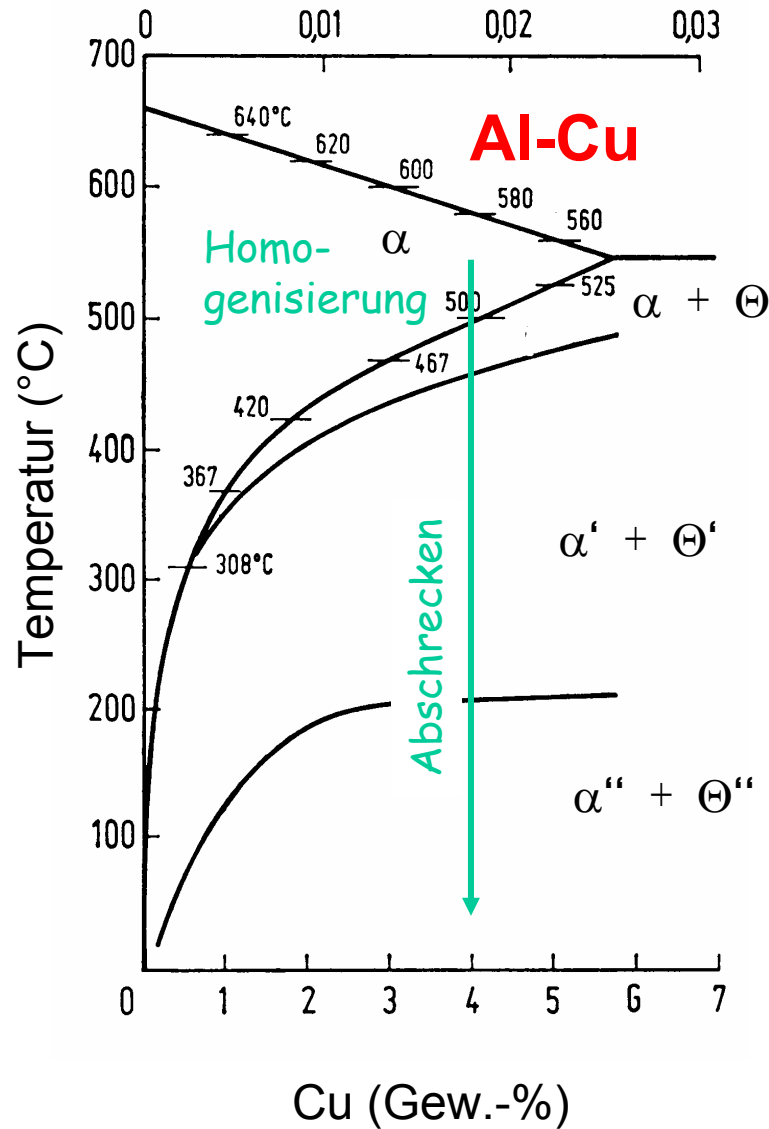
vollkohärent, defektfrei

teil-/inkohärent

GPZ in AlZn, AlAg

AlSi, AlCu, Al 2024, Al 6013

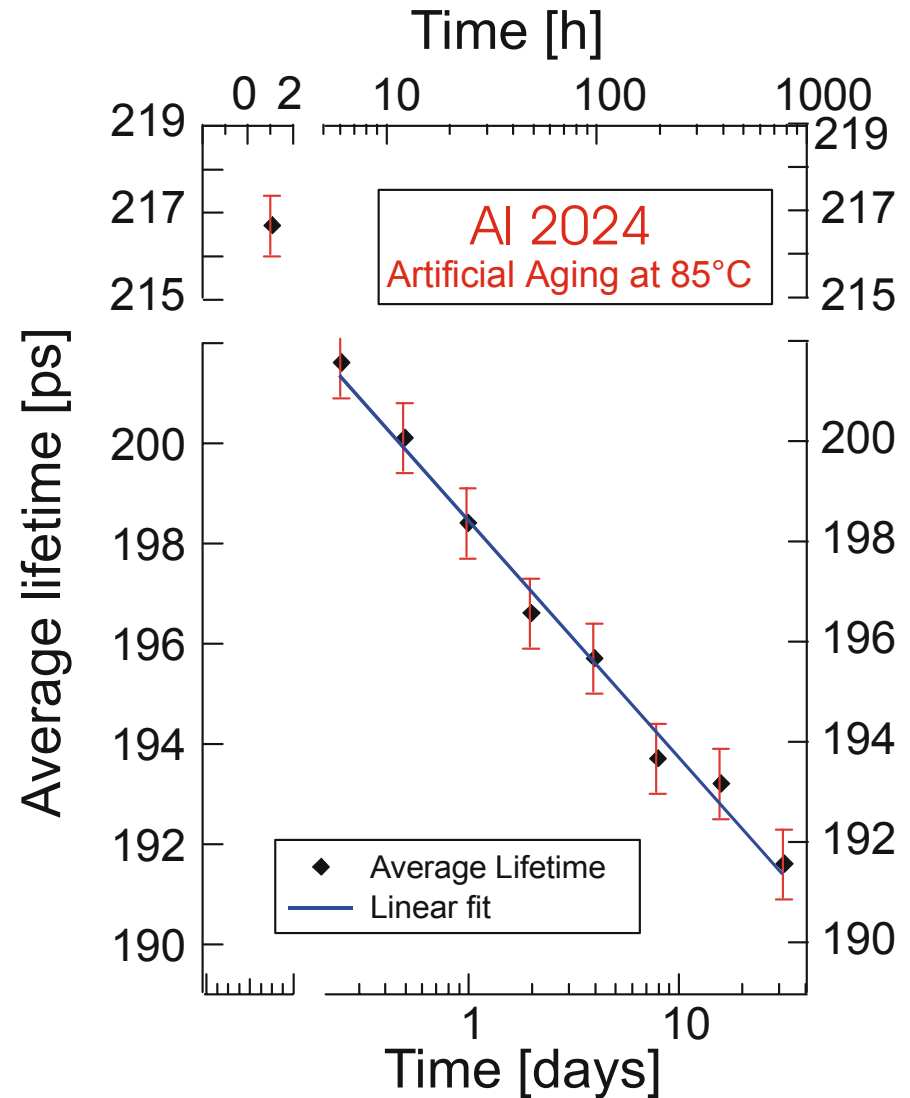
Ausscheidungshärtung am Beispiel Al-Cu



- Homogenisierung bei 550°C löst Cu in Al
- Abschrecken zu RT: Übersättigung
- Gleichgewicht (Θ -Phase: CuAl_2) wird bei RT nicht erreicht: metastabile Zwischenprodukte Θ'' (auch Guinier-Preston-Zonen genannt) und Θ'
- sind zunächst vollkohärent und haben ausgedehntes Spannungsfeld
- behindern Versetzungsbewegung, d.h. Härte nimmt stark zu

Alterung von Al 2024

- Al 2024 (AlCuMg-Legierung „Dural“) wird seit langem im Flugzeugbau eingesetzt
- Warmauslagerung bei 85°C
- exponentielle Änderung der Positronenlebensdauer beobachtet
- GPZ-2 (oder Θ'' -Teilchen) bestehen aus parallelen Lagen mit Cu-Gehalt zwischen 25 und 45% (FIM-Messungen)
- Änderung der Positronen-Lebensdauer reflektiert Änderung der chemischen Komposition bei Warmauslagerung (Erhöhung des Cu-Anteils)

