

Untersuchung tiefenabhängiger Defektprofile mittels  
eines monoenergetischen Positronenstrahlsystems bei  
simultanelem Ionenbeschuss

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(*Dr. rer. nat.*)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn MARCO JOHN  
geb. am 06.02.1988 in Halle (Saale)



Erstgutachter: Prof. Dr. Reinhard Krause-Rehberg

Zweitgutachter: PD Dr. Hartmut S. Leipner

Drittgutachter: Prof. Dr. John Banhart

Tag der Abgabe: 30. August 2017

Tag der öffentlichen Verteidigung: 19. Dezember 2017



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Physikalische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Generierung von Positronen . . . . .	5
2.2	Wechselwirkung von Positronen mit Festkörpern . . . . .	7
2.2.1	Thermalisierung . . . . .	7
2.2.2	Diffusion und Einfang von Positronen . . . . .	10
2.2.3	Das Positronium . . . . .	12
2.3	Untersuchungsmethoden mit Positronen . . . . .	13
2.3.1	Die Lebensdauer-Spektroskopie . . . . .	14
2.3.2	Die Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie (DBS) . . . . .	16
2.4	Wechselwirkung von Ionen mit Festkörpern . . . . .	20
2.4.1	Ionenimplantation zur Defektgeneration . . . . .	24
2.4.2	Ionenbestrahlung zum Sputtern . . . . .	27
2.5	Simulationen . . . . .	31
2.5.1	SRIM . . . . .	31
2.5.2	VEPFIT . . . . .	33
2.6	Ausheilung von Defekten . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>37</b>
3.1	Messung der Positronen-Lebensdauer . . . . .	37
3.2	Monoenergetisches Positronenstrahlssystem „Possy“ . . . . .	38
3.3	Ionenquelle . . . . .	41
3.4	Präparation einer CIGSe-Probe . . . . .	45
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>47</b>
4.1	Experimentelle Bestimmung der Sputter-Rate . . . . .	47
4.2	Verbesserung der Tiefenauflösung . . . . .	48
4.2.1	Untersuchung eines Gold-Chrom-Schichtsystems . . . . .	48
4.2.2	Untersuchung einer CIGSe-Solarzellen Probenserie . . . . .	54
4.2.3	Untersuchung einer Silizium Probe mit definierter Defektverteilung	60
4.2.4	Zusammenfassung der in-situ Sputter-Experimente . . . . .	70

4.3	PAS bei simultaner Ionenimplantation . . . . .	70
4.3.1	Ionenimplantation in Aluminium . . . . .	71
4.3.2	Implantation in Silizium . . . . .	78
4.3.3	Zusammenfassung der Ergebnisse zur simultanen Ionenimplantation	83
<b>5</b>	<b>Stabilitätsverbesserung des Positronenstrahlsystems</b>	<b>85</b>
5.1	Störung der Messsignale durch externe Felder . . . . .	85
5.2	Temperatureinfluss auf die Energieverteilung der Messkurve . . . . .	86
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>87</b>
	<b>Literatur</b>	<b>91</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>97</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Zerfallsschema von $^{22}\text{Na}$ . . . . .	6
2.2	Wechselwirkung von Positron mit Festkörper . . . . .	8
2.3	Makhov-Profil am Beispiel von Silizium . . . . .	9
2.4	Darstellung der Positronenpotentiale für negativ, neutral und positiv geladene Leerstellen in Si . . . . .	11
2.5	Darstellung des Trapping-Modells für einen Defektyp . . . . .	12
2.6	Schematische Darstellung der Methoden der Positronenannihilationsspektroskopie . . . . .	14
2.7	Beispiel zweier Lebensdauerspektren . . . . .	15
2.8	Vektordiagramm der Impulserhaltung der $2\gamma$ -Annihilation . . . . .	16
2.9	Vergleich einer Doppler-Verbreiterungs-Messung . . . . .	17
2.10	Beispiel einer $S(W)$ -Abhängigkeit . . . . .	20
2.11	Beiträge der Kernstöße und der elektronischen Wechselwirkung am Bremsquerschnitt eines Ions . . . . .	21
2.12	Übersicht der Implantationsparameter . . . . .	22
2.13	Elastischer Streuprozess eines eingestrahnten Ions mit einem Atom . . . . .	23
2.14	Darstellung der Generation eines Frenkel-Paares . . . . .	25
2.15	Schematische Darstellung eines Sputter-Prozesses durch Ionenbeschuss . . . . .	27
2.16	Simuliertes Leerstellenprofil durch $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuss . . . . .	29
2.17	$S(E)$ -Kurven für eine Referenzmessung an Si:P und wiederholt nach Abtrag der Oberfläche durch Ionenbeschuss . . . . .	30
2.18	Defektverteilung von implantiertem As in $\langle 100 \rangle$ Si . . . . .	32
3.1	Schematischer Aufbau des digitalen Lebensdauermeßplatzes . . . . .	37
3.2	Schematischer Aufbau des Positronenstrahlsystems „Possy“ . . . . .	39
3.3	Darstellung der Positronenmoderation in einer Wolfram-Folie und Übersicht des Emissionsspektrums einer $^{22}\text{Na}$ -Quelle . . . . .	40
3.4	Erweiterter Aufbau zur Erzeugung eines Ionenstrahls . . . . .	43
3.5	Schematischer Aufbau der Isolation gegen Hochspannung . . . . .	44
3.6	Schematischer Aufbau einer CIGSe-Solarzelle . . . . .	45

