

# Materialforschung mit Positronen

**R. Krause-Rehberg**

Universität Halle, FB Physik

mail@KrauseRehberg.de

Martin-Luther-Universität

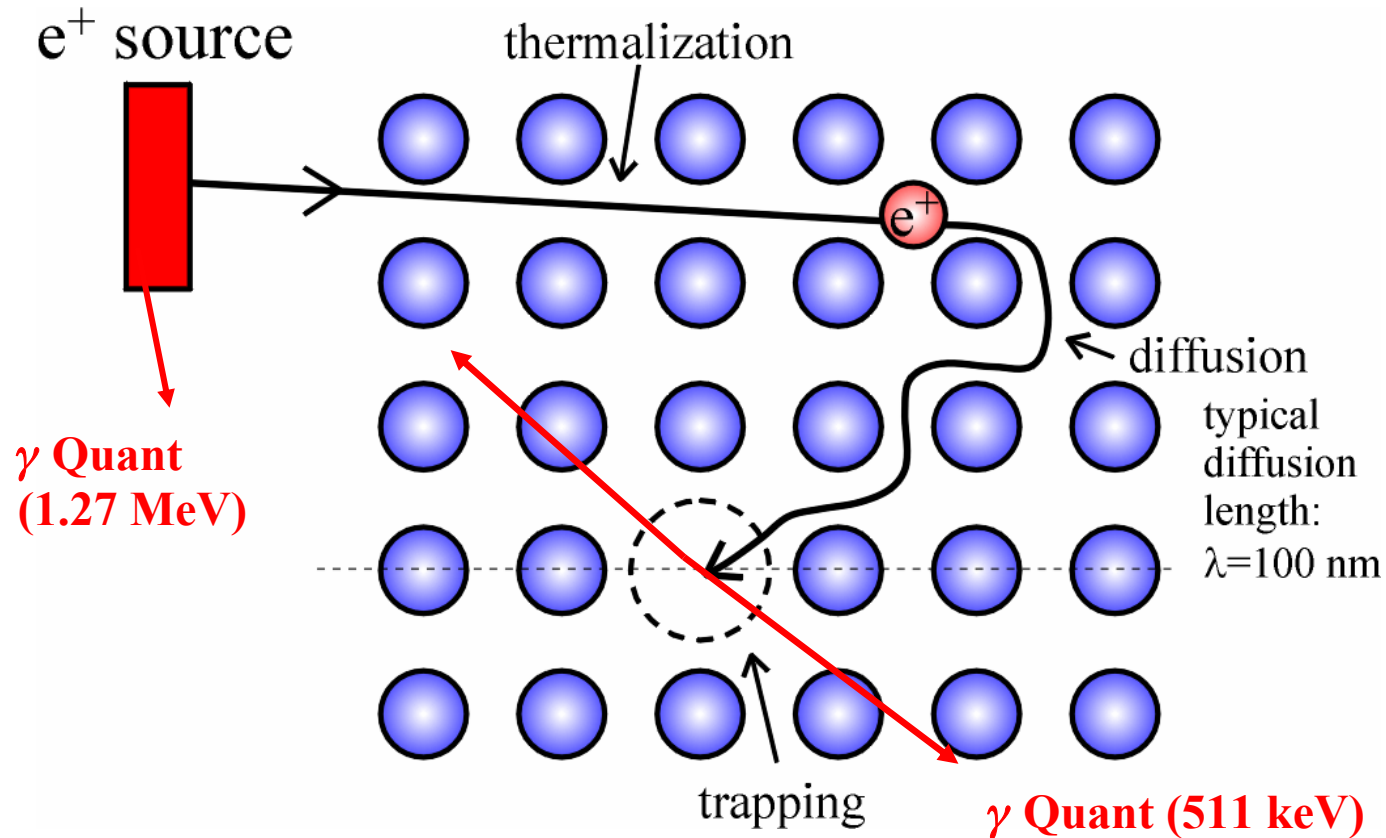


Halle-Wittenberg

- Die Positronenannihilation als Methode zum Defektnachweis
  - Techniken: Lebensdauer-Spektroskopie
  - Dopplerverbreiterung der Annihilationslinie
- Einige Beispiele
- Zusammenfassung

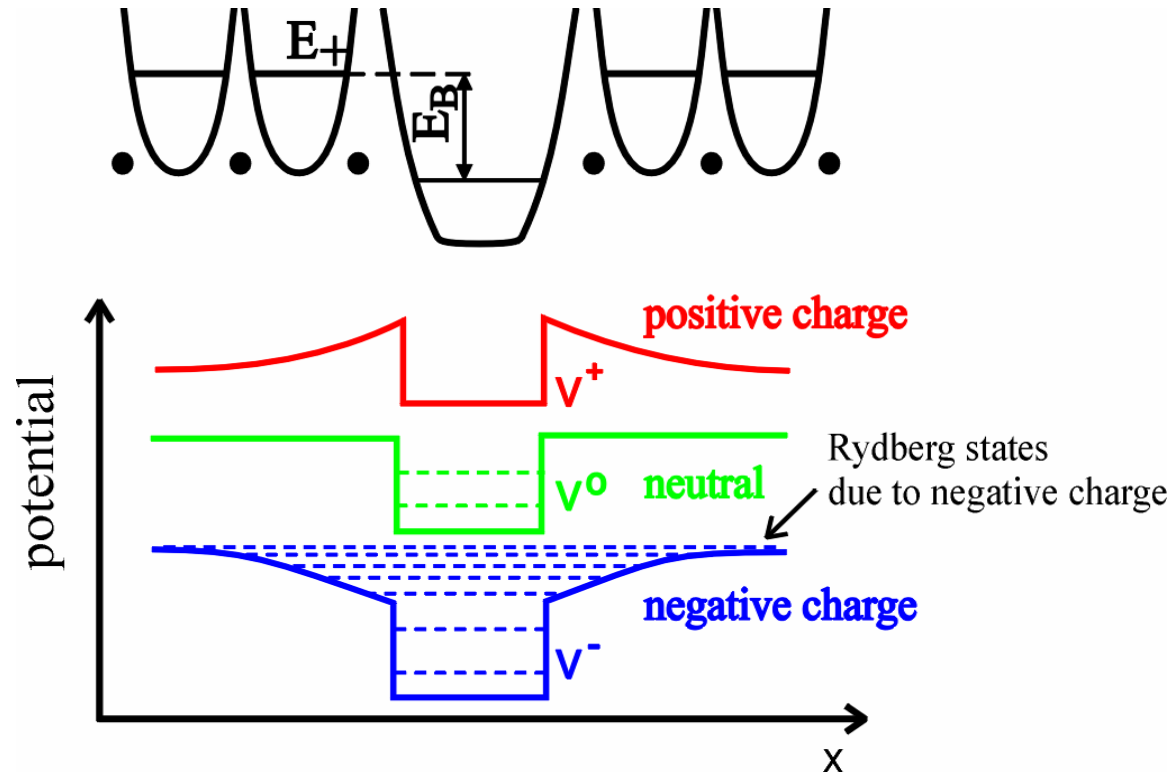


# Positroneneinfang durch Kristalldefekte



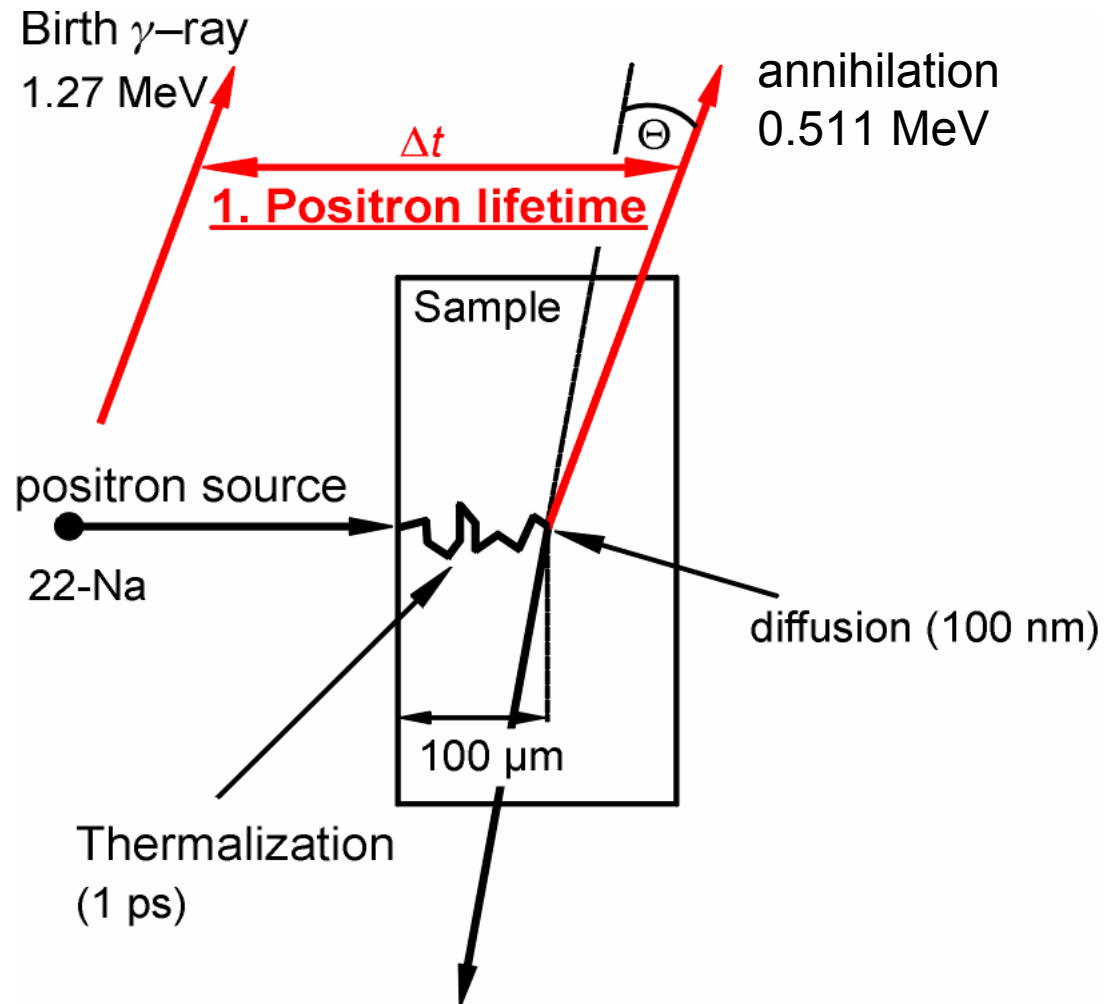
- Positronenwellenfunktion wird im Defekt lokalisiert
- Annihilationsparameter ändern sich, wenn Positron im Defekt zerstrahlt
- Defekte können nachgewiesen werden (Identifizierung und Quantifizierung)

# Das Einfangpotential von geladenen Leerstellen

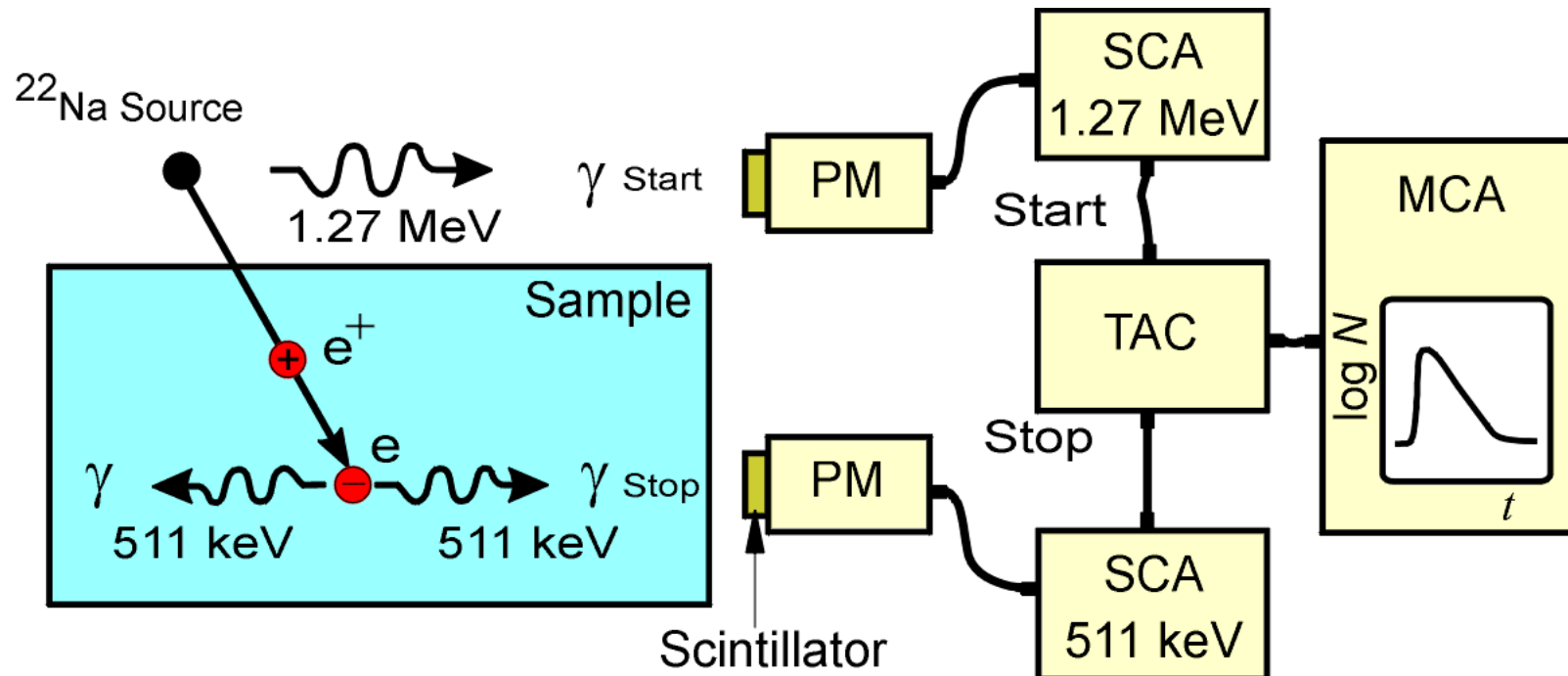


- Attraktives Potential durch fehlendes Atom (abstoßender Kern fehlt)
- in Halbleitern: Zusätzlicher Coulomb-Anteil ( $\propto 1/r \rightarrow$  ist weit ausgedehnt)
- kein Positroneneinfang durch positive Leerstellen

# Die Positronenlebensdauer-Messung

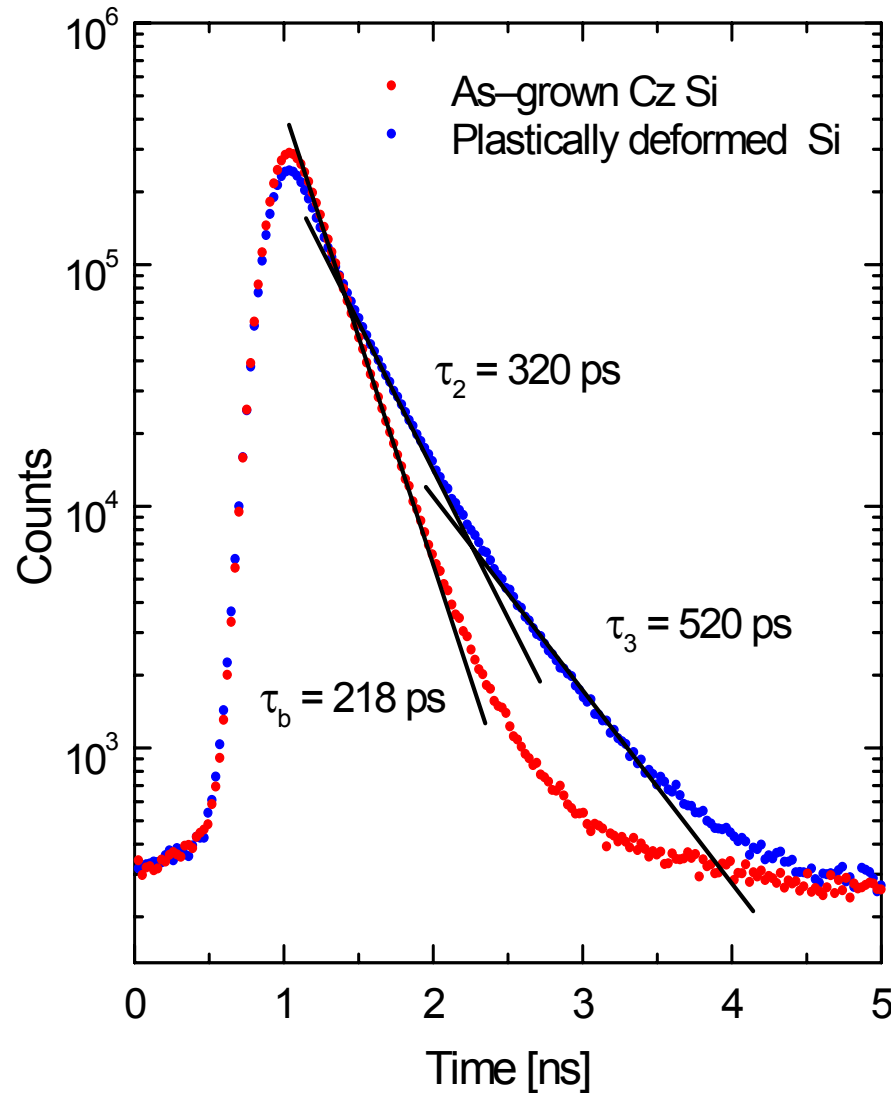


# Die Messung der Positronenlebensdauer



- Positronenlebensdauer wird als Zeitdifferenz gemessen zwischen  $1.27\text{ MeV}$  Gammaquant ( $\beta^+$ -Zerfall) und einem  $0.511\text{ MeV}$  Quant (Annihilationsprozeß)
- PM=Sekundärelektronenvervielfacher; SCA=Einkanalanalysator (Constant-Fraction Typ); TAC=Zeit-Impulshöhen-Konverter; MCA= Vielkanalanalysator