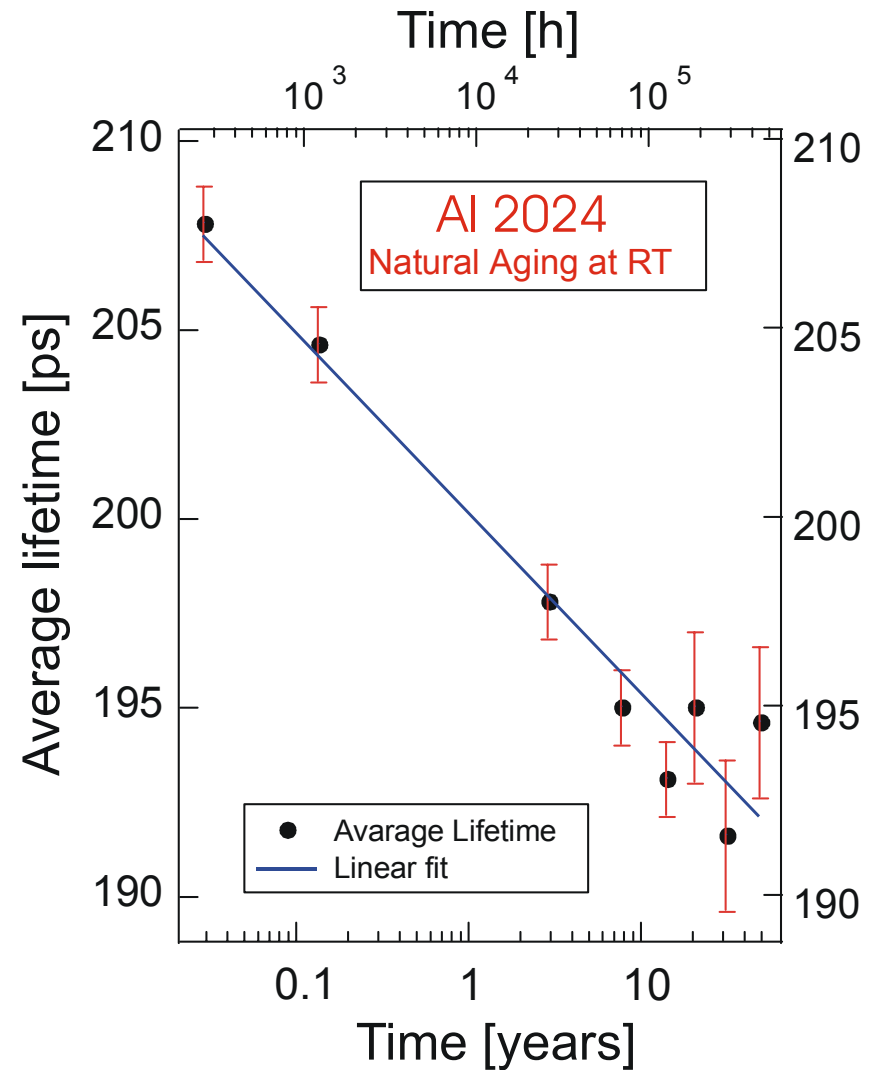


T. Staab et al., J. Mater. Sci., 35 (2000) 4667



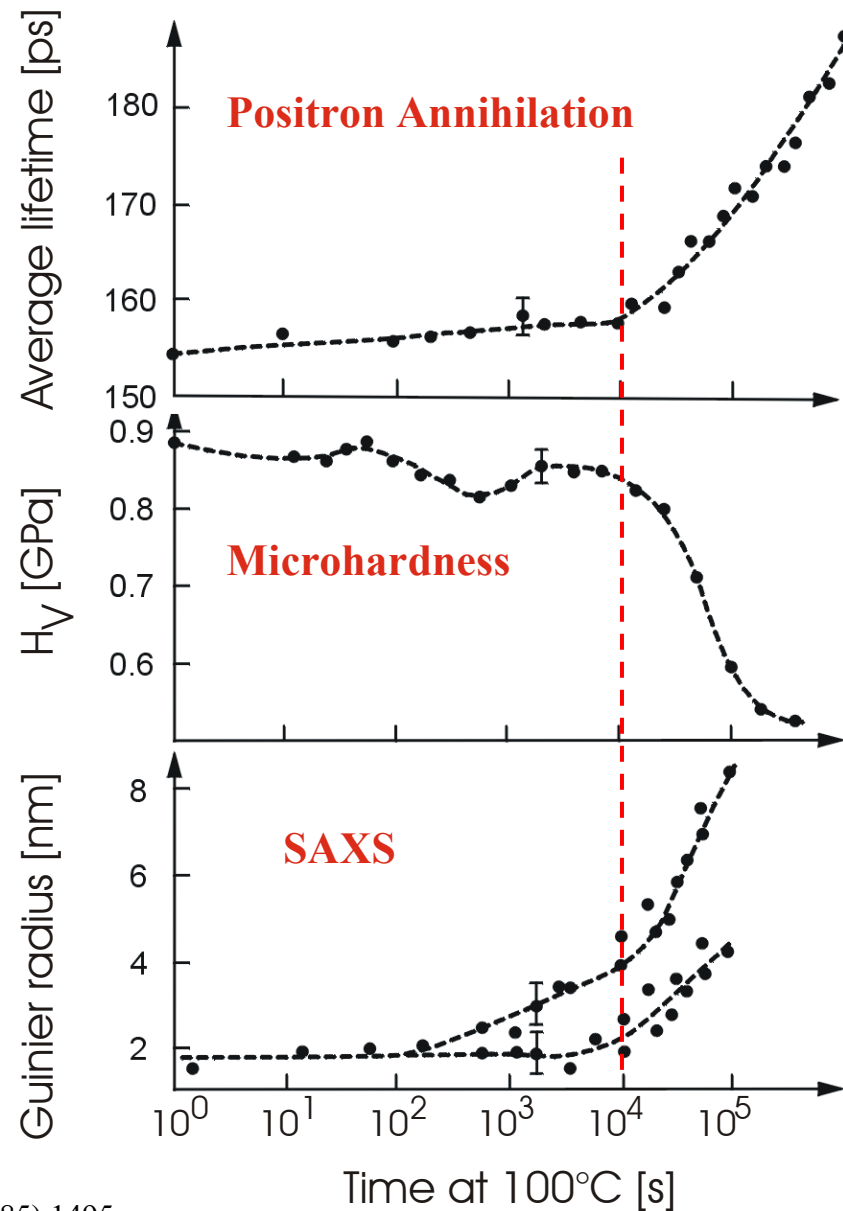
Alterung von Al 2024

- Alterung bei Raumtemperatur ändert die Lebensdauer in gleicher Weise
- entsprechend längere Zeiten erforderlich
- noch nach Jahren sind Änderungen im Gefüge zu beobachten
- mechanische Eigenschaften bleiben aber im Toleranzbereich (getestet durch DASA GmbH Bremen)



Alterung von Al-Zn(15at%)

- nach Homogenisieren und Abschrecken: defektfreie GPZ
- Sättigungseinfang der Positronen
- Warmauslagerung von Al-Zn (15 at%): Wachstum der GPZ
- werden ellipsoidal
- starker Härteeinbruch
- Positronen detektieren Versetzung an Ausscheidung
- Übergang vollkohärente GPZ zu teilkohärenten α'_R -Teilchen
- direkter Nachweis bereits der ersten Anpassversetzung mit Positronen