4.1	Höhenprofil bestimmt mittels Profilometers (a) und Mikroskopieaufnahme (b) an einer Kante zwischen einem gesputterten und einem unbehandelten Bereich einer Siliziumoberfläche. . . . .	48
4.2	$S(E)$ -Untersuchung an einem Au-Cr-Schichtsystem . . . . .	49
4.3	Vergleich einer $S(E)$ -Untersuchung mit einer Messung des $S$ -Parameters während simultanen Sputterabtrags an einem Au-Cr-Schichtsystem . . . .	52
4.4	$S(E)$ -Untersuchung an einer CIGSe-Solarzelle . . . . .	55
4.5	Darstellung des simultanen in-situ Sputterexperimentes an einer CIGSe-Solarzelle . . . . .	56
4.6	Darstellung der Untersuchungsergebnisse einer CIGSe-Probenserie . . . . .	59
4.7	Defektgenerationsrate berechnet mit SRIM für $\text{He}^+$ -Implantation in Silizium	61
4.8	Energieabhängige DB-Messung an Siliziumproben mit definierter Defektverteilung . . . . .	63
4.9	Erwartete Leerstellenkonzentration in Abhängigkeit von der Ionendosis . .	64
4.10	Übersicht Oxidtest an Silizium . . . . .	65
4.11	Modifiziertes Sputter-Experiment an Si12 und Si15 . . . . .	66
4.12	Vergleich von Simulation, Sputter-Experiment und $S(E)$ -Messung an der Probe Si15 mit implantiertem Defektprofil . . . . .	68
4.13	Verteilung der Defektgenerationsrate in Aluminium, welche durch $\text{He}^+$ -Implantation mit einer Ionenenergie von 30 keV generiert wurde. . . . .	72
4.14	Energieabhängige DBS an defektfreiem Aluminium als Referenz . . . . .	72
4.15	REM-Querschnittsaufnahme der Al-Probe . . . . .	73
4.16	Ergebnisse der Implantationsexperimente an reinem Aluminium . . . . .	75
4.17	Ausheilexperimente an einer Al-Probe mit implantierten $\text{He}^+$ -Ionen. . . . .	77
4.18	$S(E)$ -Referenzmessung an n-dotiertem Silizium . . . . .	79
4.19	Simulierte Verteilung der Defektgenerationsrate in Silizium generiert durch $\text{He}^+$ -Ionen mit einer Energie von $E_{\text{He}^+} = 30 \text{ keV}$ . . . . .	80
4.20	Doppler-Spektrum in Silizium bei simultaner $\text{He}^+$ -Implantation . . . . .	81
4.21	Ausheilexperimente an einer n-dotierten Silizium-Probe mit implantierten $\text{He}^+$ -Ionen. . . . .	82
5.1	Vergleich der Doppler-Verbreiterungs-Spektren zwischen gestörter und ungestörter Messung . . . . .	85