# Positronenlebensdauer-Spektren



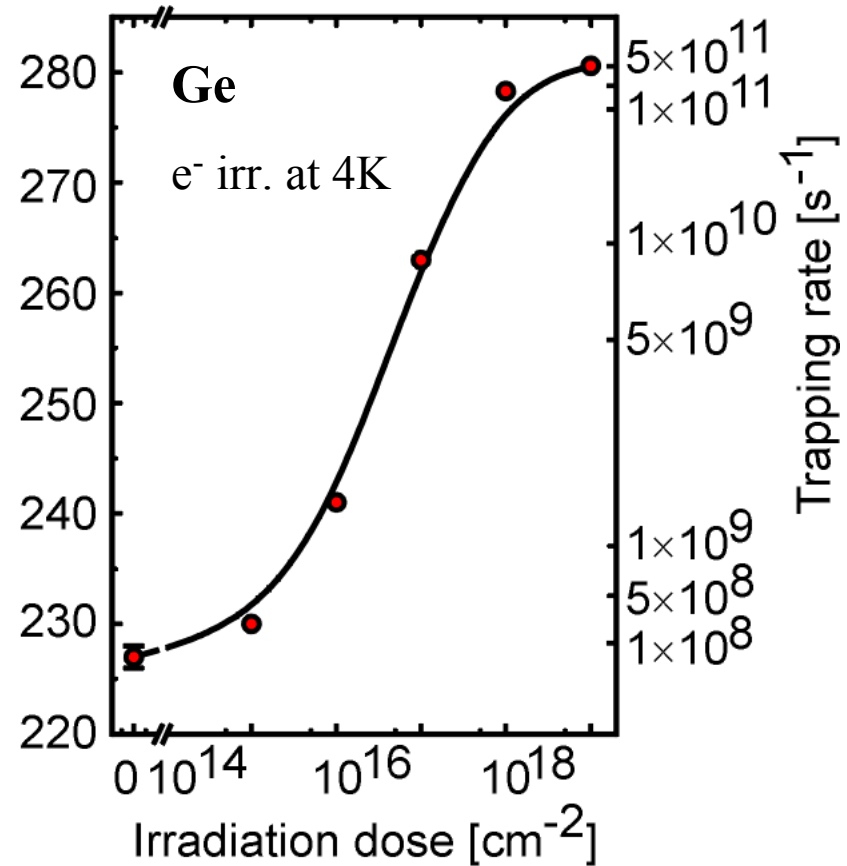
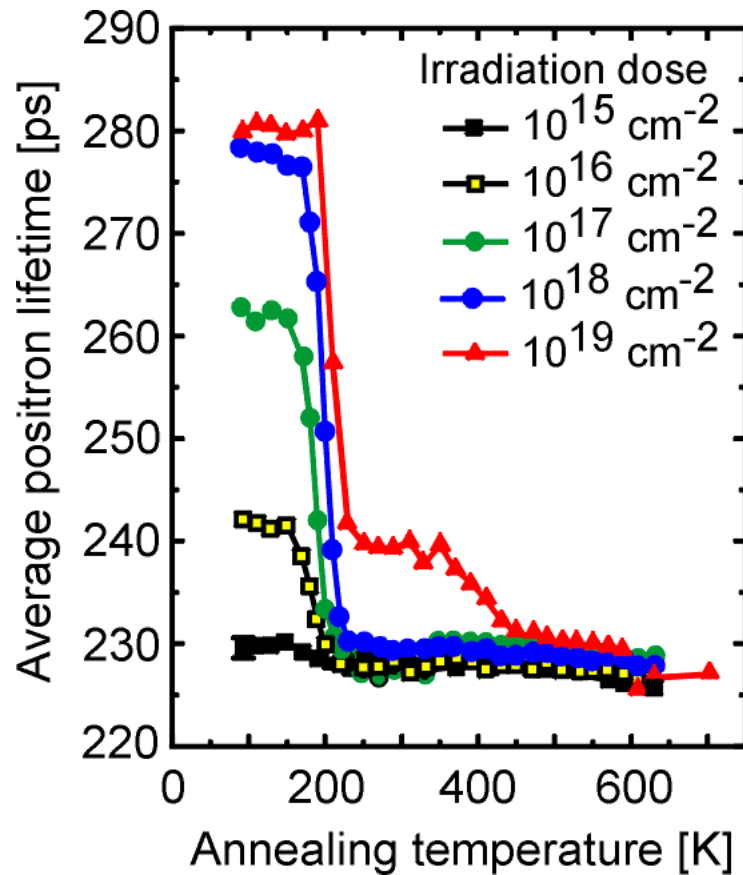
- Lebensdauerspektren bestehen aus exponentiellen Zerfallstermen
- Einfang von Positronen in Defekte mit offenem Volumen führt zu langen Komponenten im Spektrum
- Spektrenanalyse wird mittels nicht-linearer Anpassroutinen nach Subtraktion von Untergrund und Quellanteil durchgeführt
- Ergebnis: Lebensdauern  $\tau_i$  und Intensitäten  $I_i$

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



# Defekte in Ge nach Elektronenbestrahlung

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



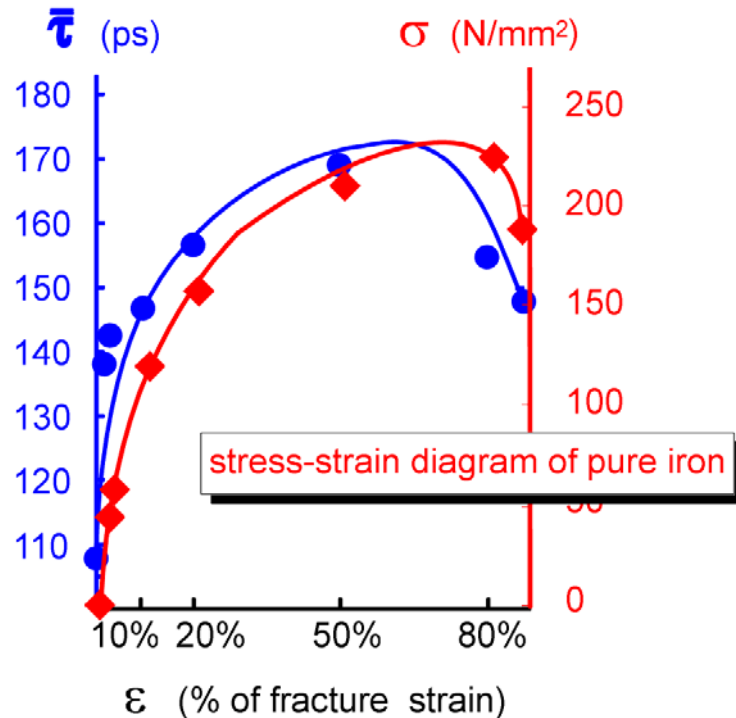
(Polity et al., 1997)



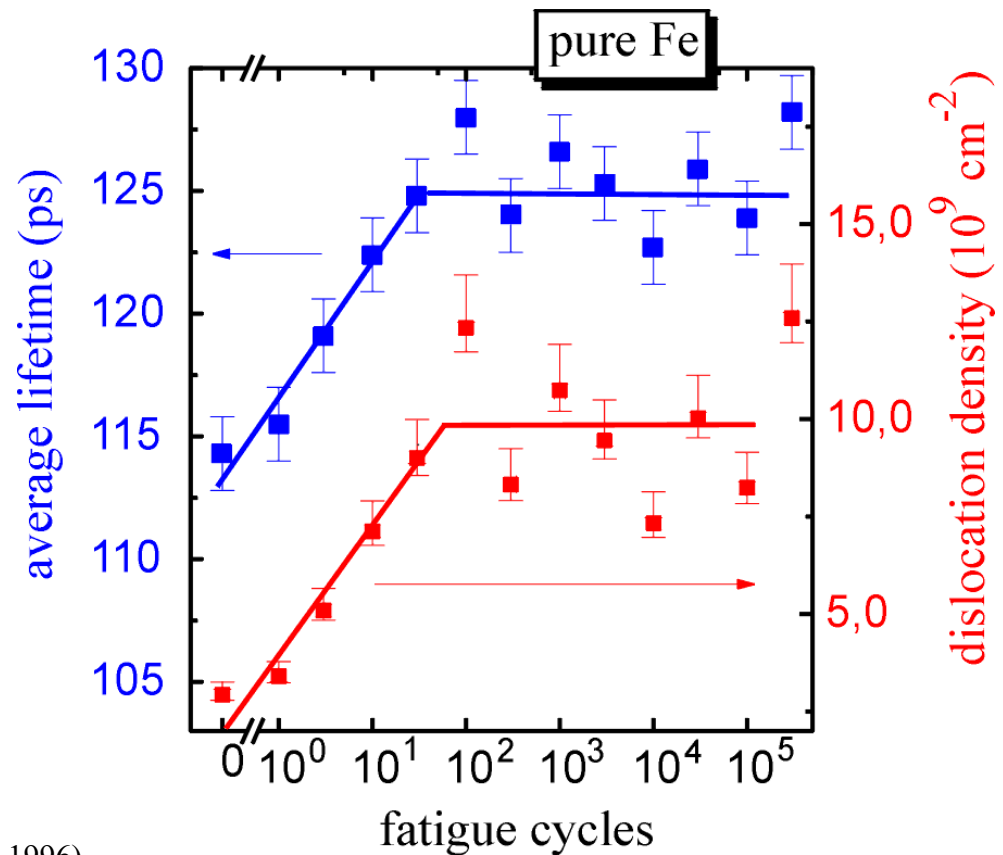
# Defekte in Eisen im Zugversuch und nach Ermüdung

- ausgedehnte Studie von Defekten in mechanisch geschädigtem Eisen und Stahl
- Positronen sind sehr empfindlich für Nano-Defekte: Nachweis der Defektgeneration bereits im Hookschen Bereich der Spannungs-Dehnungs-Kurve

average positron lifetime in pure iron after tensile strain

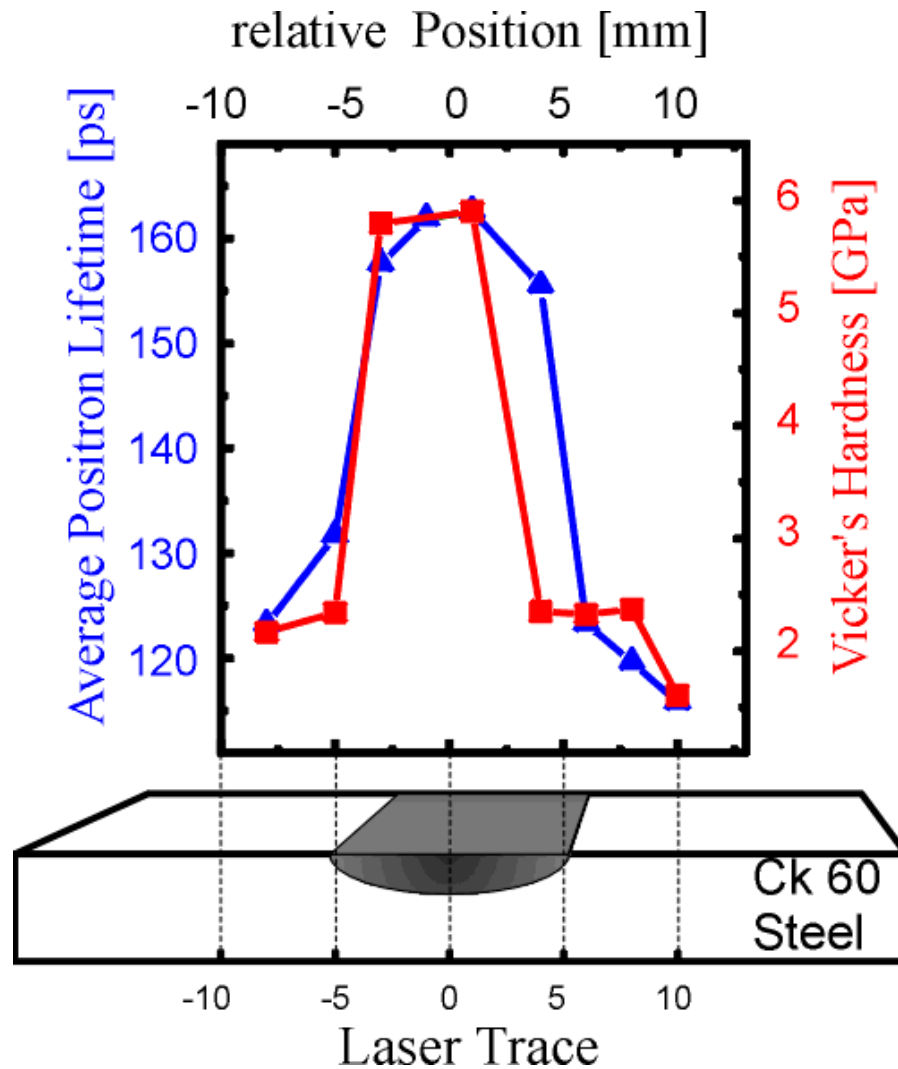


(Somieski et al., 1996)





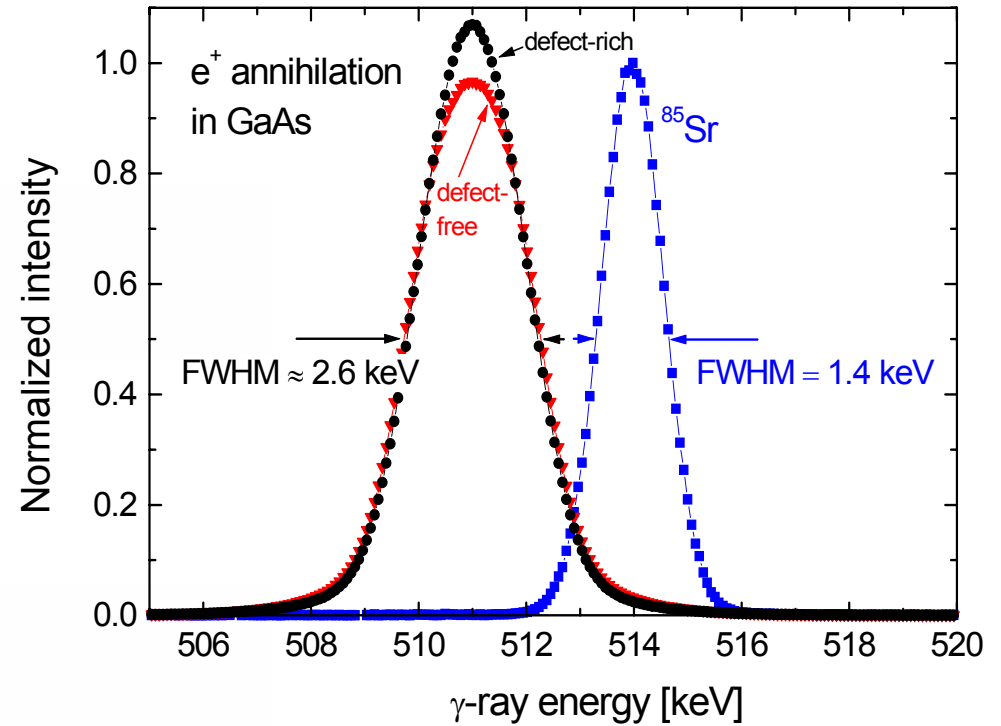
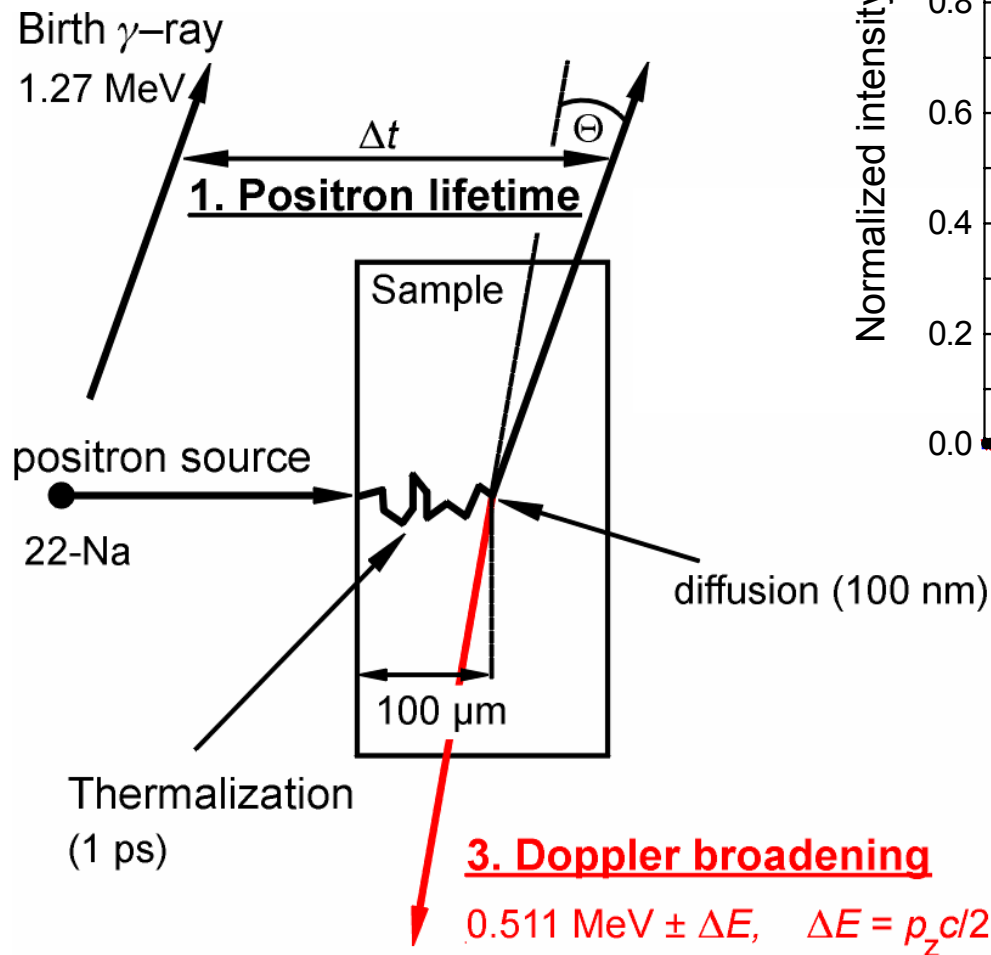
# Laserhärtung von Stahl