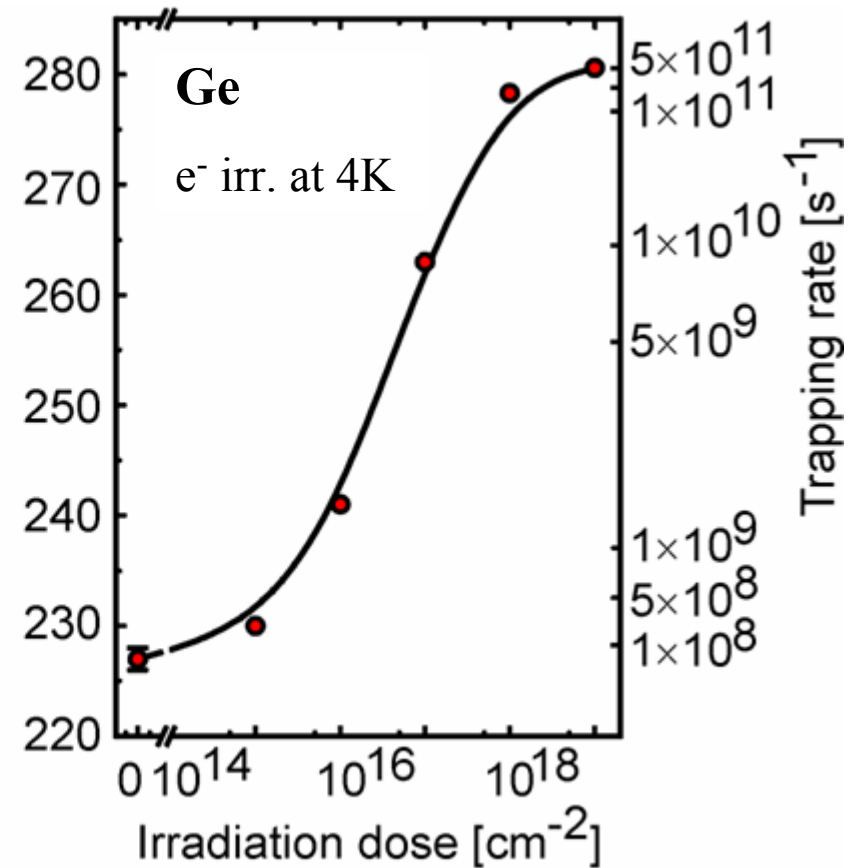
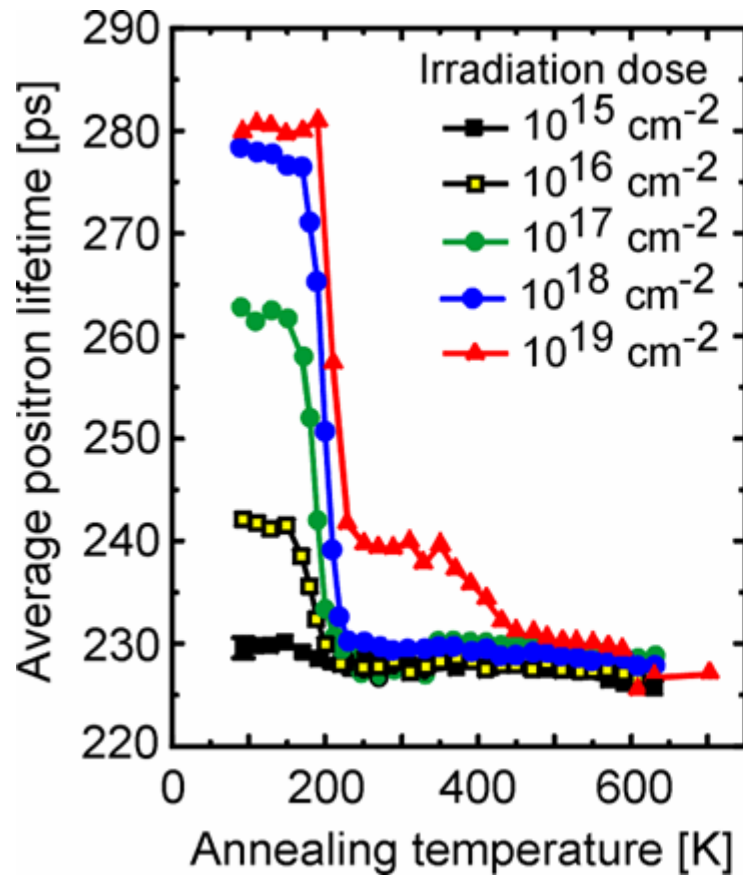


R. Krause et al., Cryst. Res. Technol. **20** (1985) 1495



Defekte in Ge nach Elektronenbestrahlung

- 2 MeV-Elektronenbestrahlung induziert Frenkelpaare
- Ausheilstufe bei 200 K
- bei hohen Bestrahlungsdosen bilden sich Doppelleerstellen

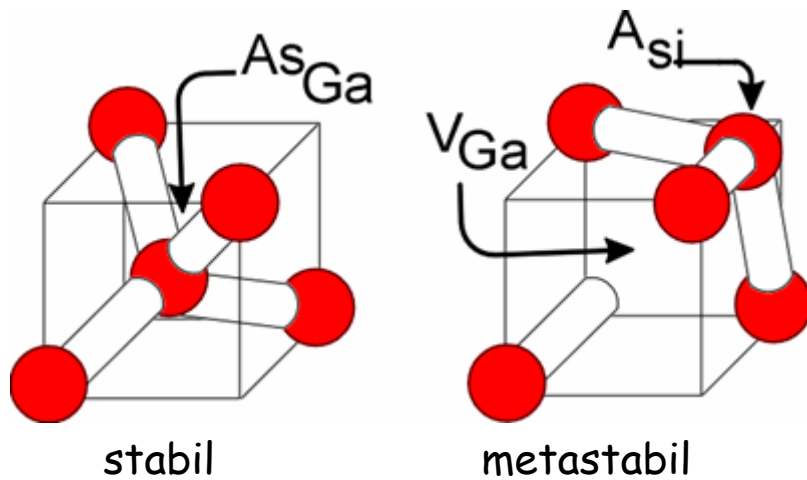


Polity et al., Phys. Rev. B **55** (1997) 10480



Die Natur des EL2-Defektes

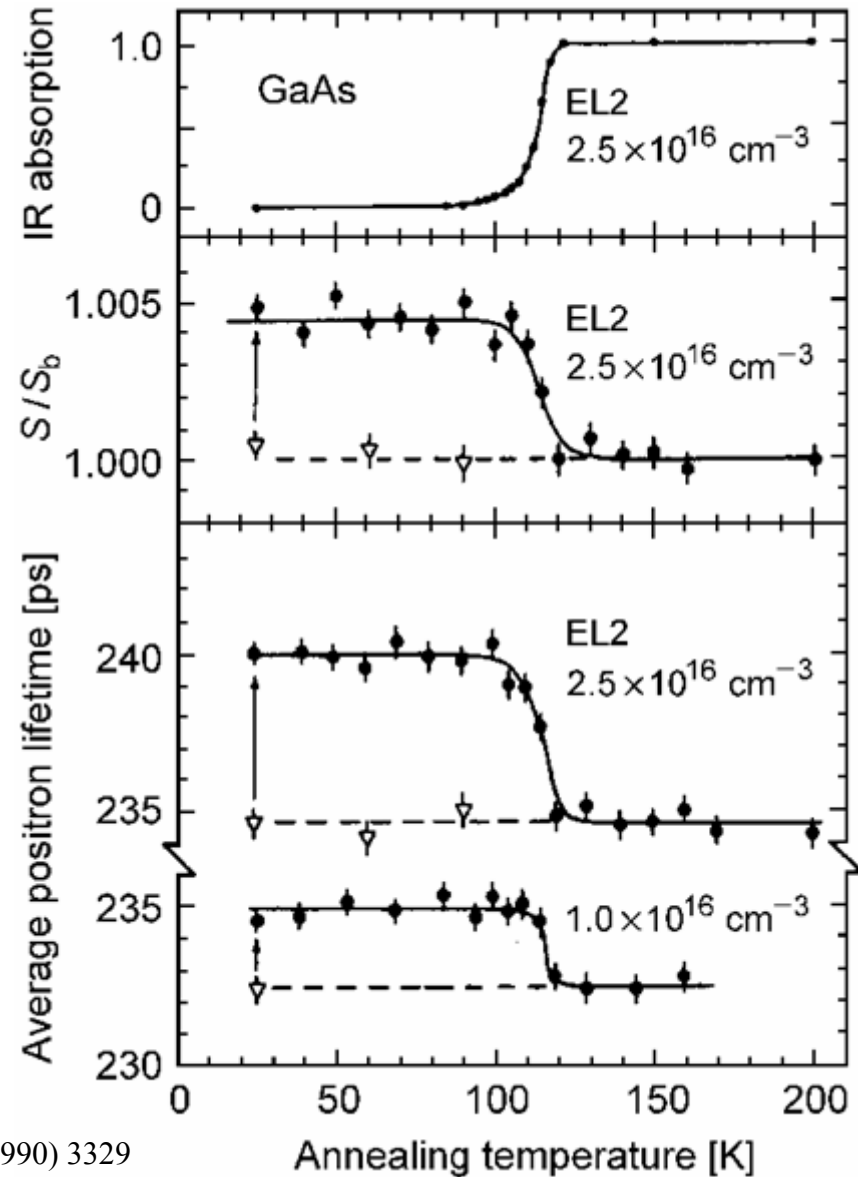
- einer der meist untersuchten Kristalldefekte überhaupt
- zeigt Metastabilität bei tiefen Temp. nach Beleuchtung



(Dabrowski 1988, Chadi 1988)