# 1 Einleitung

Die Positronen-Annihilations-Spektroskopie (PAS) hat sich seit den ersten Anwendungen Ende der 1960er Jahre [1, 2] als Methode zur Defektidentifikation etabliert. Durch die Untersuchungen der Positronenlebensdauer oder der Doppler-Verbreiterung ist eine Charakterisierung von Leerstellen in kristallinen Stoffen wie metallischen Legierungen und Halbleitern möglich [3]. Bei den verschiedenen Untersuchungsmethoden mittels Positronen gibt es zwei generelle Unterschiede bezüglich der Positronenenergie. Zum einen wird für Volumenuntersuchungen das gesamte Emissionsspektrum einer radioaktiven Positronenquelle genutzt. Zum anderen erfolgt die Charakterisierung von oberflächennahen Schichten einer Probe unter Anwendung eines monoenergetischen Positronenstrahls, wobei durch die Wahl der Positronenenergie eine gezielt tiefenabhängige Defektuntersuchung möglich ist. Ein Nachteil dieser Methode zur Bestimmung von Tiefenprofilen ist, dass mit zunehmender Positronenenergie eine Verbreiterung des Eindringprofils der Positronen in der Probe einhergeht. Diese Tiefenabhängigkeit kann mit einem Makhov-Profil beschrieben werden [4], dessen Breite mit größer werdender Positronenenergie zunimmt und somit das Auflösungsvermögen der Methode verschlechtert.

Der erste Hauptbestandteil der vorliegenden Arbeit ist die Verbesserung der Tiefenauflösung unter Verwendung von monoenergetischen Positronen. Dabei ist der Lösungsansatz für diese Problematik eine schrittweise Entfernung der Probenoberfläche bei zeitgleicher Messung der Doppler-Verbreiterung mittels Positronen konstanter Energie. Das Messprinzip des sukzessiven Oberflächenabtrags und der Untersuchung mittels Positronen geringer Energie wurde erstmals Ende der 1990er Jahre angewandt [5–7]. Hierfür wurde, zur Analyse von Proben mit einer Dicke von mehreren Mikrometern, die Probenoberfläche durch chemisches Ätzen schrittweise abgetragen. Mit dieser Methode ist jedoch ein homogener Abtrag der Oberfläche in Schritten von 100 nm schwierig. Außerdem lässt sich der chemische Prozess nicht innerhalb einer Anlage zur Positronen-Annihilations-Spektroskopie durchführen. Ein Ausweg aus dieser Problematik bietet das Konzept von Börner, welches im Jahr 2000 beschrieben wurde [8]. Hierbei wurden Ionen auf die Probenoberfläche beschleunigt, wodurch diese schrittweise abgetragen wurde. Es konnte gezeigt werden, dass die Ionen, welche zur Entfernung der Probenoberfläche verwendet werden, keinen Einfluss auf das gemessene Defektprofil haben und an Positronenstrahlsystemen in-situ eingesetzt werden können. Somit war es möglich, die Tiefenauflösung der Positronen-Annihilations-Spektroskopie unter Verwendung von Ionen, verglichen mit der

energieabhängigen PAS, zu verbessern. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse werden in der vorliegenden Arbeit die Methode der PAS zur tiefenabhängigen Defektanalyse und die Technik des Oberflächenabtrags durch Ionenbestrahlung kombiniert. Durch diese Kombination wird in dieser Arbeit eine Messung mittels PAS während eines kontinuierlichen Oberflächenabtrags ermöglicht, was dem sukzessiven Oberflächenabtrag bei den oben genannten Ansätzen gegenüberzustellen ist; insbesondere ist durch dieses neuartige Konzept neben einer Verbesserung der Tiefenauflösung auch eine signifikante Reduktion der notwendigen Messzeit zu erwarten. Zum Nachweis der Realisierbarkeit wurde zunächst das an der Martin-Luther-Universität bestehende Positronenstrahlsystem „Possy“ um eine Ionenquelle erweitert. Anschließend wurden Experimente an einem Gold-Chrom-Schichtsystem, an einer Probenserie aus Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid-Solarzellen (CIGSe) und an Silizium-Proben mit definierten räumlichen Defektverteilungen durchgeführt. Es konnte erstmals demonstriert werden, dass es möglich ist, Tiefenprofile von Defektkonzentrationen mittels PAS bei gleichzeitiger Bestrahlung der Probe durch Ionen zu bestimmen.