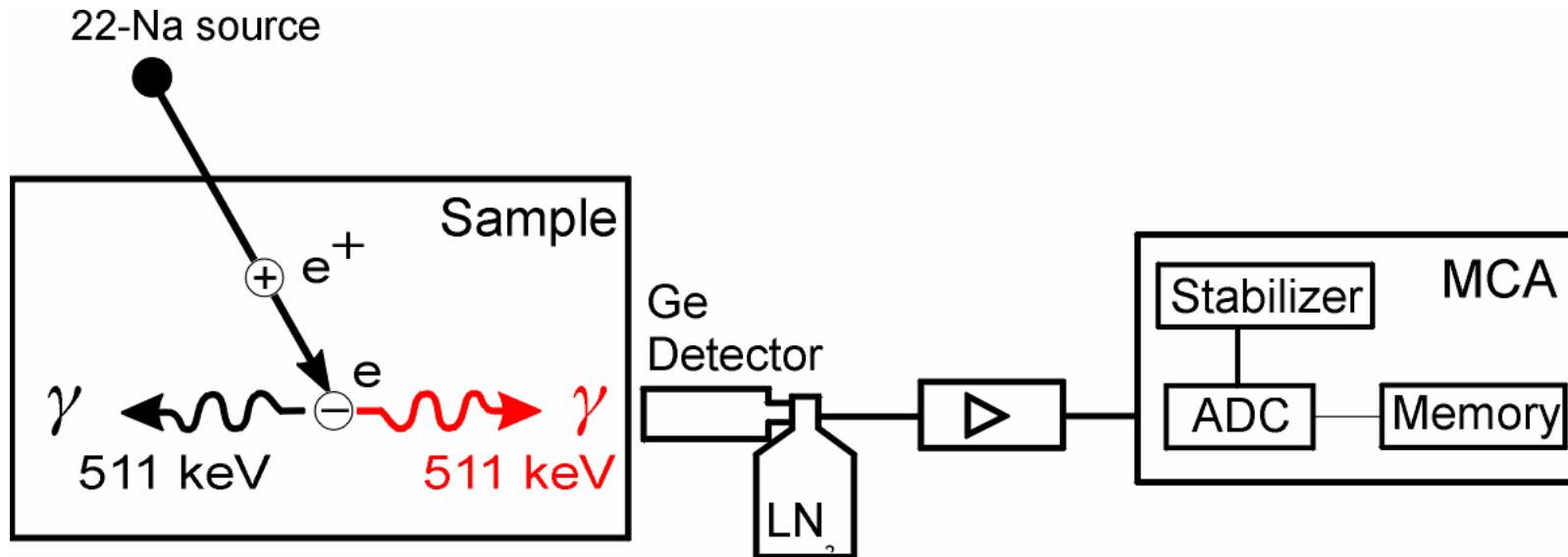
- oberflächliche Härtung von Stahl mit Laserpulsen
- Laserleistung 1330 W, 16 mm/s
- Härtung durch mikrostrukturelle Umwandlung des Stahl und durch Bildung von Versetzungen
- Positronen sind nicht für Härte empfindlich, aber für Nanodefekte

(Somieski et al., 1996)

# Die Dopplerverbreiterung der Annihilationslinie

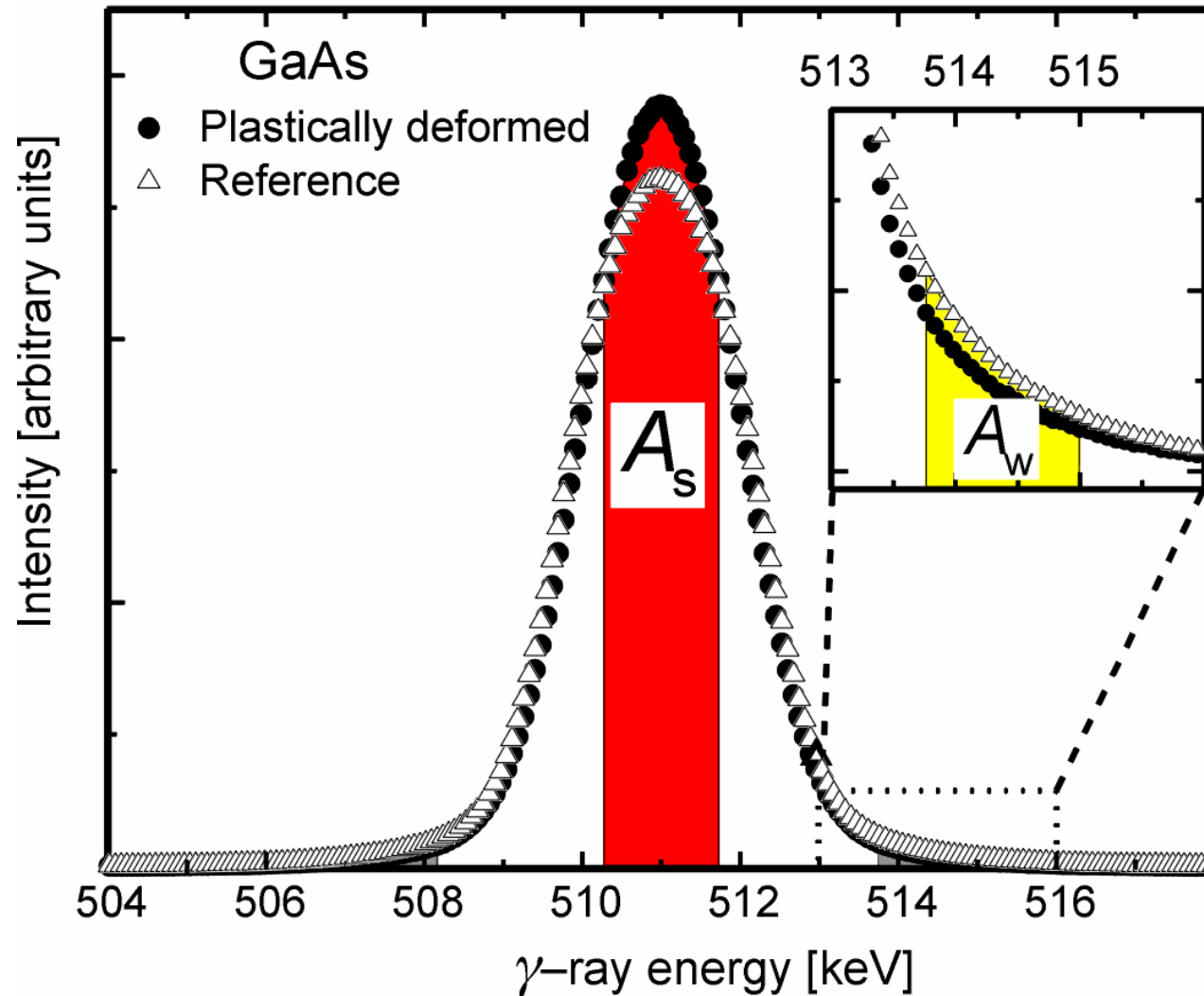


# Messung der Dopplerverbreiterung der Annihilationslinie



- Elektronenimpuls in Ausbreitungsrichtung der  $511\text{ keV}$   $\gamma$ -Quanten führt zur Dopplerverbreiterung der Annihilationslinie
- kann mittels Energie-dispersiver Ge-Reinstdetektoren gemessen werden

# Linienform-Parameter



**S-Parameter:**

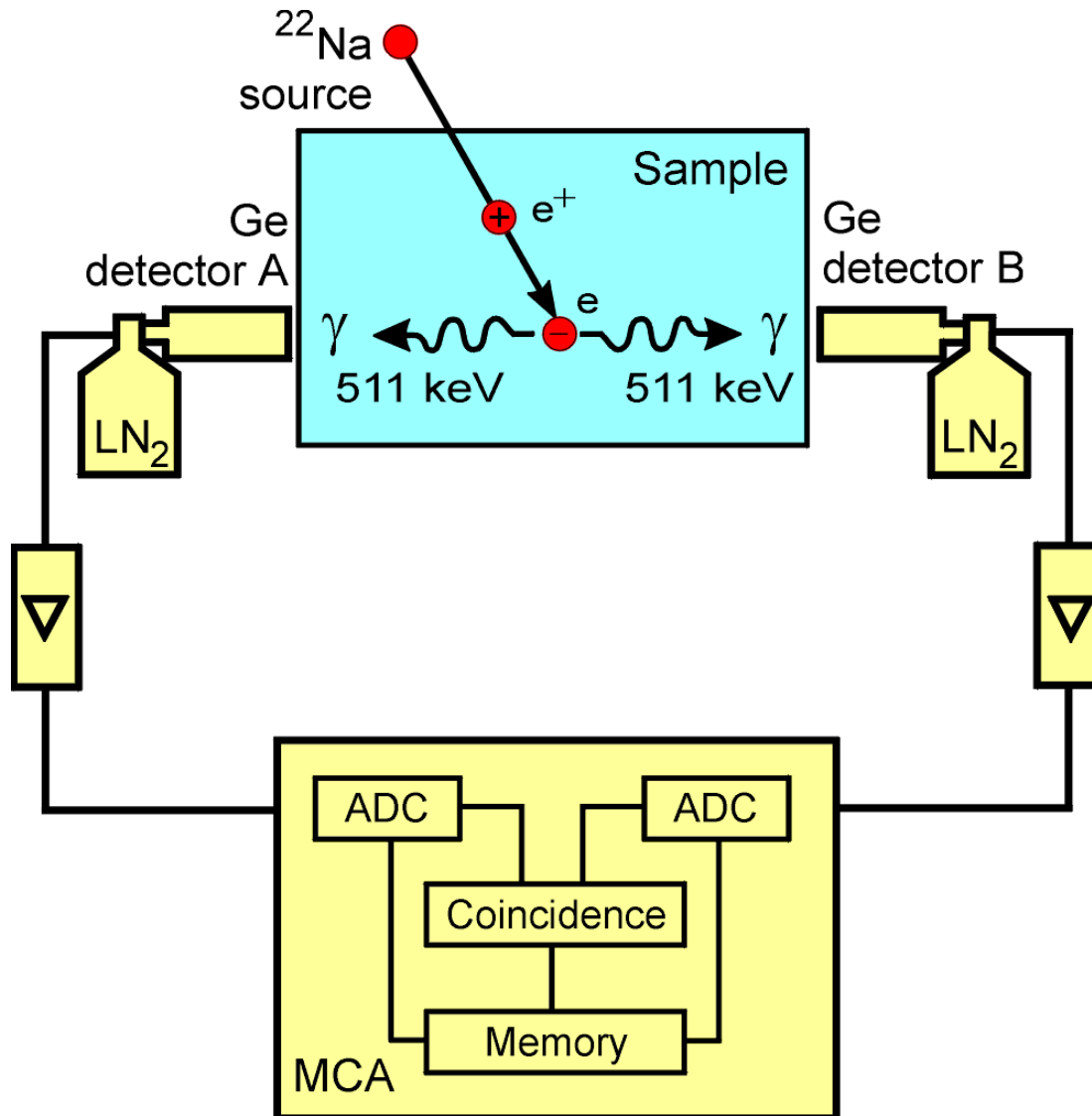
$$S = A_S/A_0$$

**W-Parameter:**

$$W = A_W/A_0$$

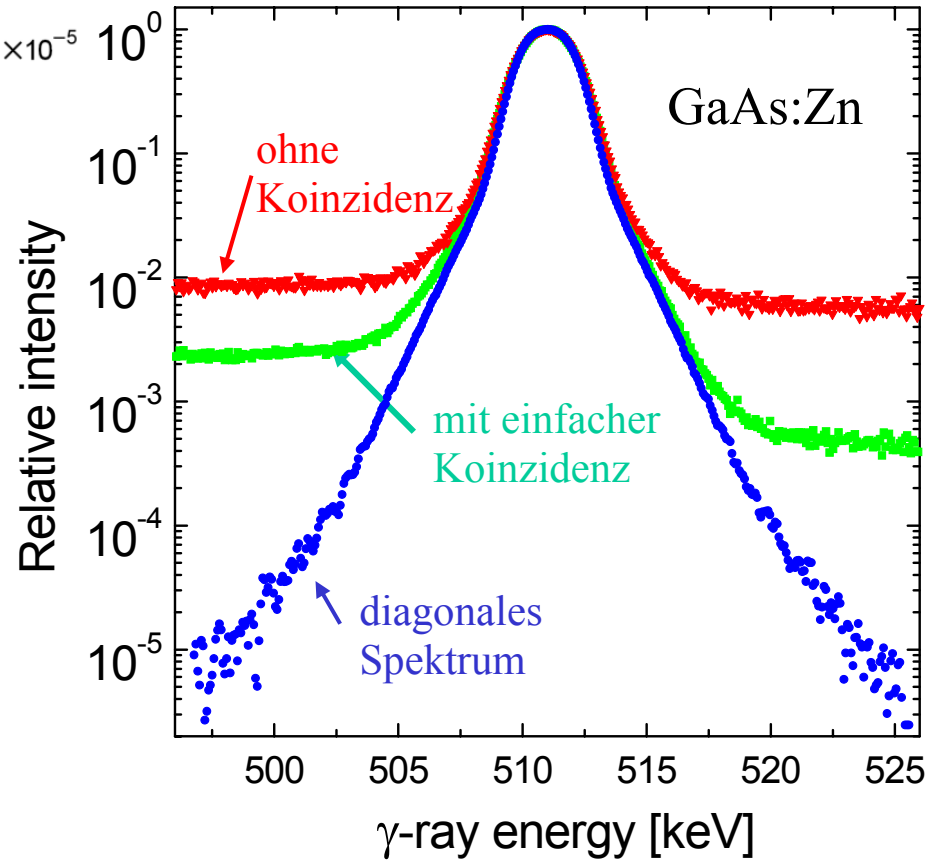
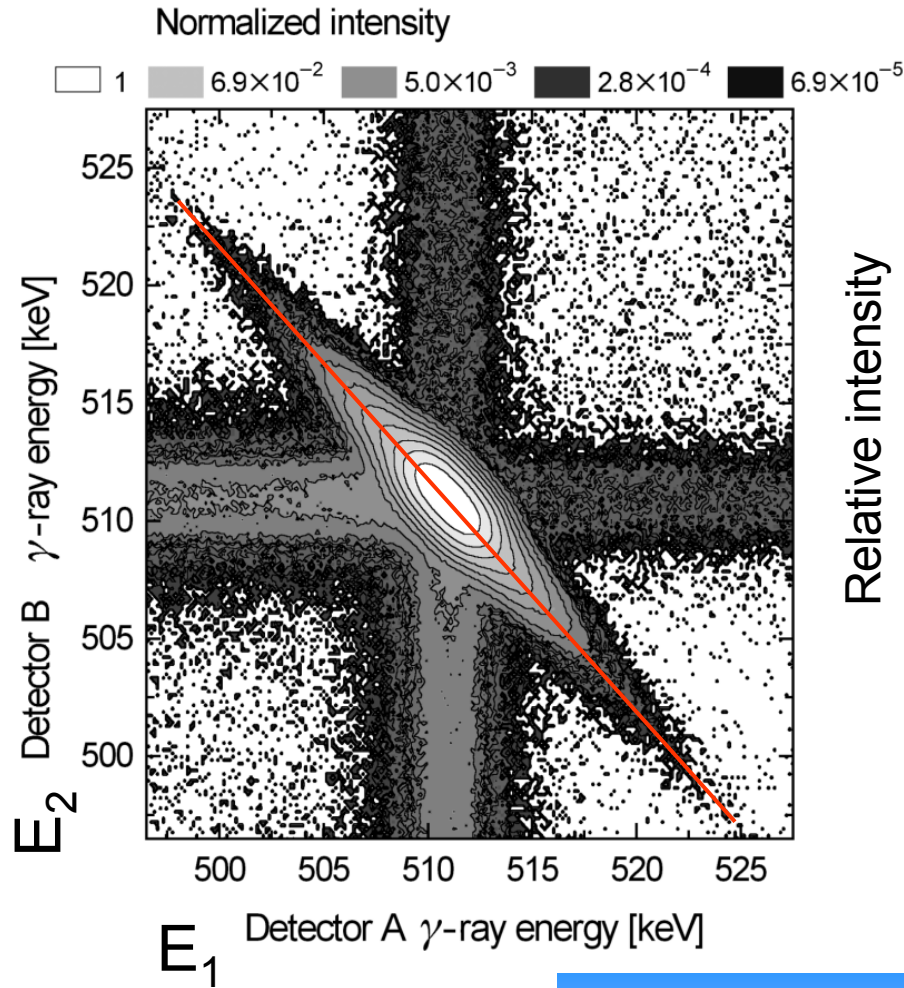
W-Parameter hauptsächlich durch Annihilation mit Core-Elektronen bestimmt (chemische Information)