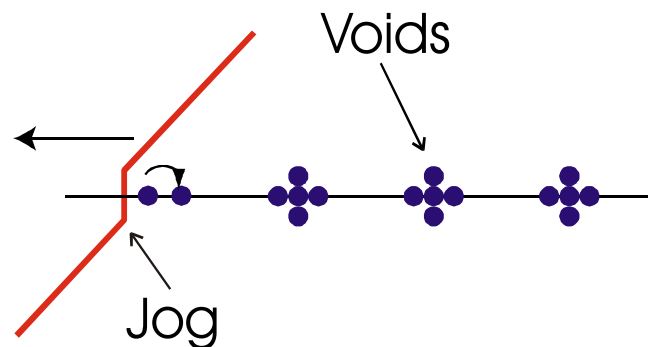
- es existierten viele Strukturmodelle
- das oben gezeigte Modell wurde durch die Positronenannihilation bestätigt

Krause et al., Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 3329

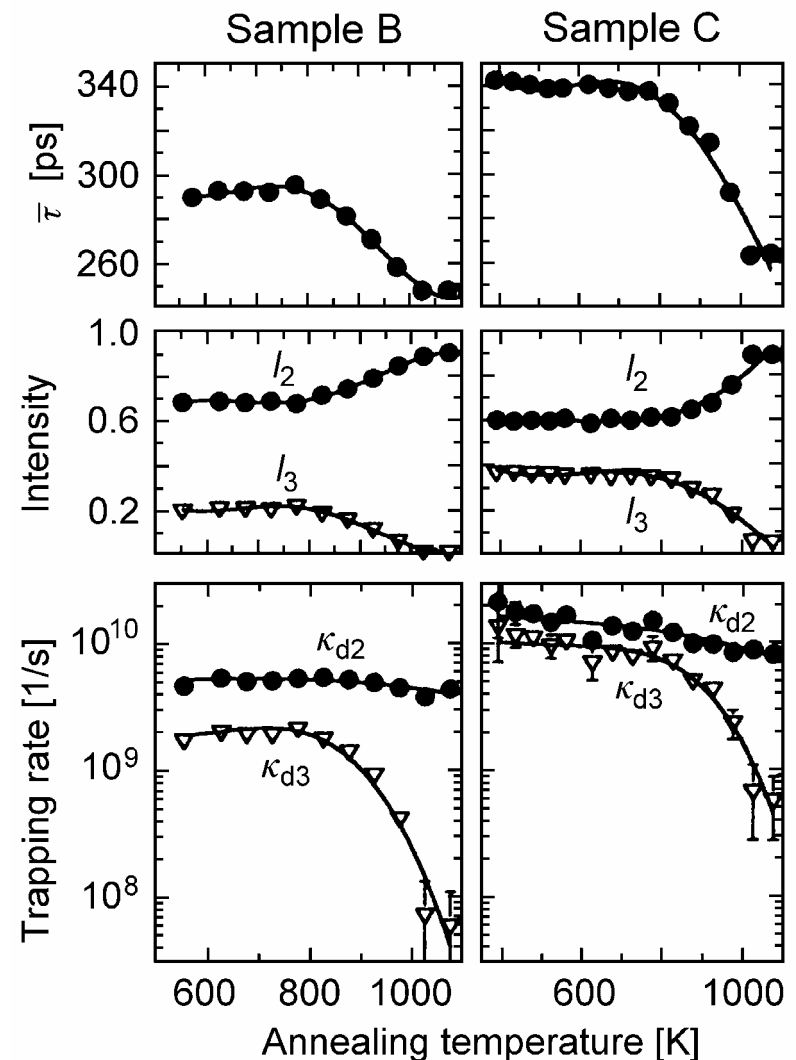


Defekte nach plastischer Deformation in GaAs

- nach plastischer Deformation bei hoher Temperatur Positroneneinfang in Leerstellencluster ($\tau_3 = 450$ ps) und in Versetzungen ($\tau_2 = 265$ ps)
- Leerstellen entstehen beim "Jog-dragging", d.h. wenn nicht gleitfähige Jogs infolge Verztzungsbewegung durch Gitter gezogen werden
- Ketten von Leerstellen energetisch ungünstig
- Bildung von Leerstellenclustern



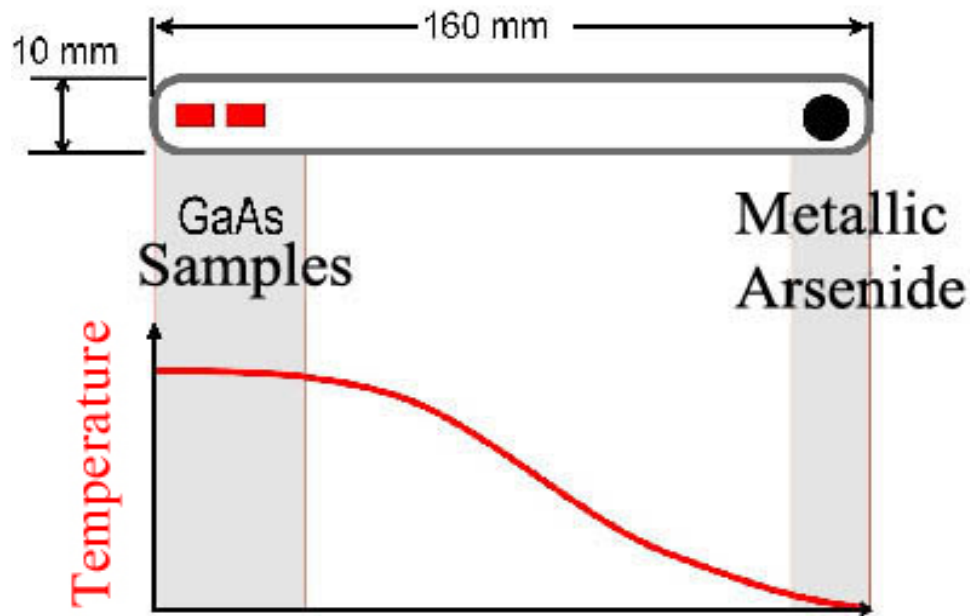
- Cluster heilen aus, die Versetzungen nicht



R. Krause-Rehberg et al., Phys. Rev. B **49** (1994) 2385

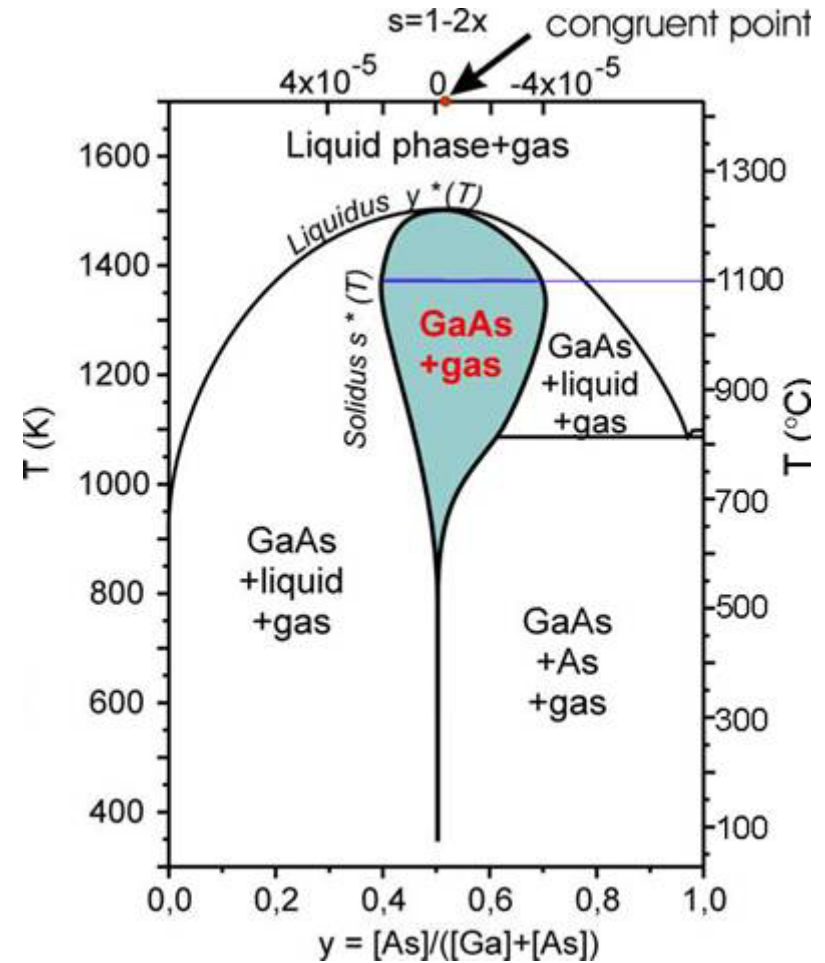
GaAs: Temperung unter definiertem As-Partialdruck