Die Verwendung von niederenergetischen Ionen zur Einbringung von Fremdatomen ist ein Standardverfahren zur Dotierung von Halbleitermaterialien, wodurch die physikalischen Eigenschaften der oberflächennahen Schichten des bestrahlten Materials verändert werden. Jedoch sind zusätzliche bestrahlungsinduzierte Schäden unerwünscht, da diese beispielsweise die elektrischen Eigenschaften von Halbleitern negativ beeinflussen können [9, 10]. Je nach Ionendosis kann dieser Effekt zur Amorphisierung des Materials führen, was in einer vollständigen Zerstörung der Kristallstruktur resultiert. Daher ist die Untersuchung von strahlungsinduzierten Defekten in verschiedenen Materialien mittels Positronen ein großes aktuelles Forschungsfeld [3, 11, 12]. Jedoch werden hierbei meist zuvor präparierte Proben untersucht, welche aufgrund von ex-situ Ionenimplantationen Defekte enthalten. Von großem Interesse ist allerdings auch die Defektkinetik während der Entstehung aufgrund von der Bestrahlung mit Ionen.

Diese Thematik wird im zweiten Teil der Arbeit untersucht. Dabei ist das zentrale Vorhaben die Durchführung von in-situ Untersuchungen der zeitlichen Entwicklung von Defektkonzentrationen während und direkt nach der Implantation von  $\text{He}^+$ -Ionen. Hierfür werden, während der Aufnahme von Doppler-Spektren mit monoenergetischen Positronen, die untersuchten Proben (Aluminium und Silizium) mit  $\text{He}^+$ -Ionen bestrahlt, welche eine Beschleunigungsenergie von  $E = 30 \text{ keV}$  besitzen. Somit ermöglicht die Erweiterung zur simultanen Bestrahlung der Probe durch Ionen zum einen den Oberflächenabtrag der Probe und zum anderen, durch die Erhöhung der Ionenenergie bis auf  $E = 30 \text{ keV}$ , die Defektgeneration innerhalb der Probe.

In Kapitel 2 werden zu Beginn die Grundlagen der Positronen-Annihilations-Spektroskopie erläutert. Es folgen eine Erklärung der Wechselwirkungsmechanismen von Ionen und Festkörpern, die Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Simulationsprogramme

---

und die theoretische Betrachtung der Ausheilung. Ein detaillierter Überblick der verwendeten Untersuchungsmethoden wird in Kapitel 3 gegeben. Hierbei werden der digitale Aufbau zur Bestimmung der Positronenlebensdauer, das monoenergetische Positronenstrahlensystem „Possy“ und der Aufbau zur Probenbestrahlung mit Ionen sowie die Präparation der untersuchten CIGSe-Proben beschrieben. Die Ergebnisse der Messreihen zur verbesserten Tiefenauflösung der Positronenstrahltechnik und der Implantationsexperimente werden in Kapitel 4 beschrieben und diskutiert. Kapitel 5 umfasst aufgetretene Störungen und deren Lösung, wodurch eine Stabilitätsverbesserung des Systems erzielt werden konnte. Eine abschließende Zusammenfassung der Arbeit wird in Kapitel 6 gegeben.



## 2 Physikalische Grundlagen

Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Defektuntersuchung ist die Positronen-Annihilations-Spektroskopie. Als Antiteilchen des Elektrons besitzt das Positron die gleichen Eigenschaften; einzig das Vorzeichen der elektrischen Ladung und des magnetischen Moments unterscheiden sich. Für die PAS wird nun ausgenutzt, dass sich beim Aufeinandertreffen eines Elektrons und eines Positrons beide Teilchen unter Aussendung charakteristischer  $\gamma$ -Quanten vernichten. Mithilfe dieser Strahlung können unterschiedliche Information über das untersuchte Material gewonnen werden, was in Abschnitt 2.3 im Kontext der verschiedenen Untersuchungsmöglichkeiten erläutert wird. Im Folgenden werden die physikalischen Hintergründe, auf denen diese Arbeit aufbaut, zusammengefasst. Begonnen wird mit einer eingehenden Beschreibung des Positrons. Dabei wird die Erzeugung des Positrons erklärt (Abschnitt 2.1) und auf dessen Wechselwirkung mit einem Festkörper (Abschnitt 2.2) genauer eingegangen. Da in dieser Arbeit die meisten Experimente unter Verwendung von Ionen durchgeführt werden, werden deren Wechselwirkungsmechanismen mit Festkörpern in Abschnitt 2.4 erläutert. Abschließend folgen die Beschreibungen der verwendeten Programme zur Simulation von Defektprofilen durch Ionenbestrahlung und zur Analyse von energieabhängigen Doppler-Verbreiterungs-Spektren (Abschnitt 2.5) und von Ausheilmechanismen (Abschnitt 2.6).