# Die Doppler-Koinzidenz-Spektroskopie



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

# Doppler-Koinzidenz-Spektren

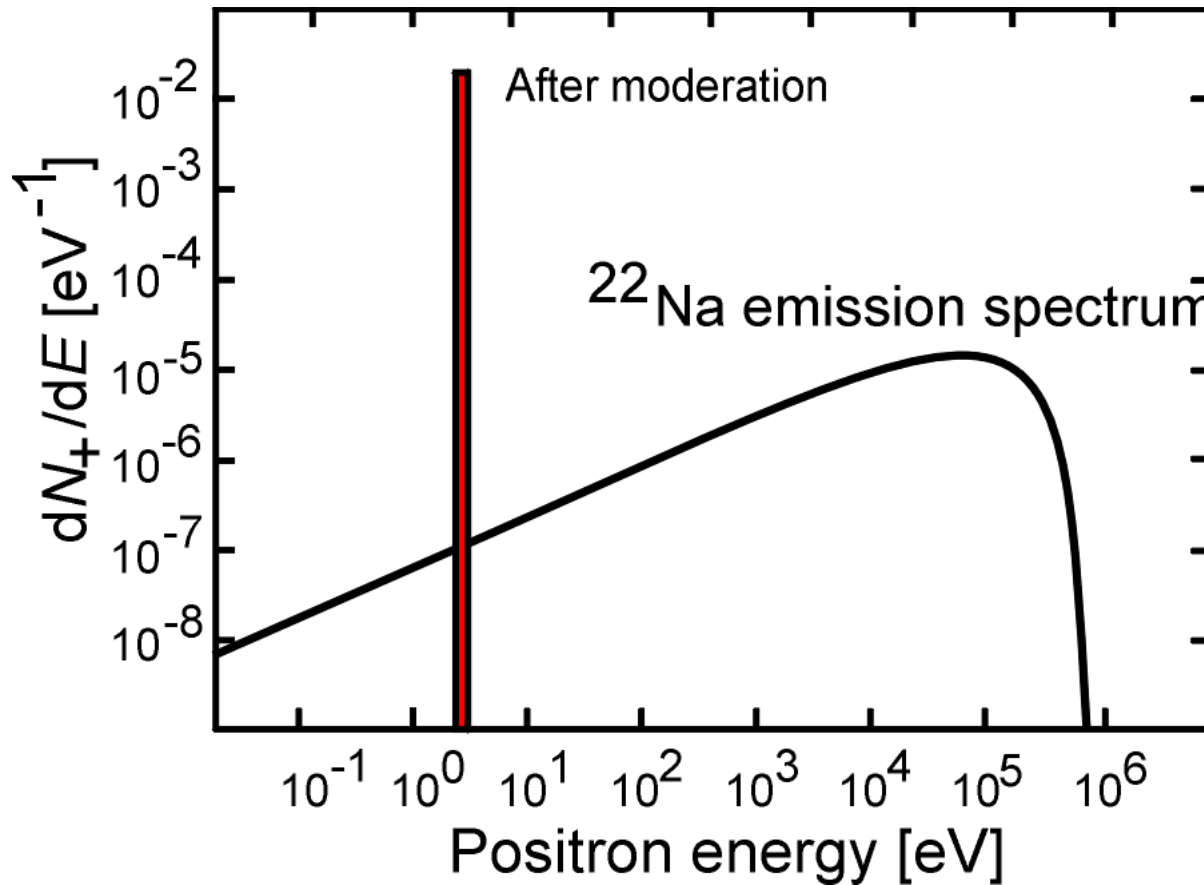


$$E_1 + E_2 = 2 m_0 c^2 = 1022 \text{ keV}$$

ist Gleichung der diagonalen Geraden



# Informationstiefe der Positronenmessung



- breites Emission-Spektrum bis 540 keV
- tiefe Implantation in Probe
- ungeeignet für Untersuchung dünner Schichten
- monoenergetische Positronen nötig
- Moderation mittels Metallfolien

mittlere (maximale) Implantationstiefe von unmoderierten Positronen ( $1/e$  0.999):

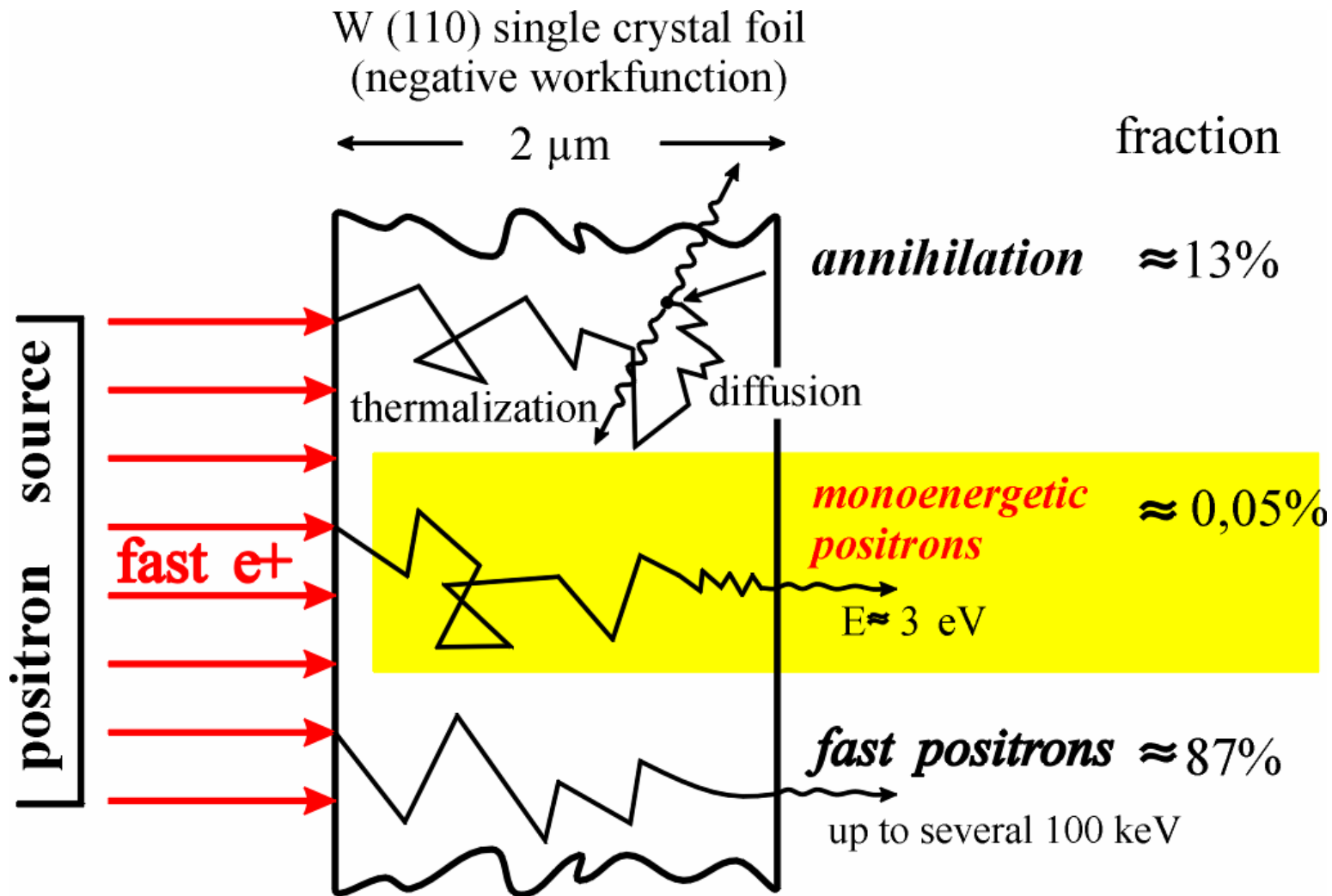
Si:  $50\mu\text{m}$  ( $770\mu\text{m}$ )

GaAs:  $22\mu\text{m}$  ( $330\mu\text{m}$ )

PbS:  $15\mu\text{m}$  ( $220\mu\text{m}$ )