- Zwei-Zonen-Ofen: unabhängige Kontrolle von Probertemperatur und As-Partialdruck
- erlaubt freies Navigieren im Existenzgebiet im Phasendiagramm



$T_{\text{sample}}: 1100^\circ \text{C}$

T_{As} : determines As-partial pressure

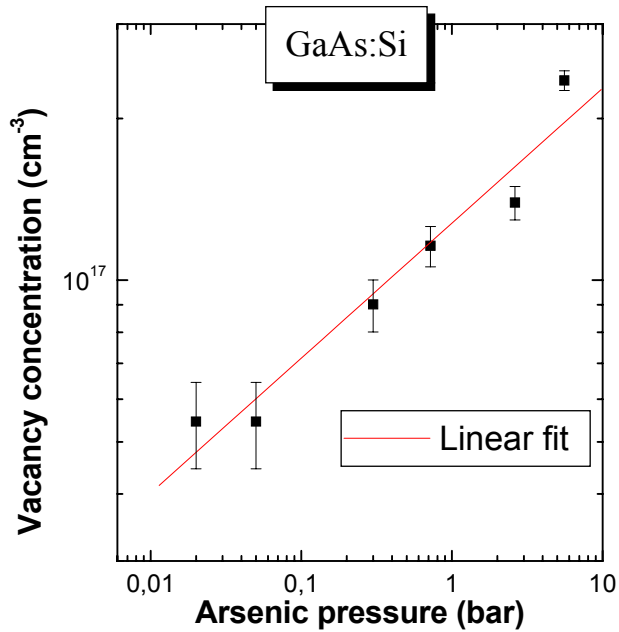


H. Wenzl et al., J. Cryst. Growth **109** (1991) 191

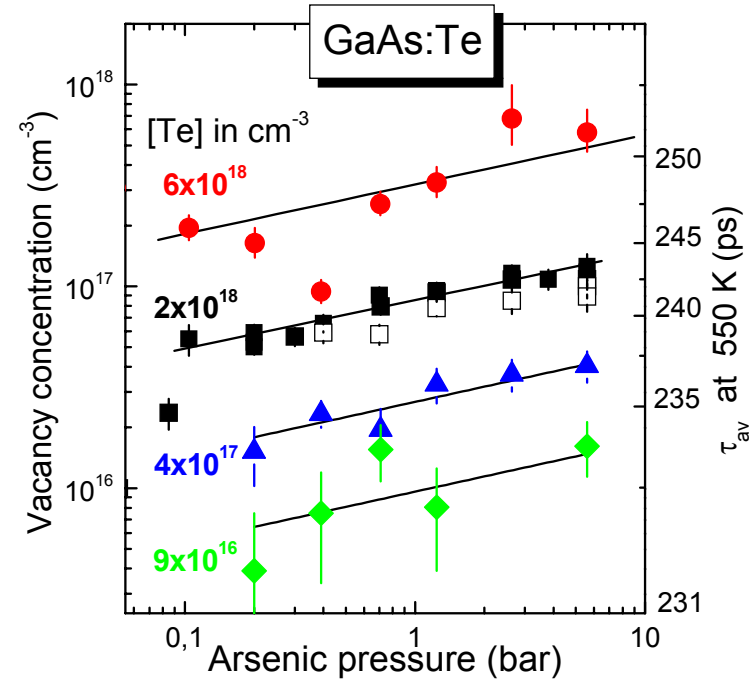


Experimente in n-GaAs

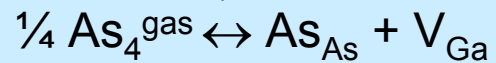
$\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{Ga}}$



$\text{Te}_{\text{As}}-\text{V}_{\text{Ga}}$



Thermodynamische Reaktion:



Massenwirkungsgesetz:

$$[\text{V}_{\text{Ga}}] = K_{\text{VG}} \times p_{\text{As}}^{1/4}$$

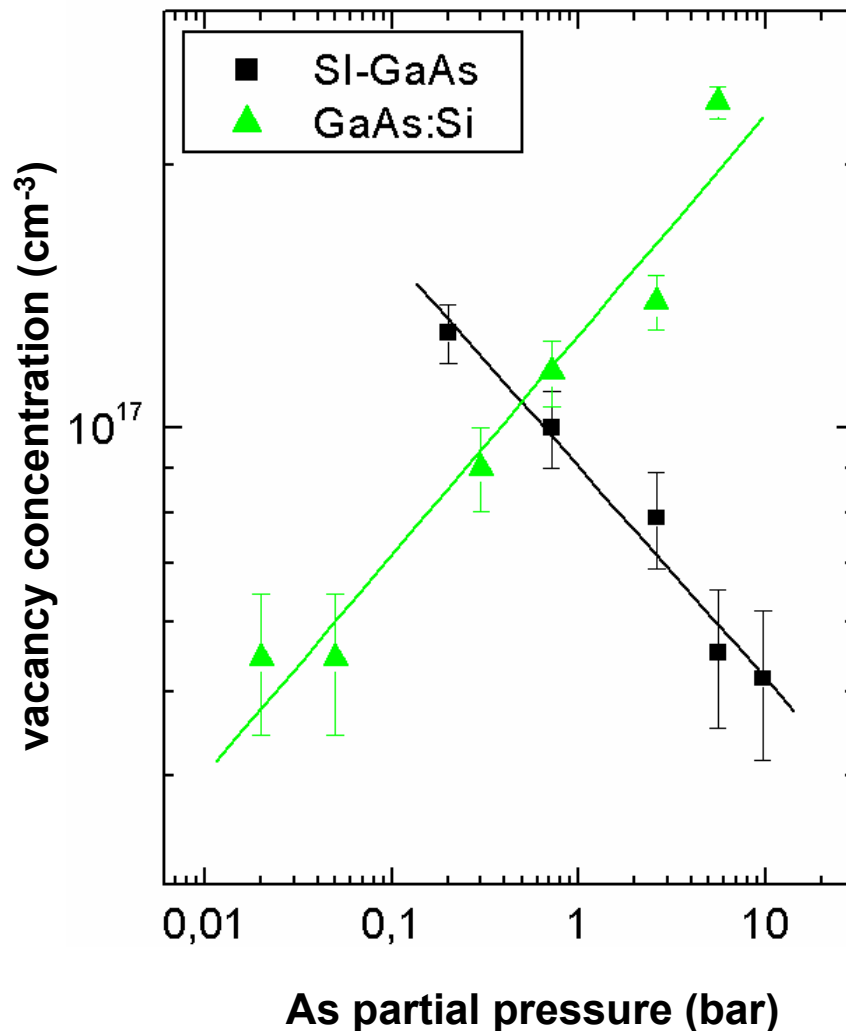
J. Gebauer et al., Physica **B** 273-274 (1999) 705

$$\text{Fit: } [\text{V}_{\text{Ga}}-\text{Dopant}] \sim p_{\text{As}}^n$$

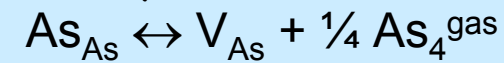
$$\rightarrow n = 1/4$$



Vergleich von n-dotiertem und undotiertem GaAs



Thermodynamische Reaktion:



Massenwirkungsgesetz:

$$[\text{V}_{\text{As}}] = K_{\text{VAs}} \times p_{\text{As}}^{-1/4}$$

Fit: $[\text{V-complex}] \sim p_{\text{As}}^n$

$$\rightarrow n = -1/4$$

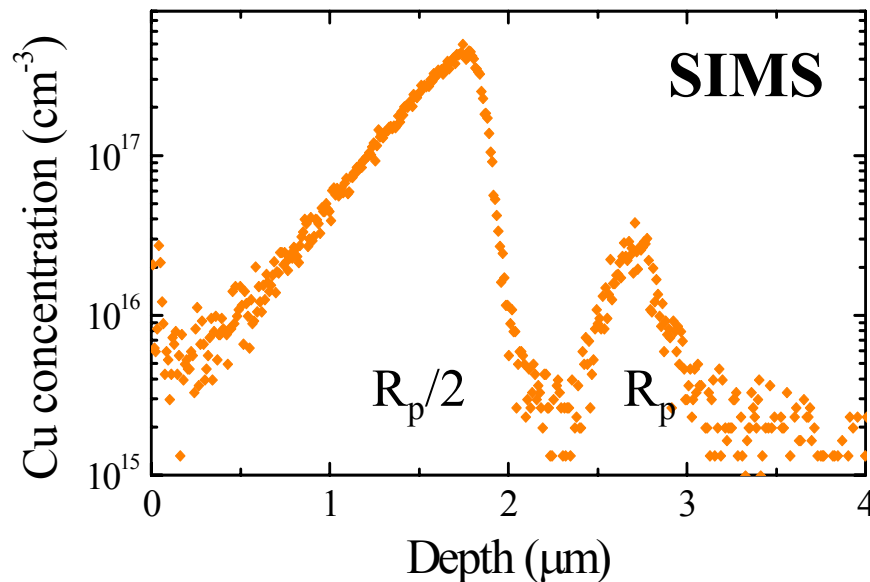
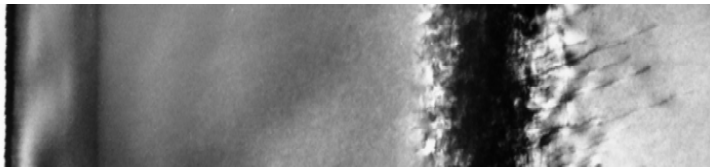
As-Leerstelle



Defekte nach Selbstimplantation in Si - der Rp/2 Effekt

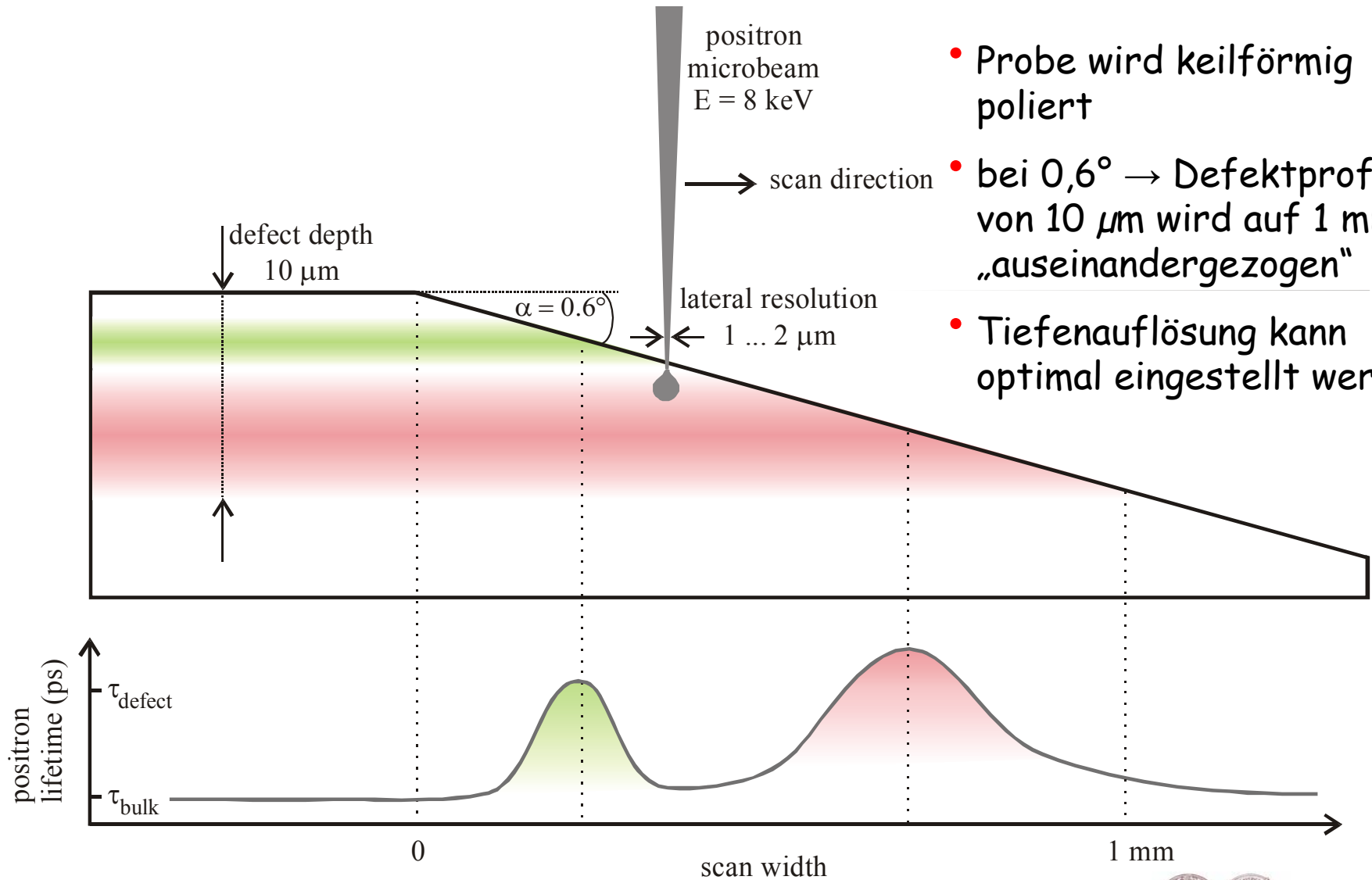
- nach Hochenergie-Selbstimplantation von Si (3.5 MeV; $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) und kurzer Ausheilung (900°C, 30s): zwei neue Getterzonen bei R_p und $R_p/2$ (R_p = projected range of Si^+)
- findet man experimentell mit SIMS nach Cu-Kontamination von der Rückseite und Diffusions-Temperung

Cross section TEM image by P. Werner, MPI Halle



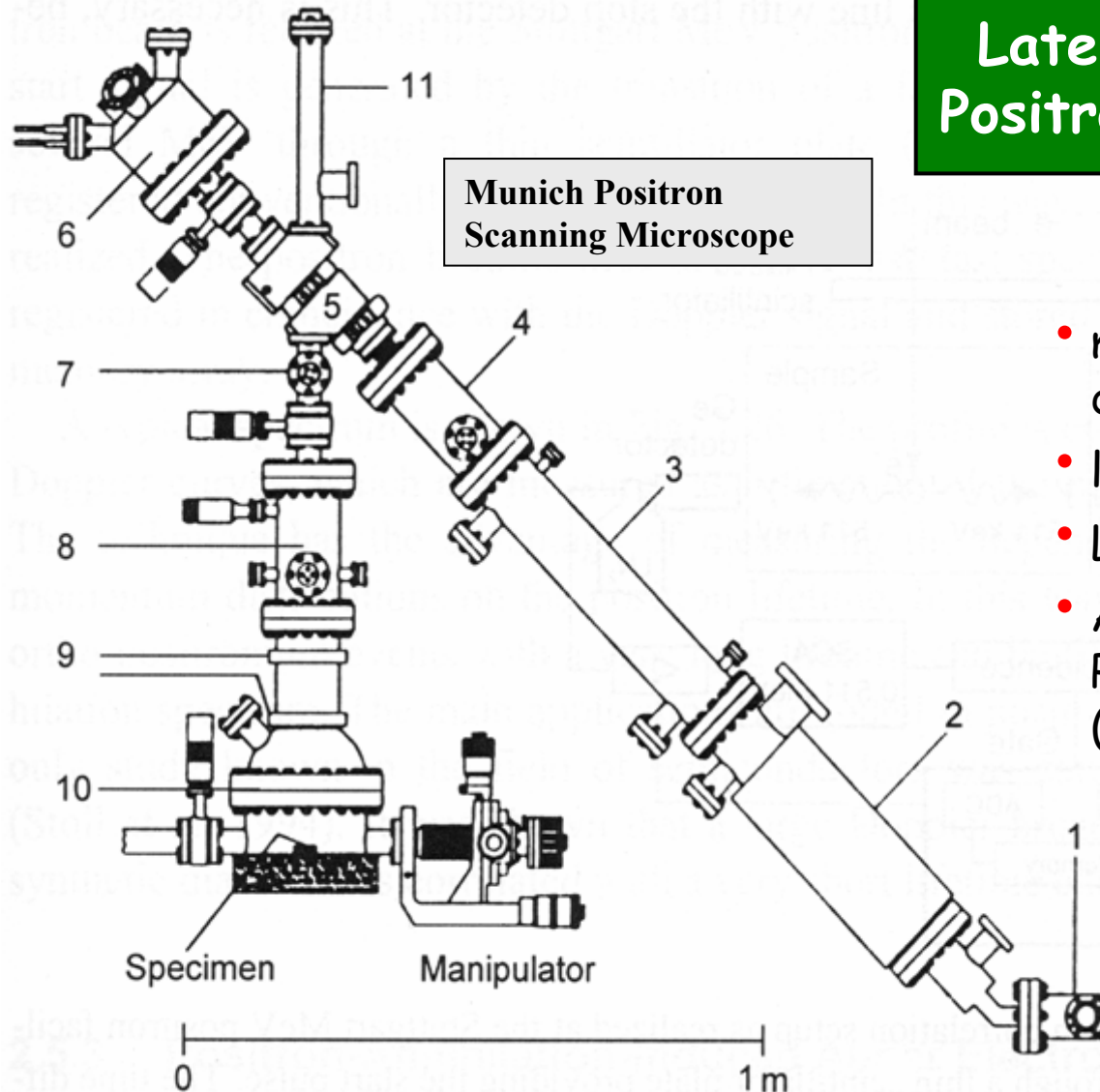
- bei R_p : Getterung durch interstitielle Versetzungsringe (gebildet durch Überschuss-Si während RTA-Ausheilung)
- aber keine Defekte mit TEM bei $R_p/2$ sichtbar
- in Literatur: leerstellenartige aber auch interstitielle Defekte diskutiert
- **Welcher Natur sind diese Defekte?**