### 2.1 Generierung von Positronen

Es gibt mehrere Methoden zur Erzeugung von Positronen. Die einfachste Möglichkeit ist der radioaktive  $\beta^+$  Zerfall eines geeigneten Isotops. Neben Positronen entstehen bei diesem Zerfallsprozess Elektronenneutrinos ( $\nu_e$ ) und  $\gamma$ -Quanten (Gl. 2.1.1). Eines der am häufigsten verwendeten Isotope zur Positronengeneration, welches auch in dieser Arbeit zum Einsatz kommt, ist  $^{22}\text{Na}$  mit einer Halbwertszeit von 2,6 Jahren.



Der in Gleichung 2.1.1 beschriebene Zerfallsprozess findet mit einer Wahrscheinlichkeit von 90,4% statt. Hierbei zerfällt das  $^{22}\text{Na}$  Isotop unter Aussendung eines Positrons und eines Elektronenneutrinos in einen angeregten Zustand von  $^{22}\text{Ne}$  und nach etwa 3,7 ps wird der Grundzustand von  $^{22}\text{Ne}$  unter Emission eines  $\gamma$ -Quanten mit der Energie von 1,274 MeV erreicht. Weitere Möglichkeiten des  $^{22}\text{Na}$  Zerfalls sind der Elektroneneinfang (EC,

engl. electron capture) mit einer Wahrscheinlichkeit von 9,5% und der direkte Übergang von  $^{22}\text{Na}$  in den  $^{22}\text{Ne}$  Grundzustand mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,1%. Die drei genannten Zerfallsprozess des  $^{22}\text{Na}$  sind in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.

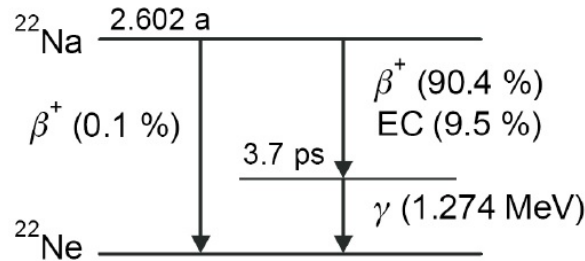


Abbildung 2.1: Zerfallsschema von  $^{22}\text{Na}$  90,4 % zerfällt unter Aussendung eines Positrons und eines Elektronen-neutrinos in den angeregten Zustand von  $^{22}\text{Ne}$ . Der Grundzustand wird unter Emission eines  $\gamma$ -Quanten von 1,274 MeV nach 3,7 ps erreicht. Konkurrierende Prozesse mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit sind der Elektronen Einfang (EC) und der direkte Übergang in den  $^{22}\text{Ne}$  Grundzustand [3].

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Positronen ist die Bildung eines Elektron-Positron-Paares. Dieser Paarbildung genannte Prozess ist die umgekehrte Reaktion zur Annihilation. Dabei ist eine Möglichkeit die Wechselwirkung eines energiereichen Photons mit dem elektrischen Feld eines Atomkerns oder dem Feld eines Elektrons in der Atomhülle. Hierbei wird analog der Einstein Gleichung 2.1.2 die Energie des Photons  $E_\gamma$  in die Masse  $m$  der erzeugten Teilchen umgewandelt.

$$E_\gamma = mc^2 \tag{2.1.2}$$

Da bei der Paarerzeugung zwei Teilchen der Ruhemasse  $m_0$  entstehen, ist  $m = 2m_0$  und es wird eine Mindestenergie von  $E_\gamma = 2m_0c^2$  benötigt. Es sei betont, dass diese Energie nur eine untere Schranke für die tatsächlich aufzubringende Photonenenergie ist. Durch diese ist der tatsächliche Wert für  $E_\gamma$  abhängig von den Massen der beteiligten Teilchen und kann mit Gleichung 2.1.3 berechnet werden [13].

$$E_\gamma = 2m_0c^2 \left( 1 + \frac{m_0}{m_r} \right) = \begin{cases} 2m_0c^2 & \text{für } m_r \gg m_0 \\ 4m_0c^2 & \text{für } m_r = m_0 \end{cases} \tag{2.1.3}$$

Hierbei sind  $m_0$  die Elektronenruhemasse und  $m_r$  die Ruhemasse des beteiligten Atomkerns [14]. Es ist erkennbar, dass sich für die Paarerzeugung am besten Atome mit schweren Kernen eignen, da somit die hierfür notwendige aufzubringende Energie der Mindestenergie von  $E_\gamma = 2m_0c^2$  entspricht. Besitzen die  $\gamma$ -Quanten eine höhere Energie, wird diese dem Elektron und Positron als kinetische Energie mitgegeben. Diese kann sich beliebig auf beide Teilchen verteilen, sodass die erzeugten Positronen eine kontinuierliche Energieverteilung aufweisen [15].