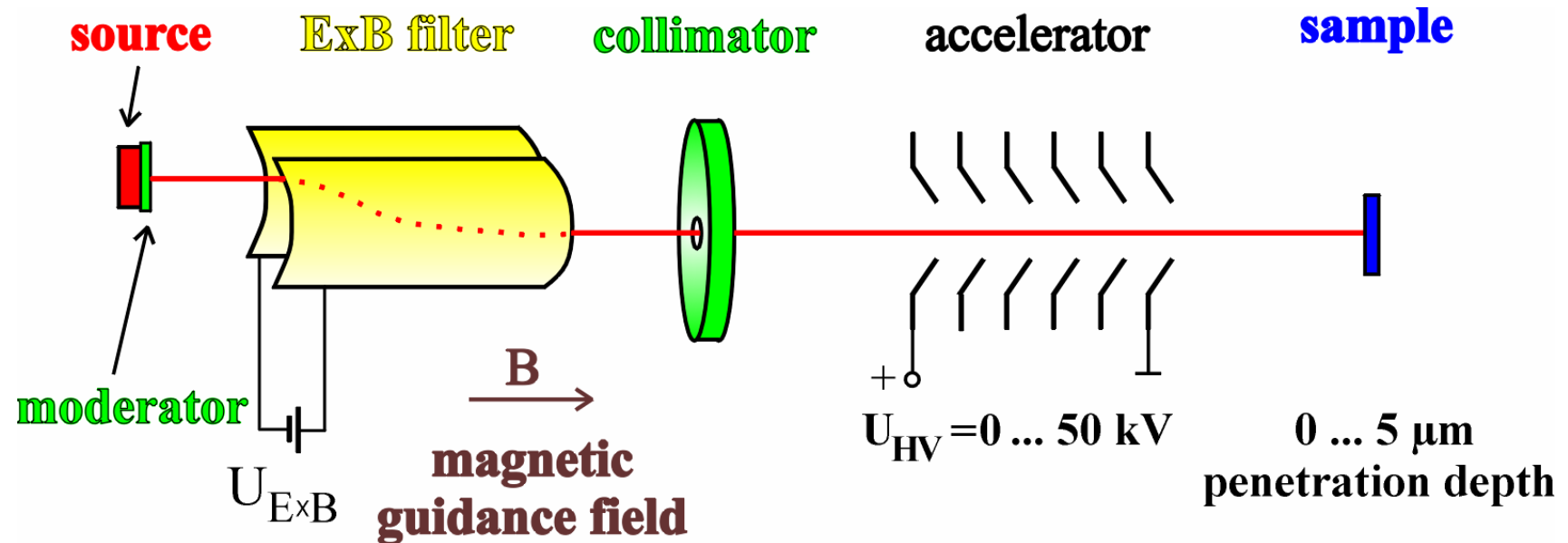
# Moderation von Positronen



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



# Das Positronenstrahlsystem in Halle



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

# Das Positronenstrahlsystem in Halle

Strahlventil

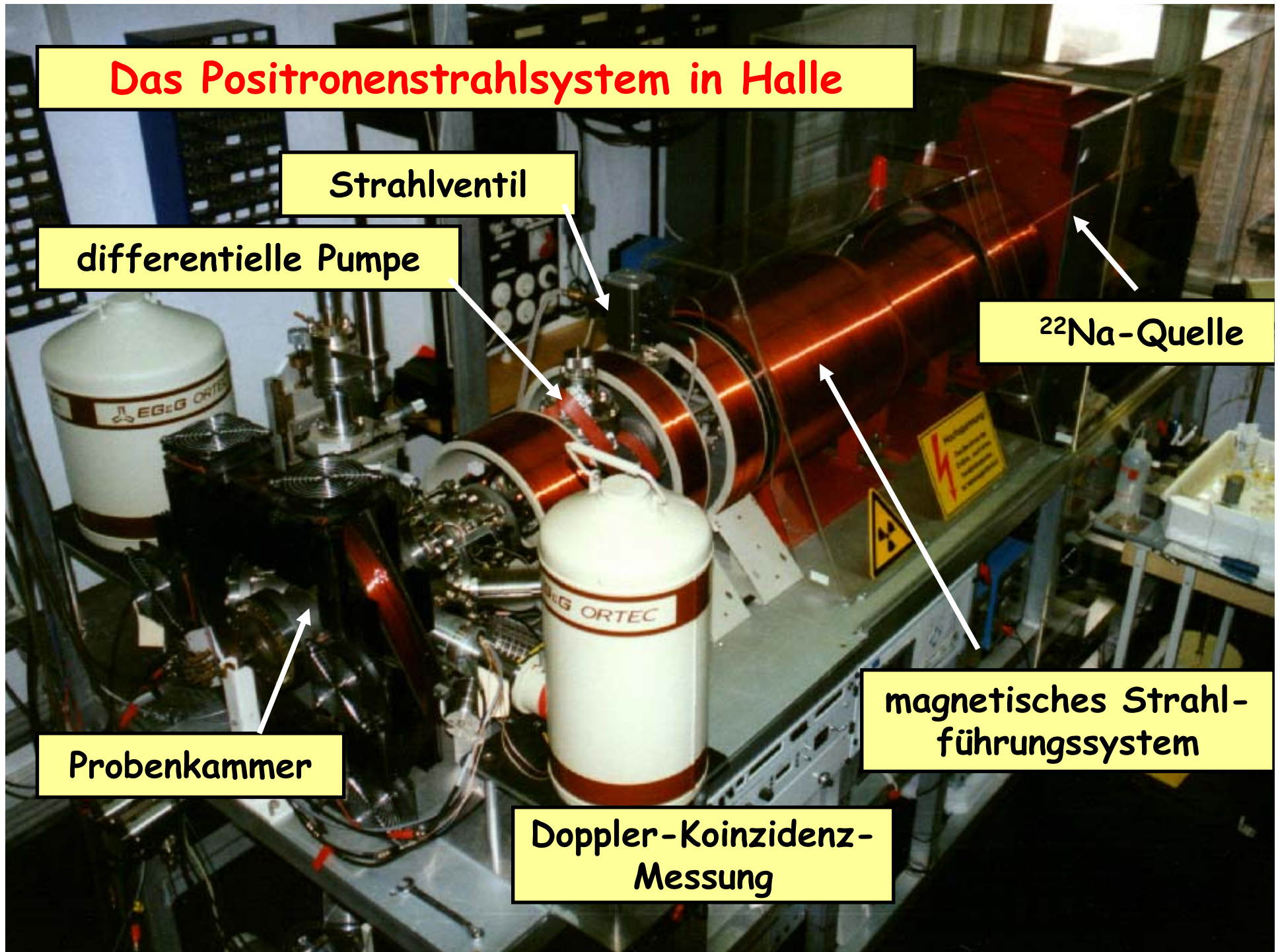
differentielle Pumpe

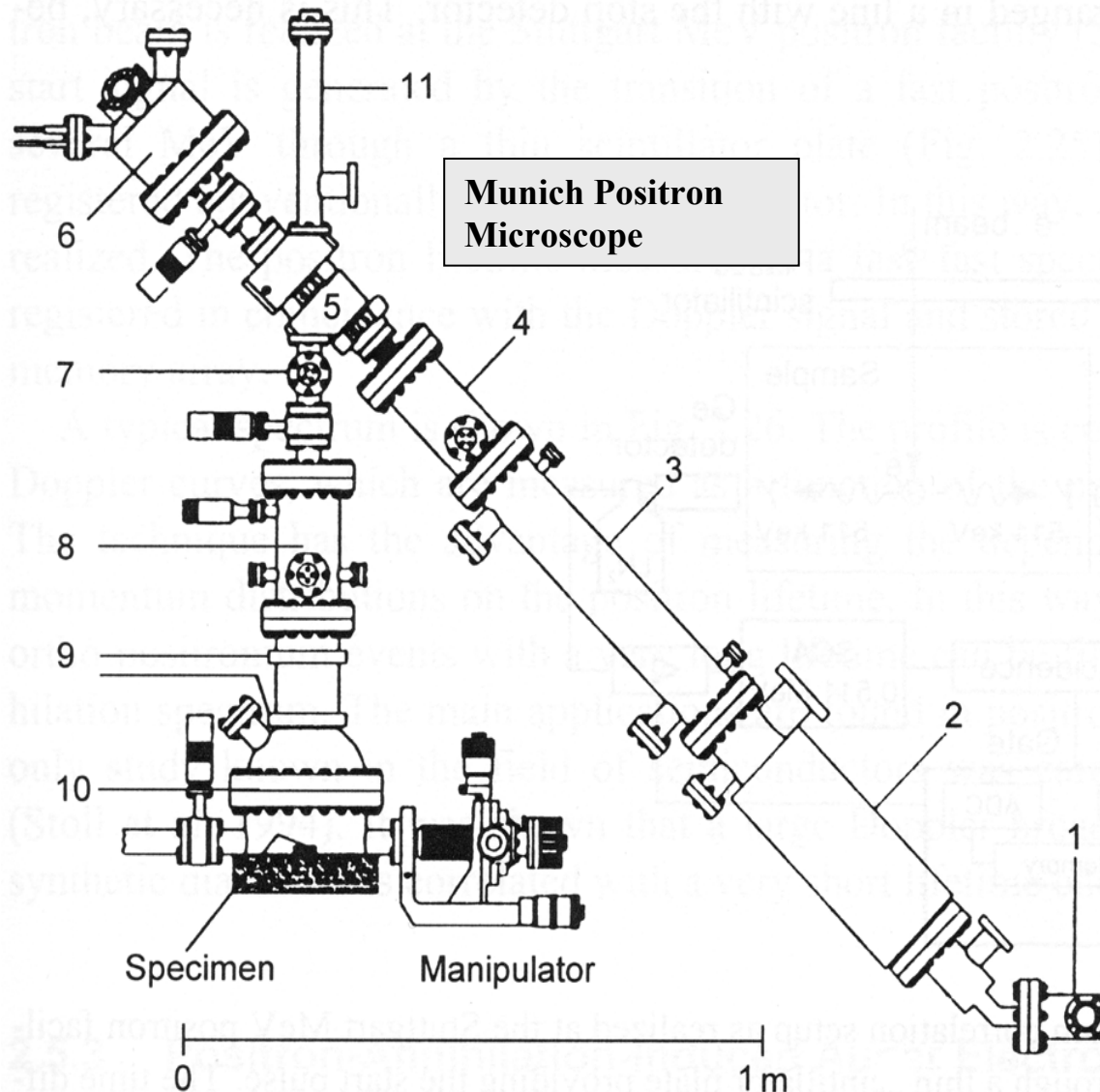
$^{22}\text{Na}$ -Quelle

Probenkammer

magnetisches Strahl-  
führungssystem

Doppler-Koinzidenz-  
Messung





# Laterale Auflösung mittels Positronen- Raster-Mikroskop

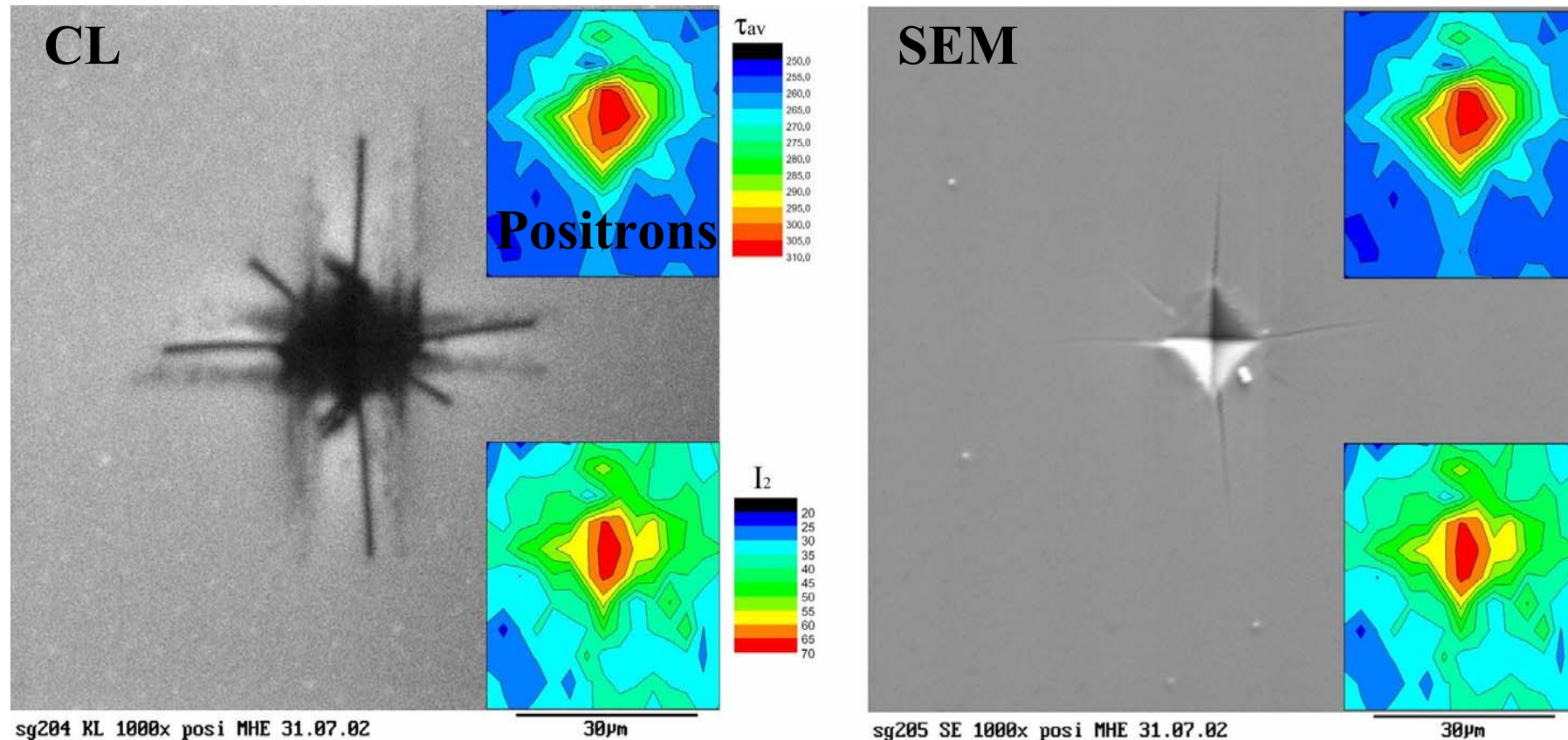
- laterale Auflösung ca.  $1 \mu\text{m}$
- Auflösung durch Positronen-diffusion limitiert (ca. 100nm)
- anderes System an Univ. Bonn

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



# Beispiel: Mikrohärteeindruck in GaAs

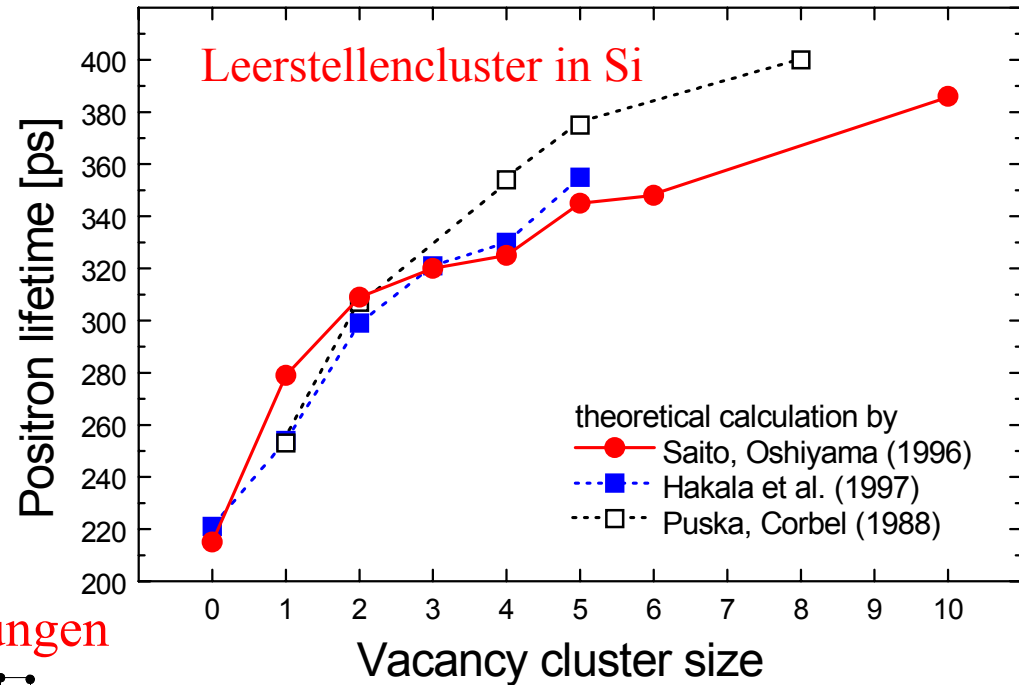
- Vergleich von Rasterelektronenmikroskopie (SEM), Kathodolumineszenz (CL) und dem Münchener Raster-Positronen-Mikroskop; Problem hier: Intensität



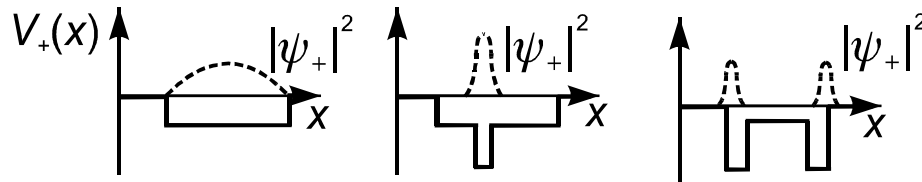
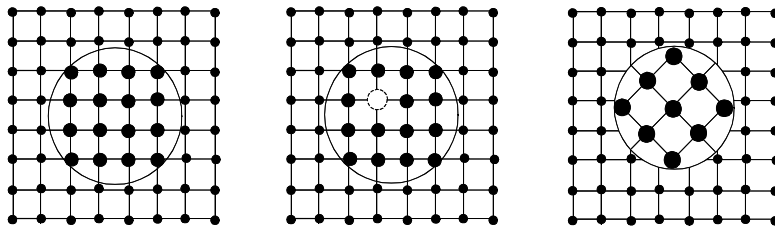
(Krause-Rehberg et al., 2002)

# Welche Defekte?

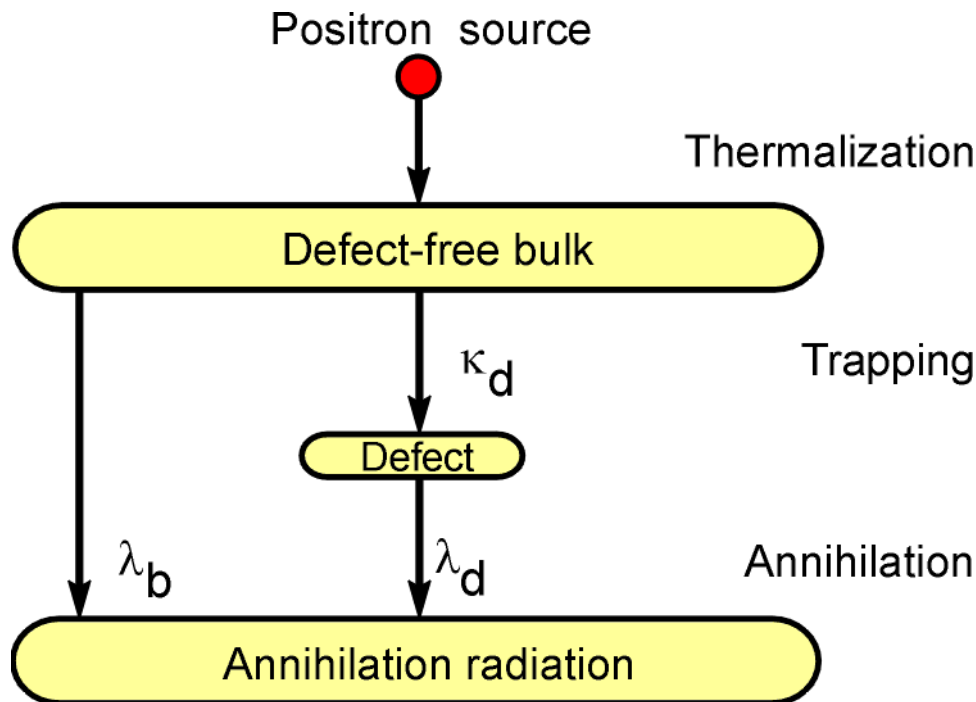
- Defekte mit offenem Volumen:
  - Leerstellen & ihre Agglomerate
  - Versetzungen (Defekte auf der Versetzungslinie)
  - Korngrenzen (für Körner  $< 1\mu\text{m}$ )
- Defekte ohne offenes Volumen:
  - Ausscheidungen
  - negativ geladene Defekte, z.B. akzeptorartige Verunreinigungen in Halbleitern



## Positroneneinfang in/an Ausscheidungen



# Positroneneinfang durch einen Defektyp



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

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

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:

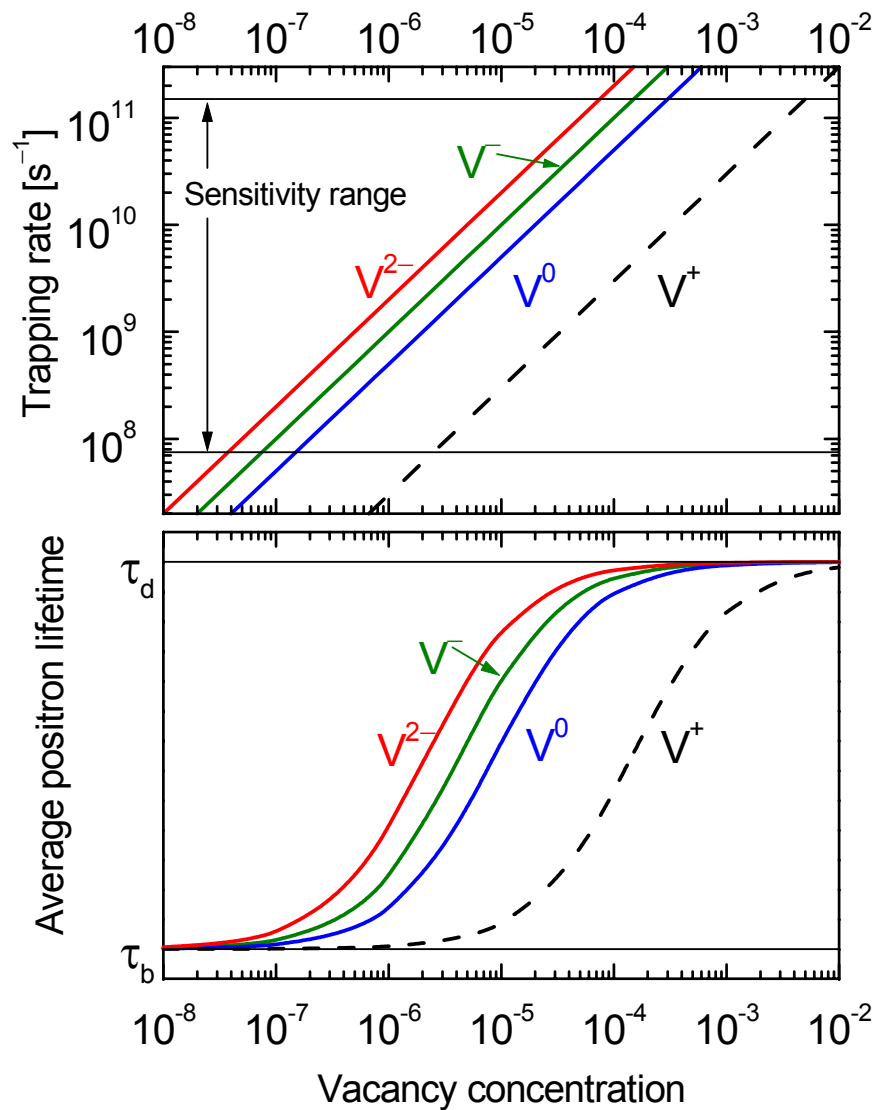
$$\tau_1 = \frac{1}{\lambda_b + \kappa_d}, \quad \tau_2 = \frac{1}{\lambda_d}$$