Tiefenprofil-Messungen mit einem Positronen-Mikrostrahl



- Probe wird keilförmig poliert
- bei $0,6^\circ$ → Defektprofil von $10 \mu\text{m}$ wird auf 1 mm „auseinandergezogen“
- Tiefenauflösung kann optimal eingestellt werden

Laterale Auflösung mittels Positronen-Raster-Mikroskop

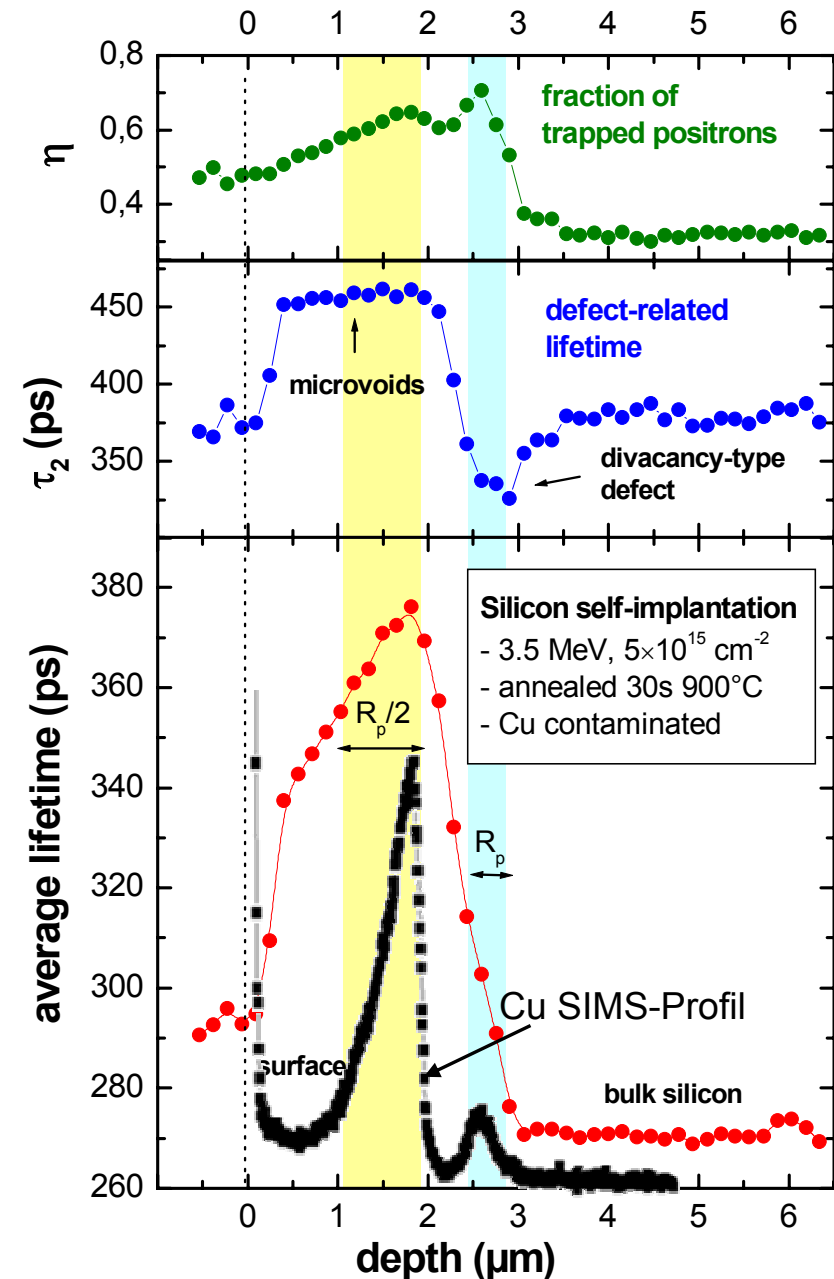


- monoenergetische Positronen durch Moderation
- laterale Auflösung ca. $2 \mu\text{m}$
- Lebensdauer-Messung möglich
- Auflösung prinzipiell durch Positronendiffusion limitiert (ca. 100nm)

W. Triftshäuser et al., NIM B **130** (1997) 265

Untersuchung zum Rp/2 Effekt

- 45 Lebensdauer-Spektren entlang Keil ($\alpha = 0.81^\circ$) entsprechen geometrischer Tiefenauflösung von 155 nm
- Positronenenergie 8 keV \Rightarrow mittlere Eindringtiefe 400 nm
- ergibt optimale Tiefenauflösung
- beide Defekt-Regionen gut sichtbar:
 - Leerstellencluster mit ansteigender Dichte bis $2 \mu\text{m}$ (bei $R_p/2$)
 - in R_p Bereich: Lebensdauer $\tau_2 = 330$ ps; offenes Volumen entspricht dem einer Doppelleerstelle; Defekt wird durch Versetzungsringe stabilisiert
- exzellente Übereinstimmung mit SIMS-Profil von gegetertem Cu