Die Erzeugung der energiereichen  $\gamma$ -Quanten, welche für die Paarbildung benötigt werden,

kann auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen. Eine Möglichkeit ist die Nutzung hochenergetischer Elektronen eines Linearbeschleunigers. Die auf mehrere MeV Energie beschleunigten Elektronen werden auf ein Material mit hoher Ordnungszahl (z.B. Wolfram, Platin) geleitet. Die dabei erzeugte Bremsstrahlung besitzt genug Energie um Elektron-Positron-Paare zu erzeugen. Dieses Verfahren wird beispielsweise am Elektronen Linearbeschleuniger „ELBE“ des „Helmholtz-Zentrums Dresden-Rossendorf“ (HZDR) durchgeführt. Die zweite Möglichkeit ist die Erzeugung hochenergetischer Photonen durch den  $\gamma$ -Zerfall in einem Kernreaktor, wie es im Reaktorzentrum „NEPOMUC“ in München zur Anwendung kommt.

## 2.2 Wechselwirkung von Positronen mit Festkörpern

Treffen Positronen auf einen Festkörper, dringt der größte Anteil in diesen ein; andernfalls werden die Positronen von der Festkörperoberfläche zurück gestreut [16]. Die in den Festkörper eingedrungenen Positronen verlieren nahezu ihre gesamte Energie, was als Thermalisierung bezeichnet wird. Nach dem Verlust ihrer Energie diffundieren die Positronen durch das Material, wo sie nach einer charakteristischen Dauer mit einem Elektron zerstrahlen, in einem Defekt eingefangen werden oder sich mit einem Elektron zu einem Positronium verbinden. Bei ausreichend großer Diffusionslänge besteht weiterhin die Möglichkeit, dass die thermalisierten Positronen zur Oberfläche diffundieren und von dieser als langsames (freies) Positron oder unter Positroniumbildung emittieren. Befindet sich nahe der Festkörperoberfläche eine Defektschicht, kann dies zum Positroneneinfang in Oberflächendefekten oder Oberflächenzuständen führen [17]. Bei einer geringen Implantationsenergie der Positronen kann der Effekt auftreten, dass oberflächennahe Positronen vor der vollständigen Thermalisierung die Oberfläche als sogenannte epithermische (schnelle) Positronen verlassen [18]. Diese möglichen Wechselwirkungsmechanismen zwischen Positron und Festkörper sind in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt.

Im Folgenden werden die wichtigsten Wechselwirkungsmechanismen genauer beschrieben.

### 2.2.1 Thermalisierung

Unabhängig von der Entstehungsweise besitzen Positronen in nahezu allen Anwendungsbereichen eine viel größere kinetische Energie beim Auftreffen auf die Festkörperoberfläche im Vergleich zur thermischen Gleichgewichtsenergie. Letztere lässt sich mit Hilfe der Gleichung  $E = \frac{3}{2}k_B T$  berechnen und beträgt bei Raumtemperatur ca. 40 meV. Hierbei ist  $k_B$  die Boltzmann-Konstante.

Dringt das Positron in den Festkörper ein, wird die Differenz zwischen kinetischer Energie und thermischer Energie des Positrons innerhalb weniger Pikosekunden an den Kristall abgegeben [3]. Die dabei wirkenden Prozesse sind von der Implantationsenergie der