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

Die  $\tau_i$  und  $I_i$  werden gefittet  $\Rightarrow$  **Ergebnis:**  
Einfangrate  $\kappa$

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

# Bestimmung absoluter Defektkonzentrationen

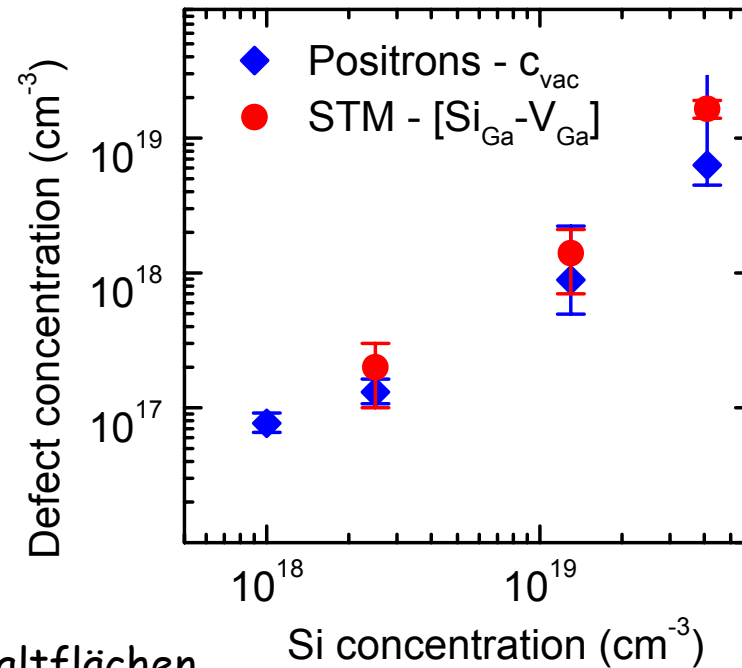
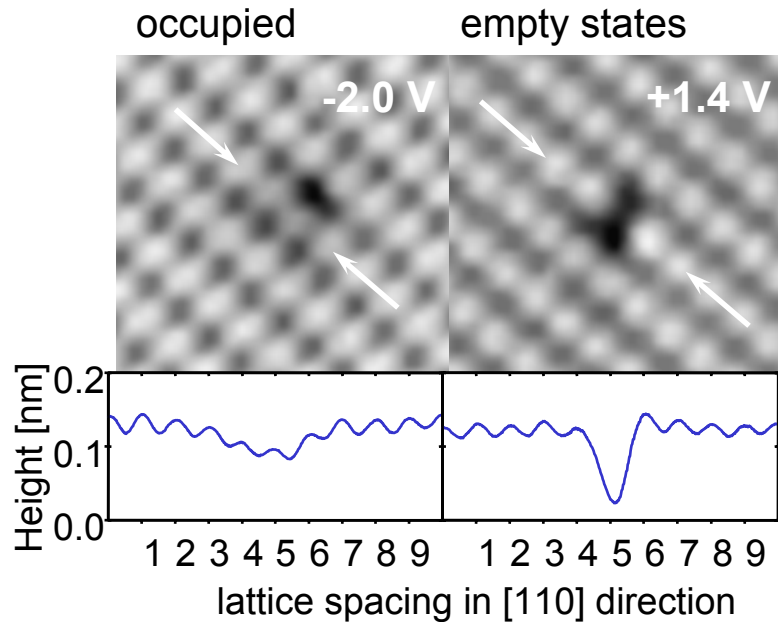


- Der Einfangkoeffizient  $\mu$   
 $\kappa = \mu C$   
 muss durch eine unabhängige Methode bestimmt werden
- Positroneneinfang kann stark von Temperatur abhängen  $\Rightarrow \mu = f(T)$

Defekt in $Si_{300K}$	$\mu$ ( $10^{15} s^{-1}$ )
$V^-$	1
$V^{2-}$	2
$V^0$	0.5
$V^+$	$< 0.1$
Versetzung	$1 cm^2 s^{-1}$
Leerstellen-cluster	$n \cdot \mu_{1V}$



# Identifikation von $V_{Ga}$ - $Si_{Ga}$ -Komplexen in GaAs:Si



- Rastertunnelmikroskopie an GaAs-(110) Spaltflächen
- Defekt als  $V_{Ga}$ - $Si_{Ga}$  Komplex identifiziert
- Quantifizierung → Übereinstimmung

Einfachleerstellen in GaAs:Si sind  $V_{Ga}$ - $Si_{Ga}$ -Komplexe

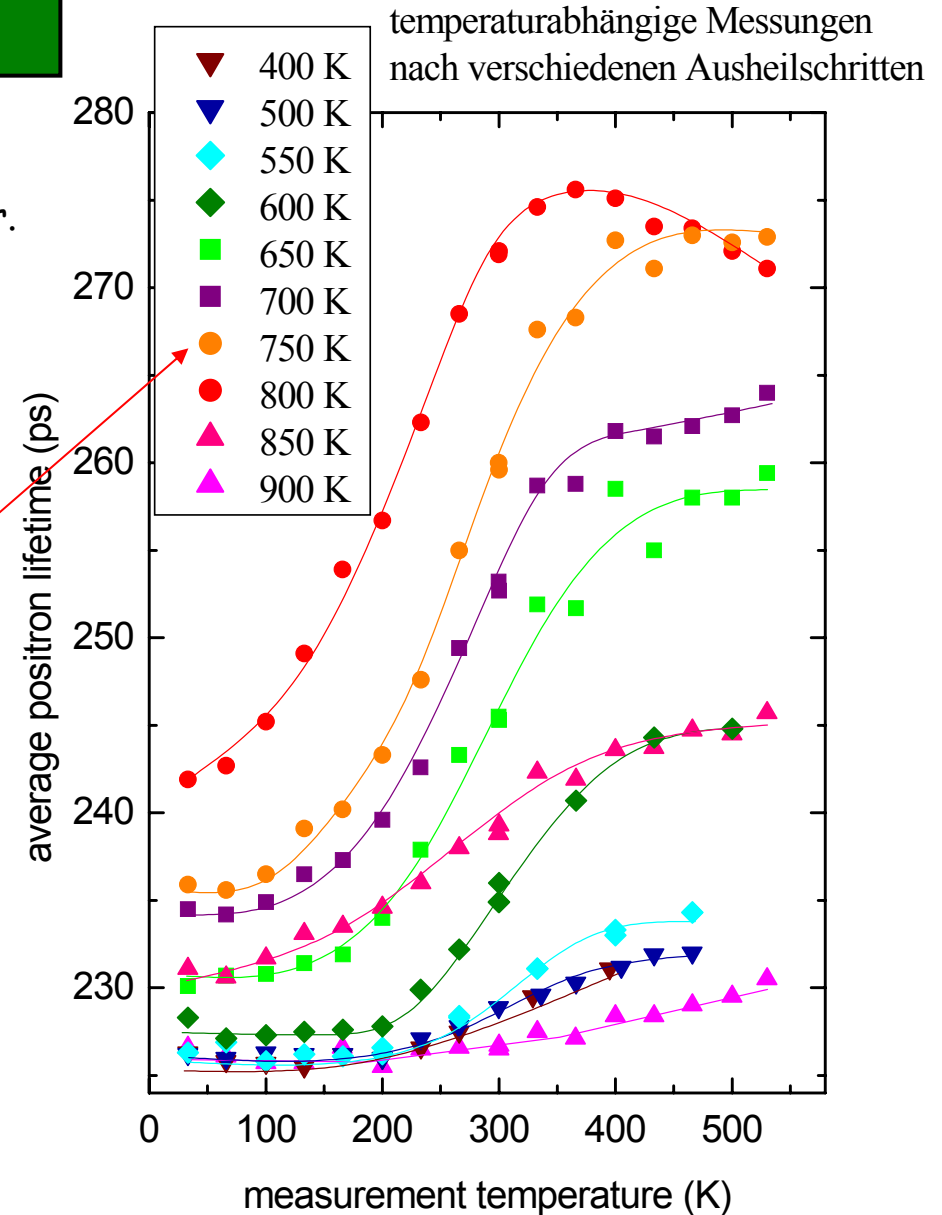
Gebauer et al., Phys. Rev. Lett. **78**, 3334-3337 (1997)



# Diffusion von Cu in GaAs

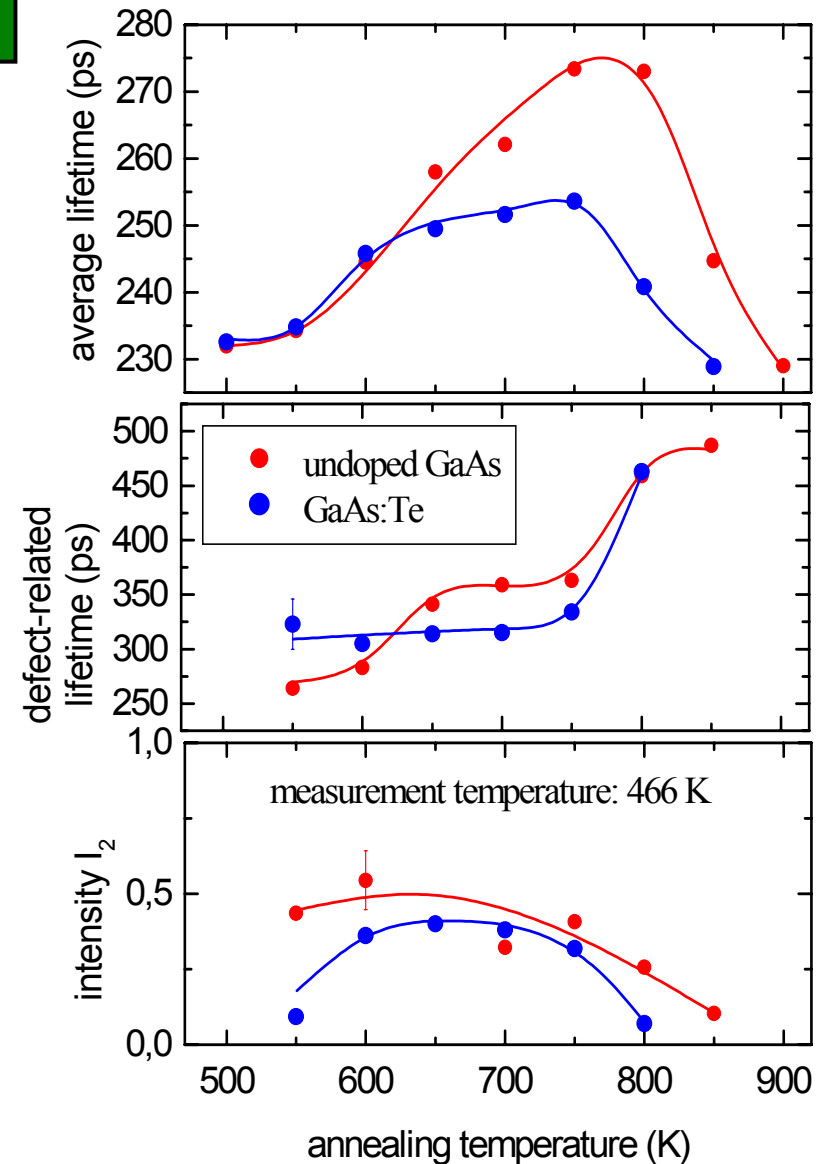
- In GaAs:Cu sowohl Interstitial-Loops als auch Leerstellenagglomerate gefunden (Kooperation Dr. Leipner)
- Vermutung: ähnliche Verhältnisse wie bei Zn-Diffusion (TEM, Luysberg et al., 1992)
- Experiment mit Positronen:
  1. 30 nm Cu-Schicht aufgedampft
  2. Temperung bei 1100°C (unter As-Druck)
  3. Abschrecken zu RT
  4. Anlassen zu verschiedenen T
  5. Positronenmessung
- Cu ist bei RT übersättigt, beginnt Ausscheidung
- Ergebnis: Bildung von leerstellenartigen Defekten bei erneuter Cu-Diffusion

GaAs undot. mit  $6 \times 10^{18}$  Cu; abgeschreckt



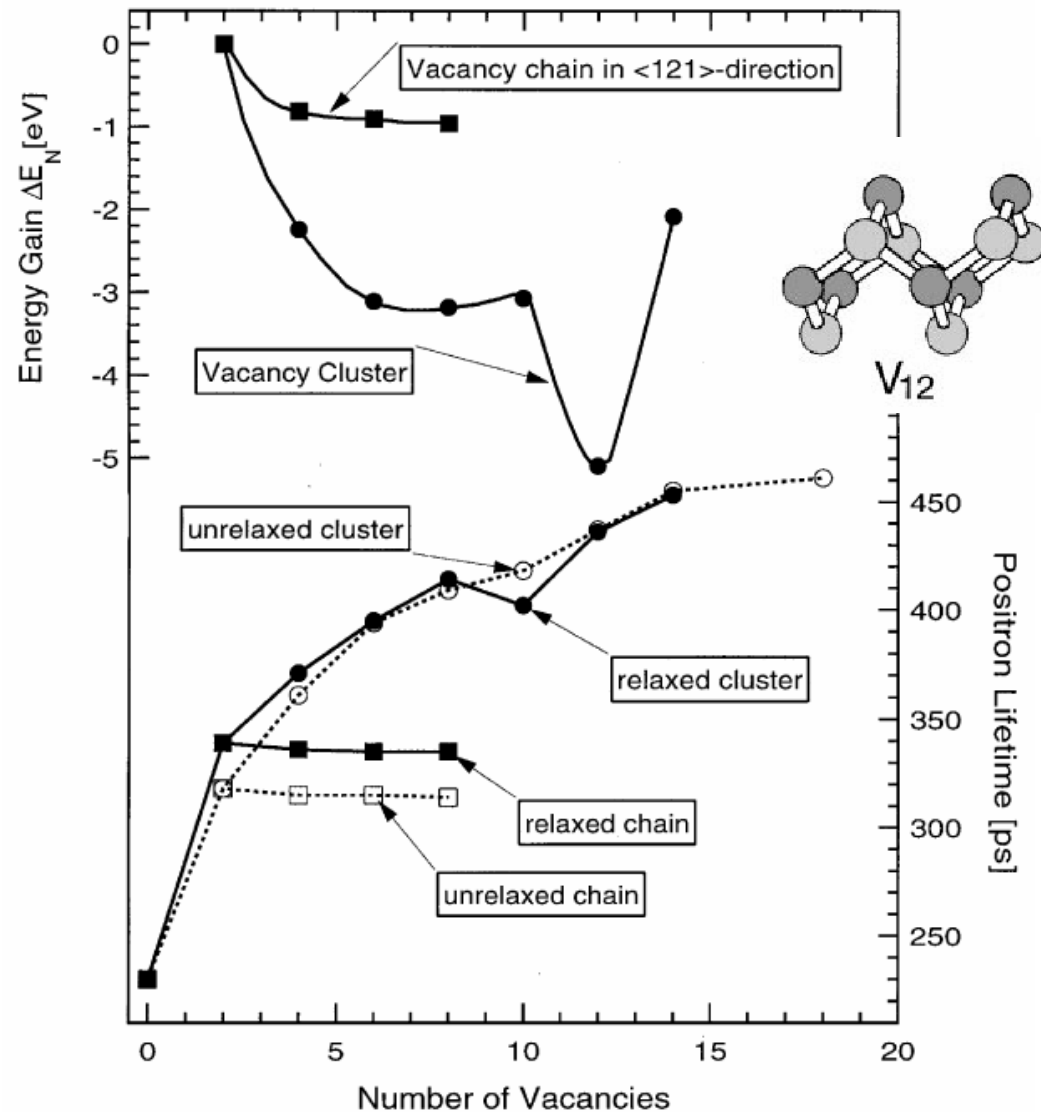
# Bestimmung des Defekttyps

- Bildung dieser Cluster ist unabhängig von Dotierung (Te)
- identisches Verhalten auch in undotiertem GaAs
- zunächst ist Defekt-LD bei ca. 250 ps (Einzelvakanz)
- bei Temperung wird LD größer: 320-350 ps entspricht etwa Doppelvakanz
- bei 800 K:  $\tau_2 > 450$  ps: große Leerstellenagglomerate ( $n > 10$ )