R. Krause-Rehberg et al., Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 3932

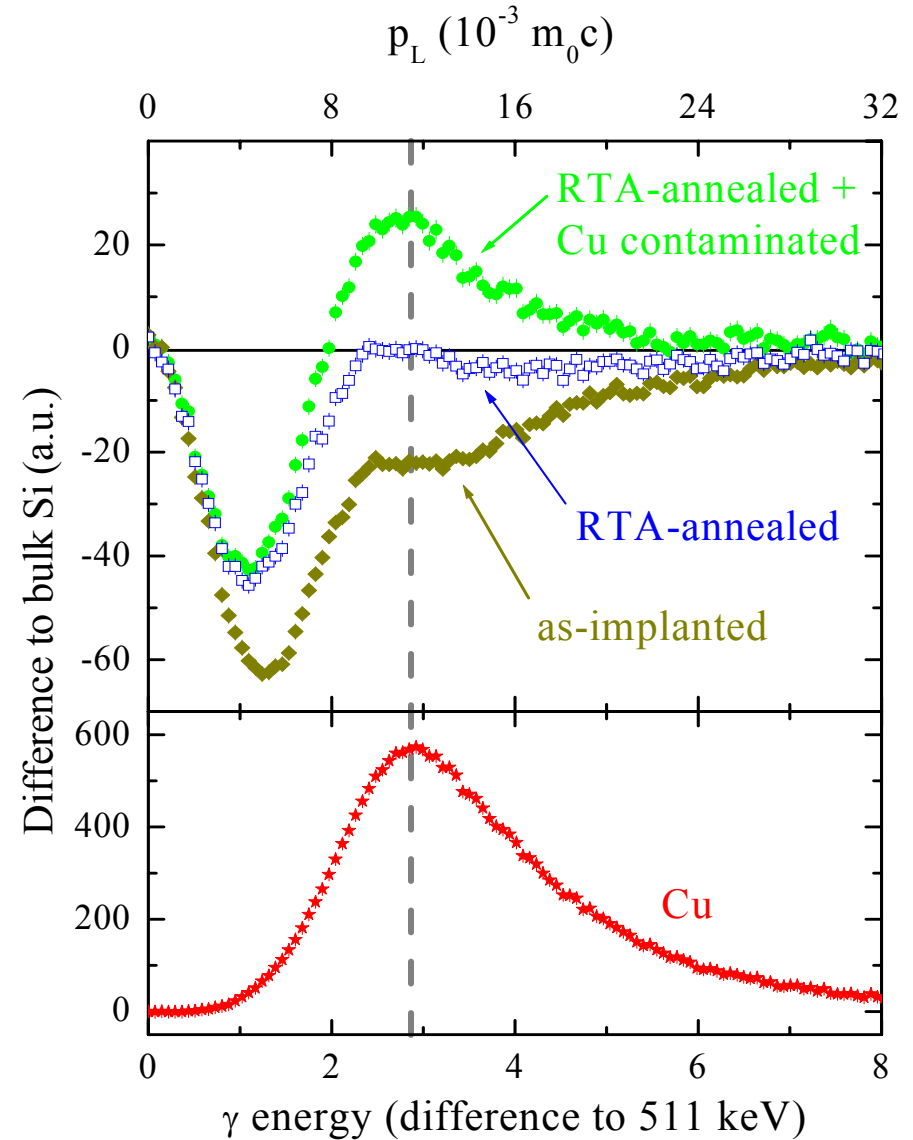


Nachweis von Cu mit Doppler-Koinzidenz

- Probe durch chemisches Abdünnen in $R_p/2$ -Region präpariert
- Doppler-Koinzidenz zeigt Cu in den Leerstellen-Agglomeraten

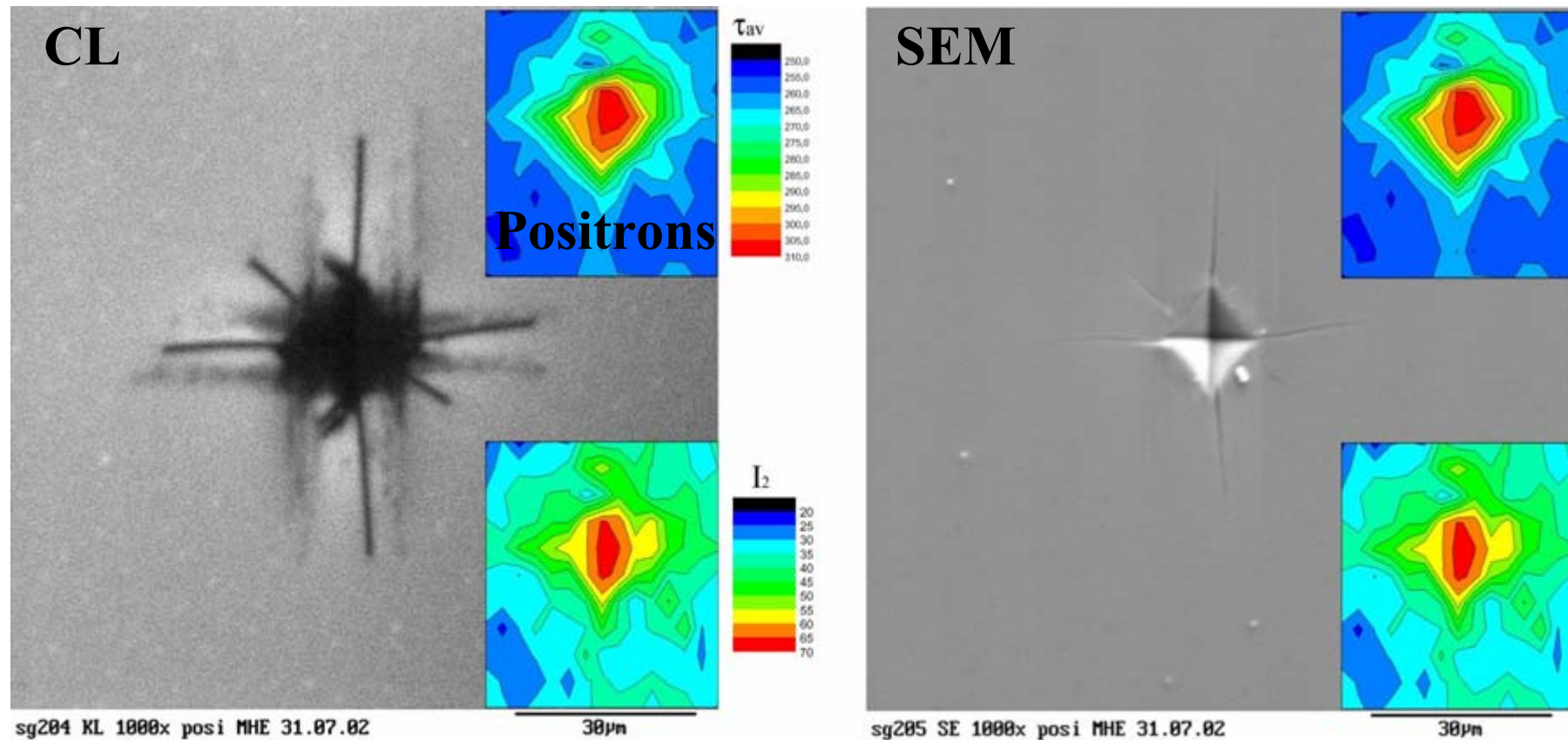
Getterzentren:

- $R_p/2$: Leerstellencluster
- R_p : Versetzungsringe



Mikrohardness indentation in GaAs

- Comparison of SEM, cathodoluminescence (CL) and Munich Positron Scanning Microscope; problem here at the moment: intensity



(Krause-Rehberg et al., 2002)

Forschungsthemen im Halleschen Positronenlabor

- thermische Leerstellen in Metallen und Legierungen
- **aushärtbare Al-Legierungen**
- **Defekte in Halbleitern (eingewachsen, bestrahlt)**
- **plastische Deformation von Metallen und Halbleitern**
- Sintern von Metallpulvern
- **Defektchemie in Verbindungshalbleitern**
- **Rolle von Leerstellen bei der Diffusion in Halbleitern**
- nanokristallines Ni
- **Polymere (offenes Volumen, Interdiffusion)**
- **nanoporöse Gläsern (Hohlräume 1...100 nm)**

fettgedruckte Themen sind aktuell in Bearbeitung



EPOS = ELBE Positron Source

Variety of applications in all field of materials science:

- defect-depth profiles due to surface modifications and ion implantation
- tribology (mechanical damage of surfaces)
- polymer physics (pores; interdiffusion; ...)
- low-k materials (thin high porous layers)
- defects in semiconductors, ceramics and metals
- epitaxial layers (growth defects, misfit defects at interface, ...)
- fast kinetics (e.g. precipitation processes in Al alloys; defect annealing; diffusion; ...)
- radiation resistance (e.g. space materials)
- many more ...

- EPOS will be the combination of a positron lifetime spectrometer, Doppler coincidence, and AMOC
- main features:
 - ultra high-intensity bunched positron beam ($E_+ = 1 \dots 30$ keV)
 - very good time resolution by using the unique primary time structure of ELBE
 - high quality spectra by lifetime and Doppler spectroscopy in coincidence mode
 - fast lifetime mode (single detector mode) for kinetic investigations
 - very high count rate ($> 10^6$ s⁻¹) by multi-detector array
 - conventional source included for Doppler measurements (when primary beam is not available)
 - fully remote control via Internet by user



Zusammenfassung und Ausblick

- Positronen: wertvolle Methode zur Charakterisierung von Werkstoffen in allen Bereichen
- Stand der Technik: Einsatz von Positronen-Mikrostrahl
- notwendig: intensivere Positronenquellen, z.B. FRM-II

Vortrag als PDF-File:

<http://positron.physik.uni-halle.de>