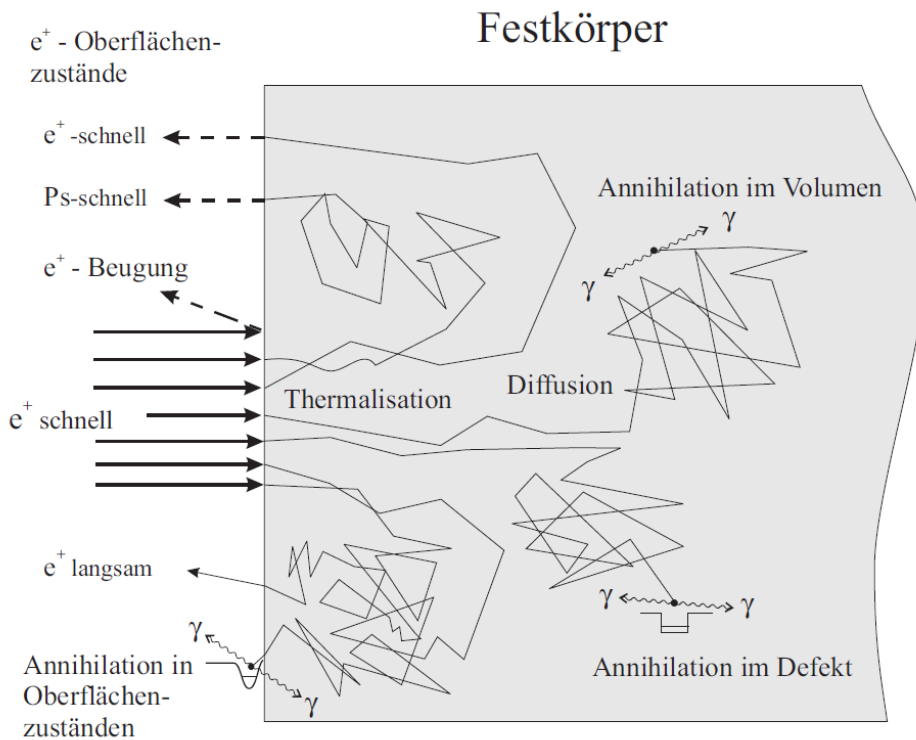


Abbildung 2.2: Mögliche Wechselwirkungsmechanismen eines Positrons mit einem Festkörper [19].

Positronen abhängig. Bei einer Positronenenergie von mehreren keV wird die Energie hauptsächlich durch Ionisation abgegeben, wobei Kernelektronen angeregt werden [20]. Bei geringerer Energie ist in Metallen der dominierende Prozess die Anregung von Valenzelektronen. In Halbleitern führt die Energieabgabe zur Bildung von Elektron-Loch-Paaren, wenn die Energie der Bandlücke überschritten ist [3]. Verringert sich die Positronenenergie unter 1 eV, dominieren die Positron-Phonon-Wechselwirkungen [20] und die Anregung von Plasmonen [21].

Nach der Thermalisierung befinden sich die Positronen, abhängig von ihrer anfänglichen kinetischen Energie, in unterschiedlichen Implantationstiefen des Festkörpers. Diese Tiefenverteilung lässt sich für monoenergetische Positronen durch ein Makhov-Profil [4] beschreiben. Die Abhängigkeit des Implantationsprofils  $P(z, E)$  von der Eindringtiefe  $z$  und der anfänglichen Positronenenergie  $E$  wird in folgender Gleichung deutlich:

$$P(z, E) = \frac{mz^{m-1}}{z_0^m} \exp \left[ - \left( \frac{z}{z_0} \right)^m \right] \quad \text{mit} \quad z_0 = \frac{AE^r}{\rho\Gamma \left( 1 + \frac{1}{m} \right)}. \quad (2.2.1)$$

Hierbei sind  $m$ ,  $r$  und  $A$  materialabhängige empirische Parameter,  $\rho$  die Massendichte des Materials und  $\Gamma$  die Gammafunktion. Mittels Monte-Carlo-Simulation ist es möglich, diese materialabhängigen empirischen Parameter zu bestimmen [22, 23]. Da diese jedoch für unterschiedliche Materialien nicht groß variieren, werden meist folgende Werte verwendet:  $A = 4,0 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{keV}^{-r}$ ,  $m = 2$ ,  $r = 1,6$  [24]. Mithilfe dieser Parameter lässt sich



mittels Gleichung 2.2.2 die mittlere Eindringtiefe  $\bar{z}$  in Abhängigkeit der Positronenenergie berechnen.

$$\bar{z} = \frac{AE^r}{\rho} \quad (2.2.2)$$

In Abbildung 2.3 sind berechnete Implantationsprofile am Beispiel von Silizium für vier Positronenenergien grafisch dargestellt. Des Weiteren wird für jede Energie die mittlere Eindringtiefe der Positronen durch eine gestrichelte Linie verdeutlicht.