## Voids in GaAs

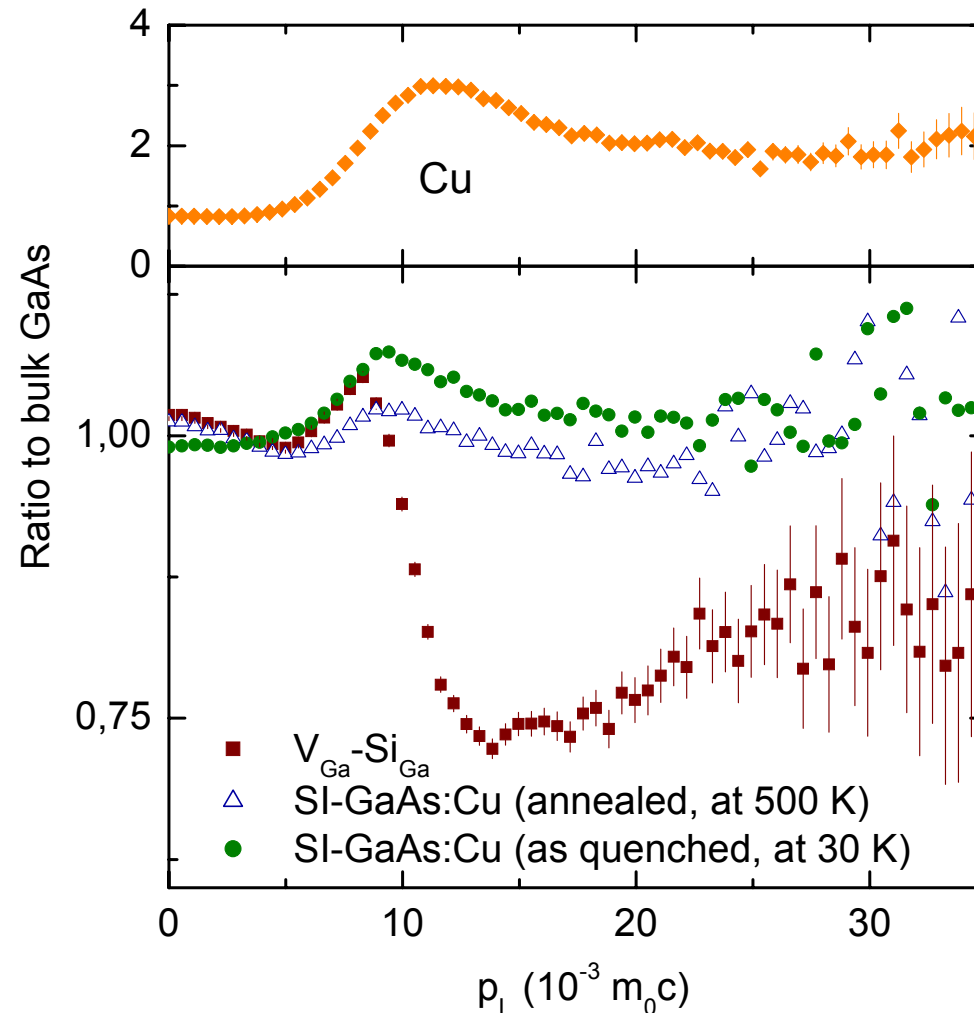
- mittels molekulardynamischer Clusterrechnungen wurde Energiegewinn durch Clusterung von Einzelleerstellen berechnet
- Relaxation wurde berücksichtigt
- besonders günstig: 12 Leerstellen
- Positronenlebensdauer wurde berechnet
- stabiler 12-er Cluster zeigt Positronenlebensdauer von ca. 450 ps
- Übereinstimmung mit Experiment
- aber: Cu-Dekoration nicht berücksichtigt



TEM Staab et al., Physica B 273-274 (1999) 501-504

# Doppler-Koinzidenzmessungen an GaAs:Cu

- im Hochimpulsbereich ( $>10^{-2} m_0c$ ) dominiert die Annihilation mit Core-Elektronen
- Impulsverteilung dieser Elektronen entspricht der der Atome
- ist relativ einfach auszurechnen
- im Beispiel: durch Lebensdauer detektierte Leerstellencluster haben Cu-Atome als nächste Nachbarn in unmittelbarer Umgebung

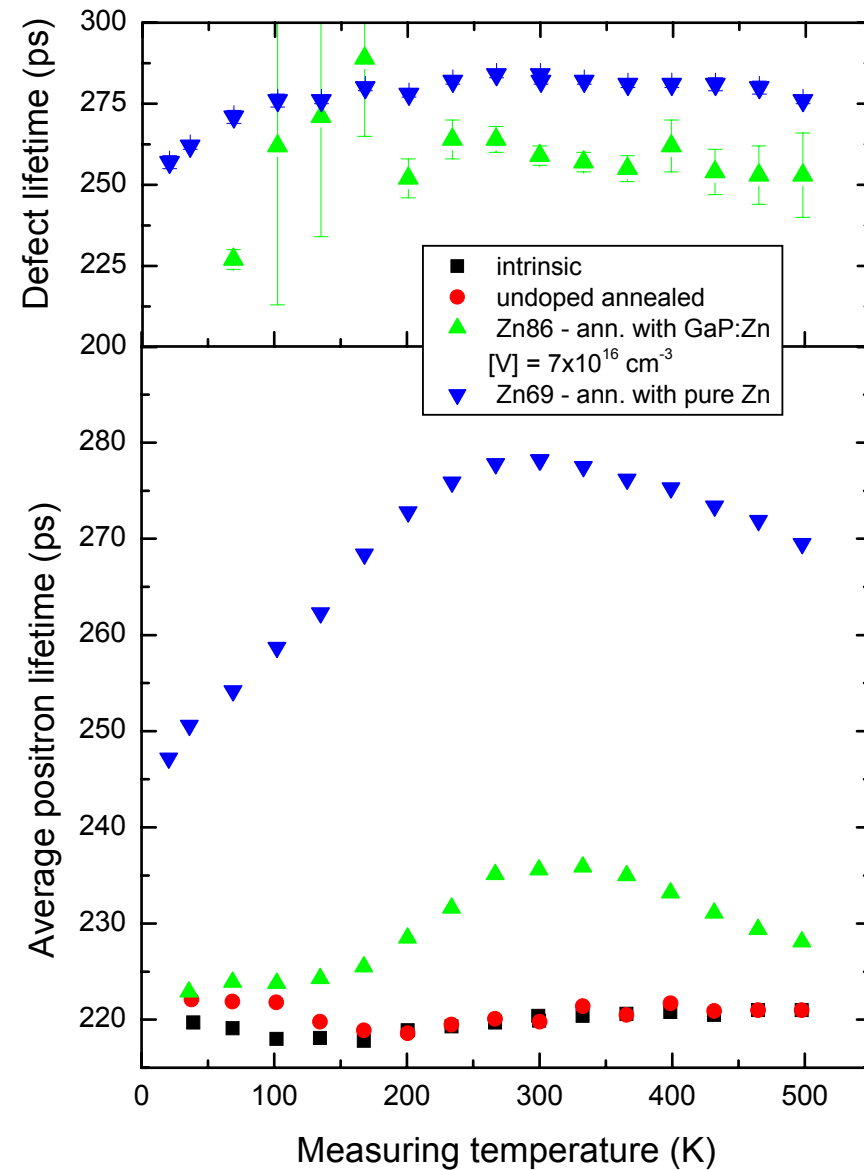


K. Petters, 2001, unveröffentlichte Ergebnisse

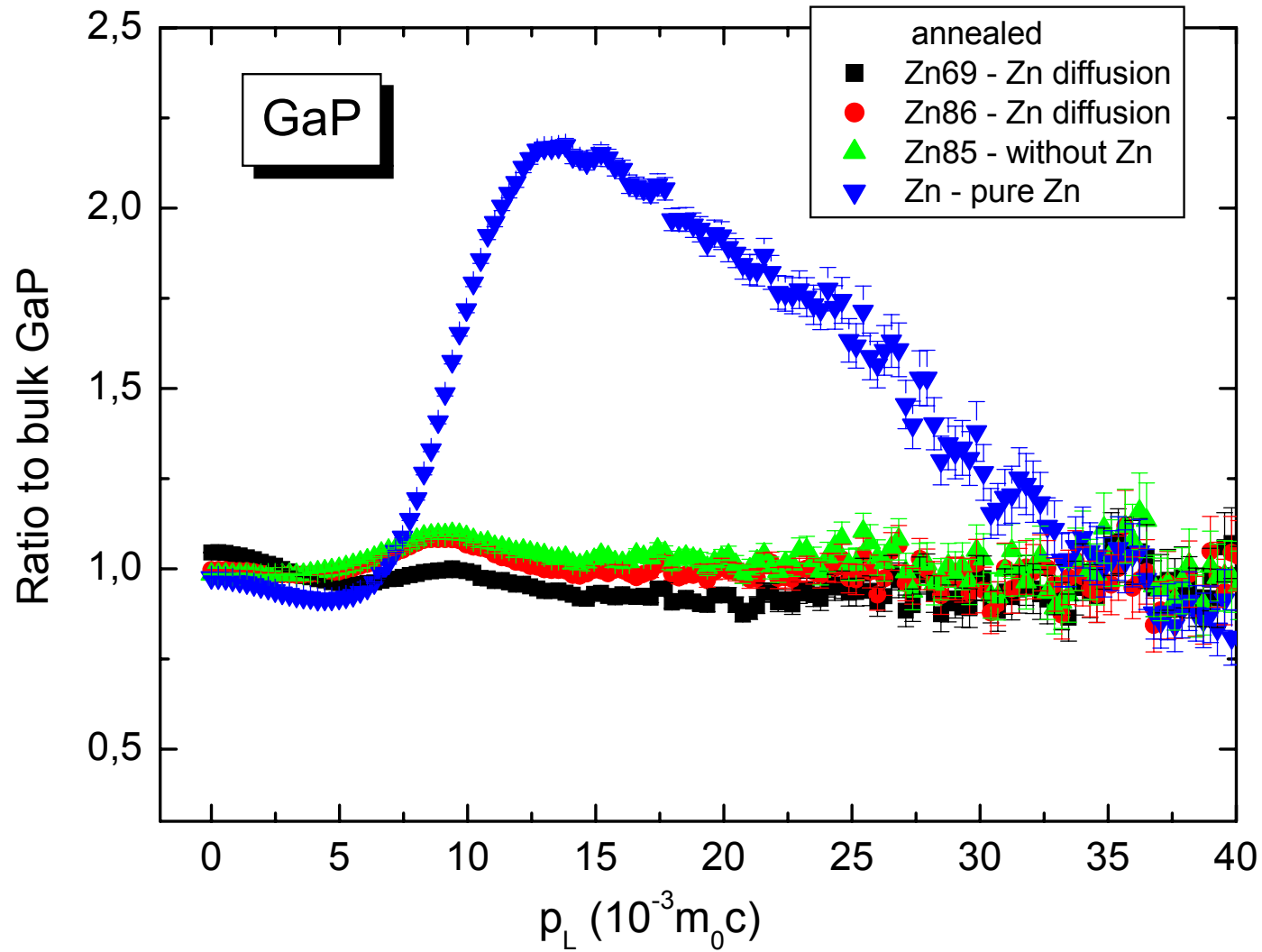


# Zn-Diffusion in GaP

- Experimente in Kooperation mit Univ. Münster
- Zn wurde bei unterschiedlichen Bedingungen in GaP eindiffundiert
- sehr deutliche Effekte
- Leerstellenkonz. teilweise  $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
- offenes Volumen: Einfachleerstelle
- in Probe Zn86 ist detektiertes offenes Volumen kleiner als in Zn69
- Untergitter der Leerstelle ??
- isolierte P-Leerstelle sollte nicht detektierbar sein (ist positiv)

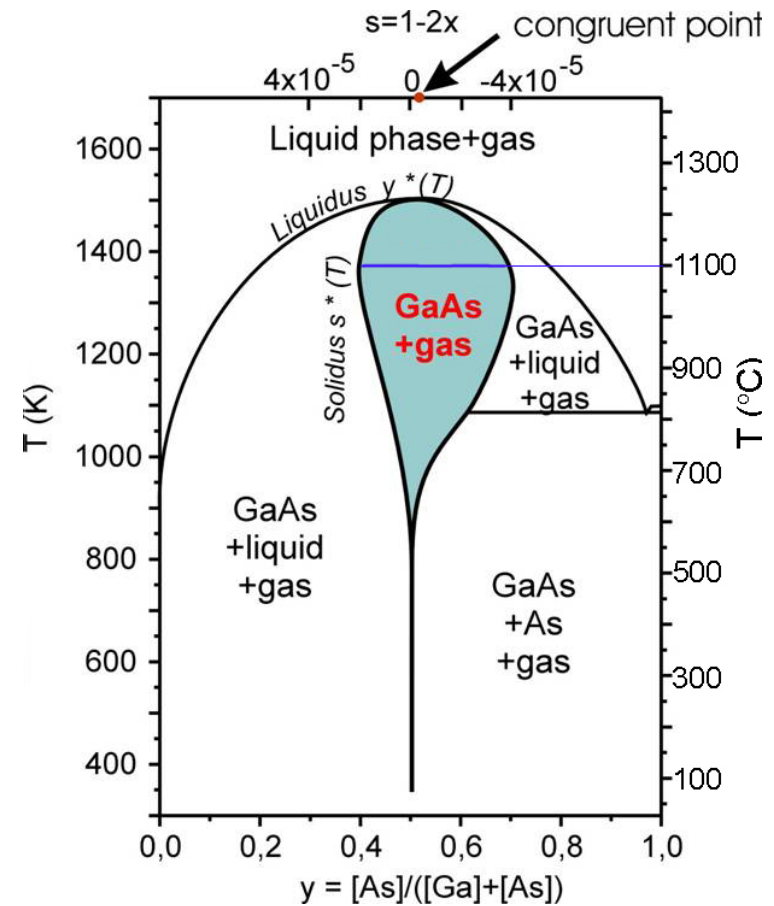
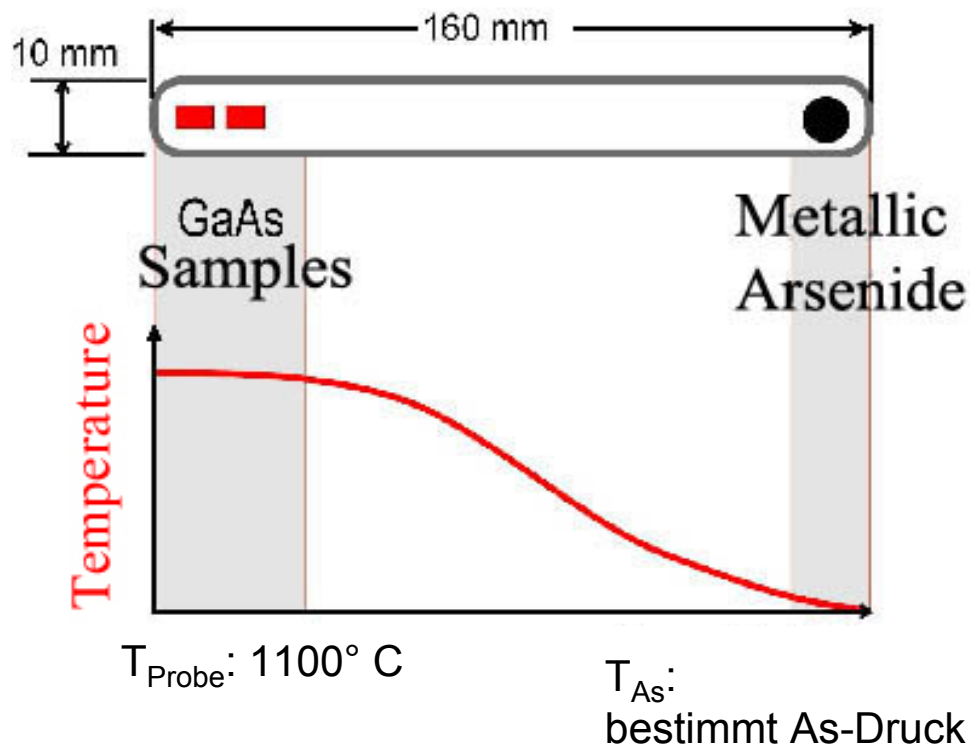


- Dopplerkoinzidenz-Messungen zeigen keinen Hinweis auf Vac-Zn-Komplexe



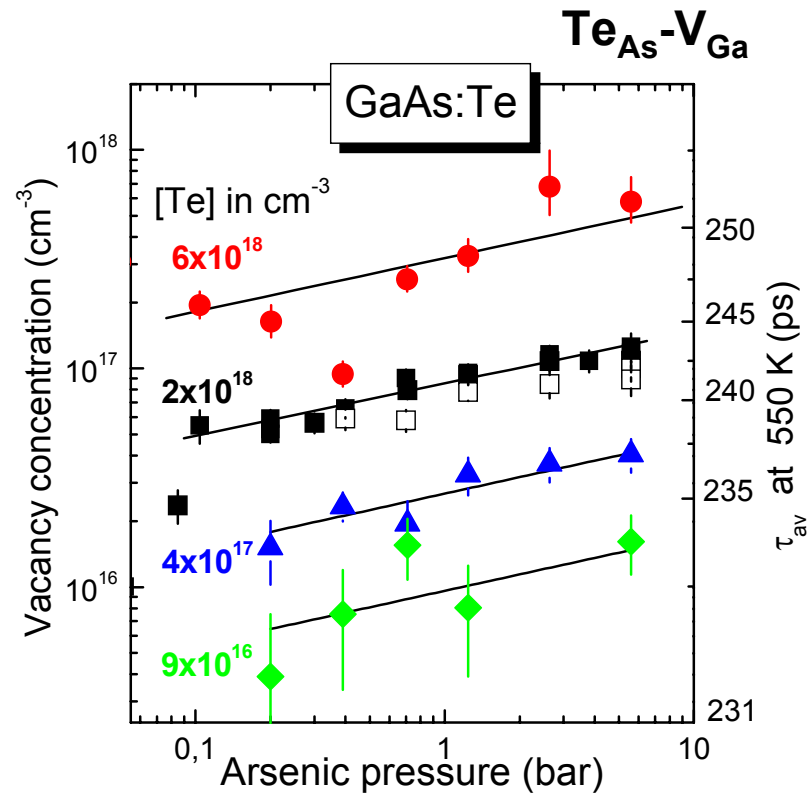
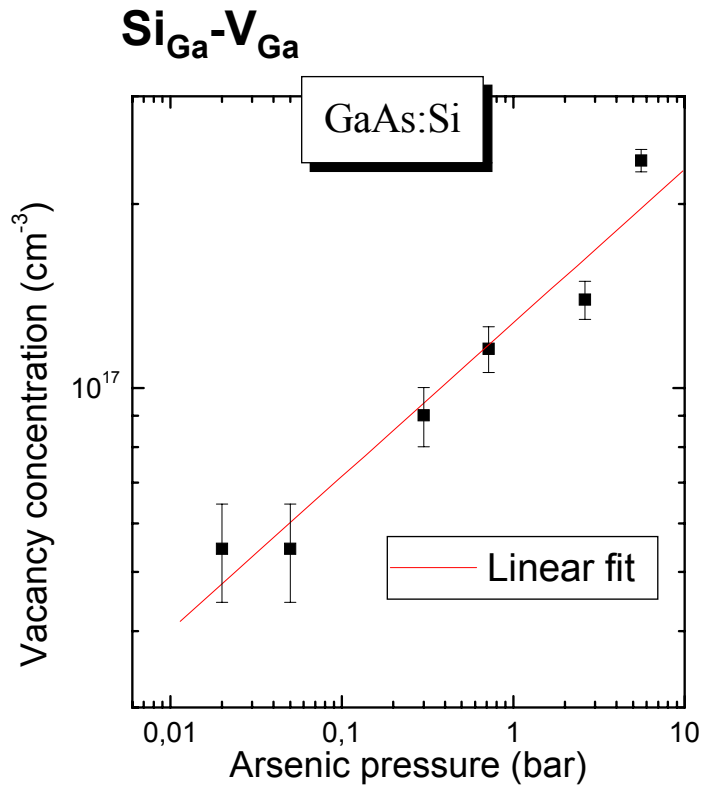
# GaAs: Temperung unter definiertem As-Partialdruck

- Zweizonen-Ofen: Kontrolle der Proben temperatur **und** des As Partialdrucks
- ist notwendig für definierten Zustand im Dampfdruckdiagramm



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

# Experimente in n-GaAs



**Thermodynamische Reaktion:**  
 $1/4 \text{As}_4^{\text{gas}} \leftrightarrow \text{As}_{\text{As}} + \text{V}_{\text{Ga}}$

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

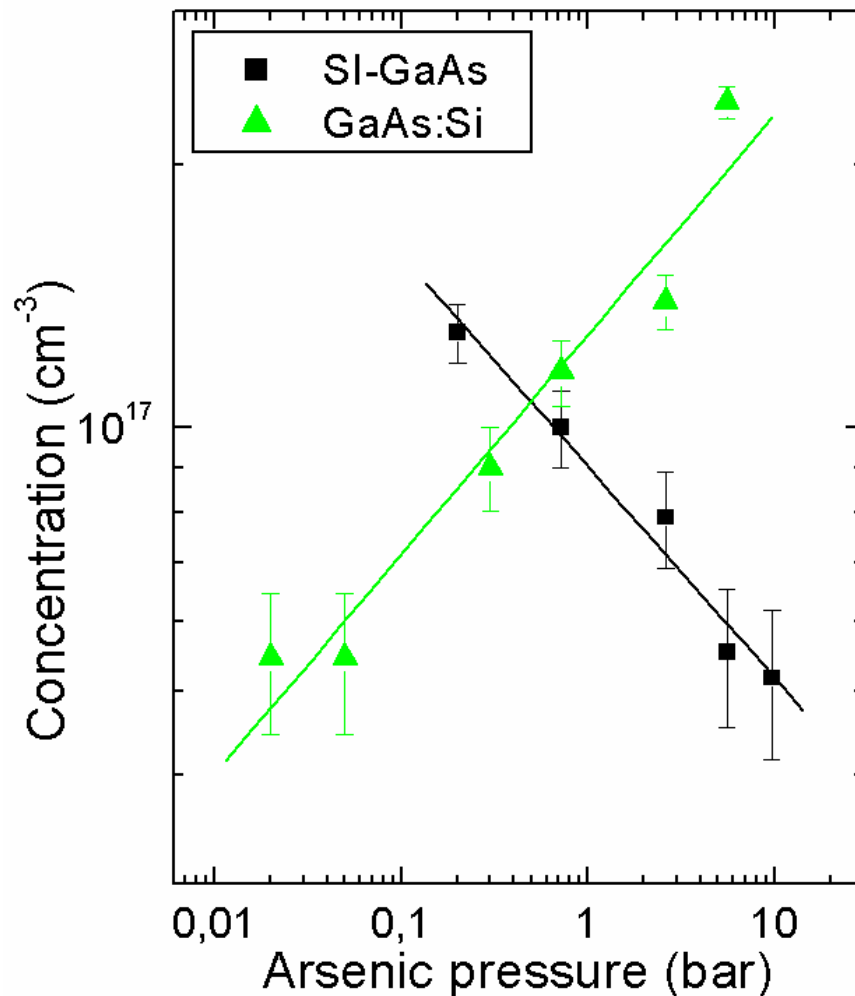
**Fit:**  $[\text{V}_{\text{Ga}}\text{-Dopant}] \sim p_{\text{As}}^n$   
 $\rightarrow n = 1/4$

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

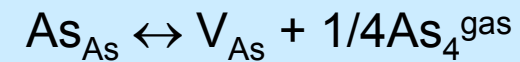




# Vergleich zu undotiertem GaAs



Thermodynamische Reaktion:



Massenwirkungsgesetz:

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

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

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

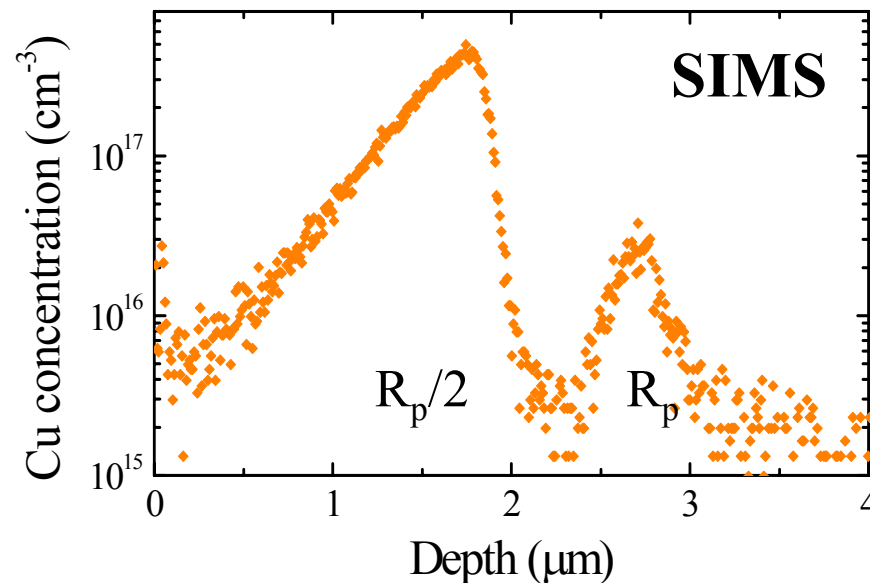
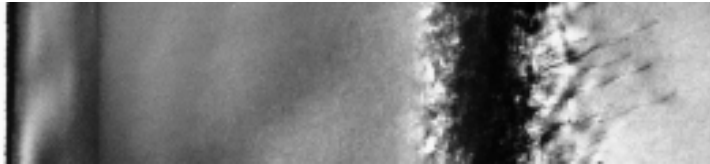
As Leerstelle



# Defekte nach Selbstimplantation in Si – der $R_p/2$ Effekt

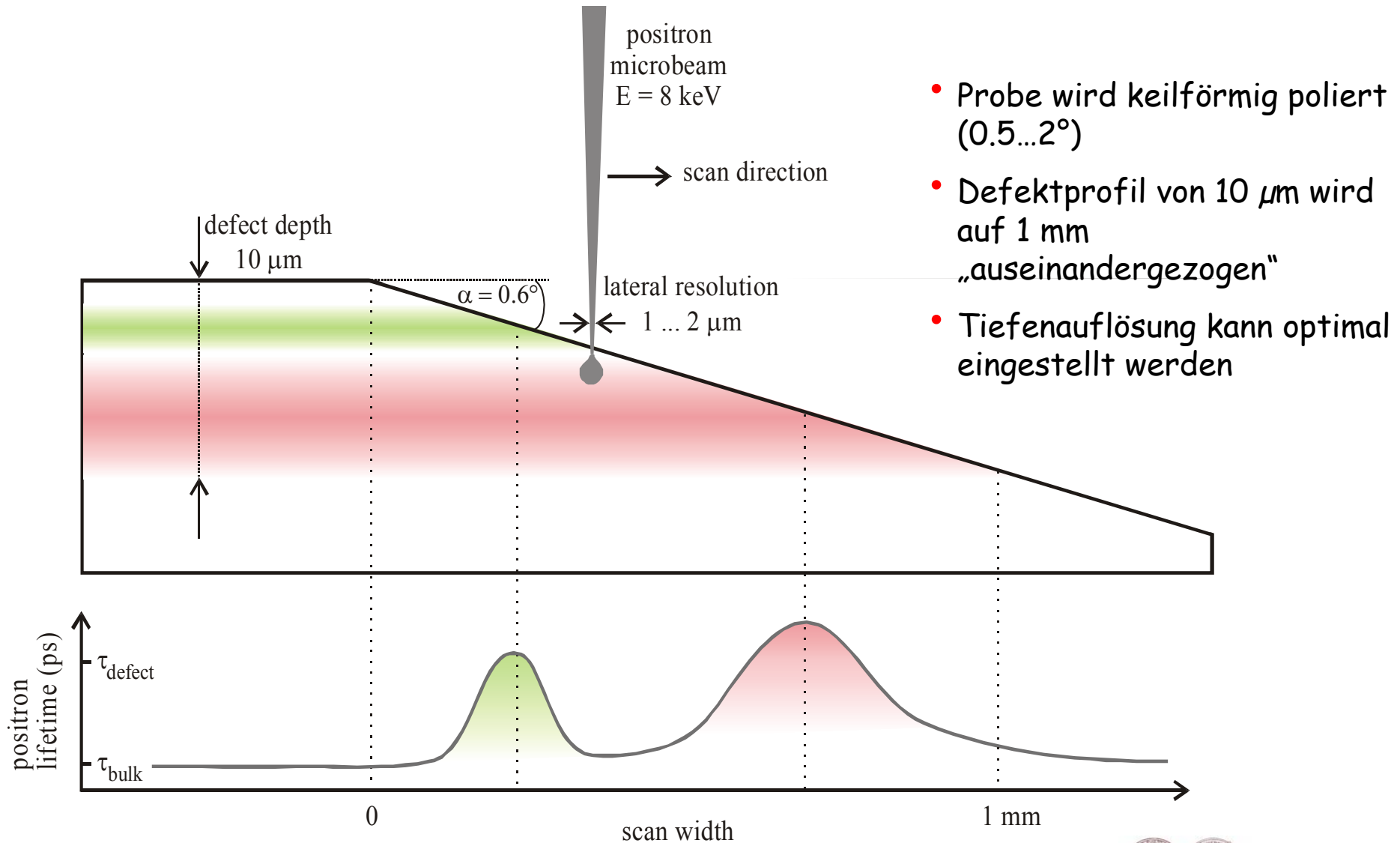
- nach Hochenergie-Selbstimplantation von Si (3.5 MeV;  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) und RTA Ausheilung (900°C, 30s): zwei neue Getterzonen bei  $R_p$  und  $R_p/2$  ( $R_p$  = projected range of  $\text{Si}^+$ )
- findet man mit SIMS nach Cu-Kontamination von der Rückseite und Diffusions-Temperung

TEM image by P. Werner, MPI Halle



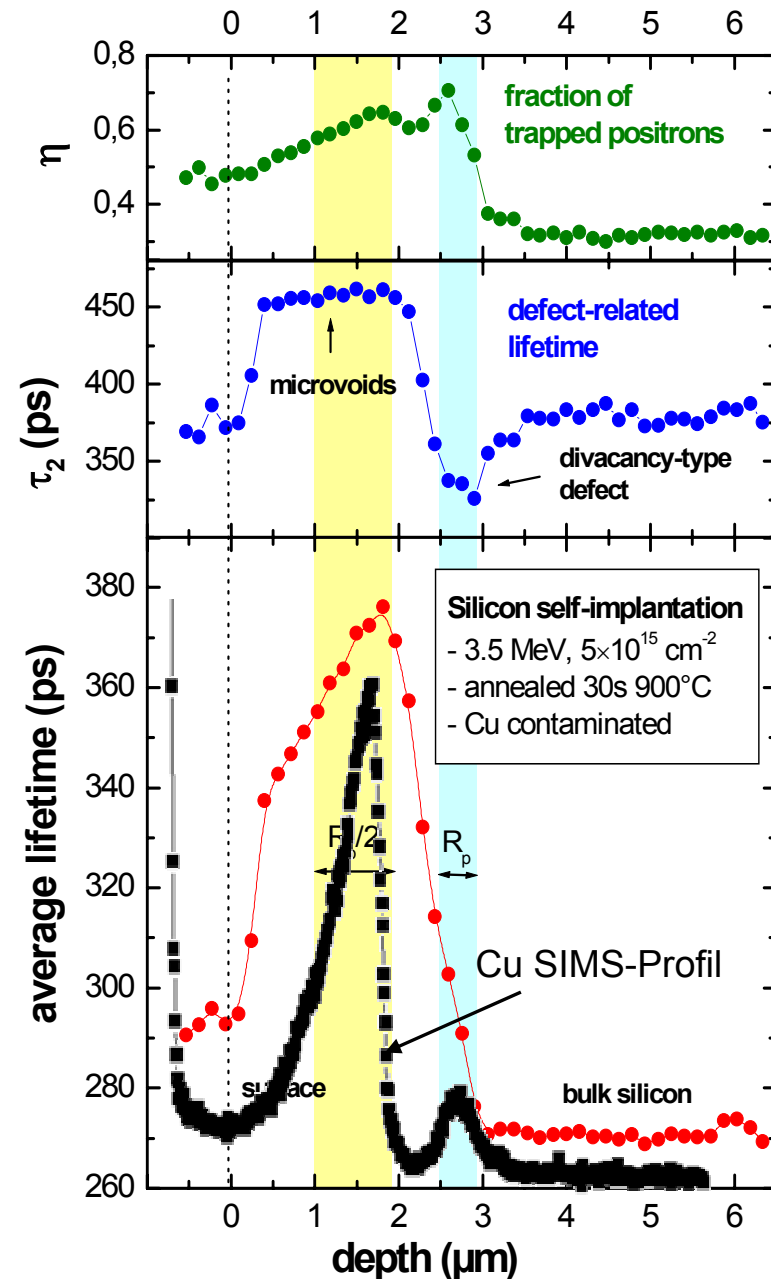
- bei  $R_p$ : gettern durch interstitielle Versetzungsringe (gebildet durch Überschuss-Si während RTA-Ausheilung)
- aber keine Defekte mit TEM bei  $R_p/2$  sichtbar
- **Welcher Natur sind diese Defekte?**

# Verbesserte Tiefenauflösung mit dem Münchener Positronen-Raster-Mikroskop



# Erstes Defekt-Tiefenprofil mit dem Positronenmikroskop

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



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



## Zusammenfassung und Ausblick

- Positronen sind besonders empfindlich für leerstellenartige Defekte
- untere Nachweisgrenze beginnt etwa bei  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (in Si)
- viele weitere Anwendungsfelder: Polymere, Defekte beim Sintern, Keramiken, ...
- in der Zukunft brauchen wir intensivere Positronenquellen für Nutzergruppen
- FRM-II in Garching und EPOS am FZ Rossendorf

**Vortrag als PDF-File:**

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