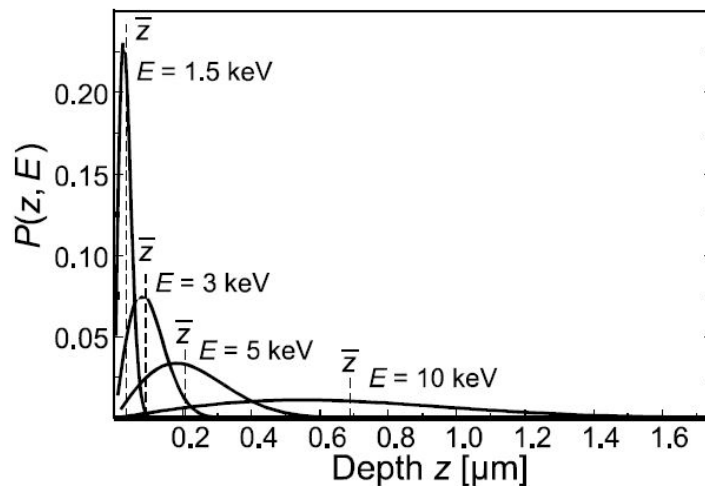


Abbildung 2.3: Berechnetes Makhov-Profil in Silizium für vier unterschiedliche Positronenenergien. Die verwendeten Parameter sind  $A = 4,0 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{keV}^{-r}$ ,  $m = 2$ ,  $r = 1,6$ . Die vertikalen gestrichelten Linien entsprechen der jeweiligen mittleren Eindringtiefe der Positronen [3].

Anhand dieser Abbildung wird deutlich, dass sich mit zunehmender Implantationsenergie die mittlere Eindringtiefe der Positronen und somit die Position in der zu untersuchenden Probe vergrößert. Außerdem ist erkennbar, dass eine Erhöhung der Energie eine Verbreiterung des Implantationsprofils bei gleichzeitiger Verringerung des Maximums bewirkt. Dies hat zur Folge, dass mit zunehmender Implantationsenergie die Tiefenauflösung des Annihilationsortes in der Probe abnimmt, da sich der Bereich der möglichen Annihilationsereignisse vergrößert. Das bedeutet, dass die mittlere Eindringtiefe der Positronen zwar berechnet werden kann, eine genau Aussage über den Annihilationsort anhand dieser Information jedoch für Energien größer als 5 keV nicht möglich ist. Weiterhin wird deutlich, dass bei geringer Energie eine gute Tiefenauflösung gewährleistet ist, da sich der Maximalwert von  $P(z, E)$  mit abnehmender Energie vergrößert und über einen geringeren Energiebereich verteilt, weshalb sich sogenannte "langsame Positronen" gut für oberflächennahe Untersuchungen eignen. Die Betrachtung des energieabhängigen Implantationsprofils von monoenergetischen Positronen verdeutlicht somit die Auflösungsgrenzen dieser Untersuchungsmethode. Eine Analyse eines schmalen Defektprofils wird mit Vergrößerung des Abstands zur Probenoberfläche nahezu unmöglich, da dies zum einen entsprechend Gleichung 2.2.2 eine zunehmende Positronenenergie erfordert, welche jedoch zu

einer Verbreiterung des Positronenimplantationsprofils und damit zu einer zunehmenden Überlagerung von Informationen unterschiedlicher Annihilationsorte führt.

### 2.2.2 Diffusion und Einfang von Positronen

Ein auf seine thermische Energie abgebremstes Positron ist ein positiv geladenes Teilchen, welches durch das zu untersuchende Material diffundiert. Dieser Bewegungsmechanismus kann als "dreidimensionaler Random-Walk" beschrieben werden [25]. Aufgrund ihrer ebenfalls positiven Ladung wirken die Atomrümpfe auf die Positronen abstoßend, sodass deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf den Zwischengitterplätzen am größten ist. In einem defektfreien Festkörper ist die Diffusion eines Positrons durch dessen Bulk-Lebensdauer  $\tau_b$  limitiert. Mittels Gleichung 2.2.3 lässt sich mit dieser Lebensdauer die Diffusionslänge  $L_+$  eines Positrons berechnen [3].

$$L_+ = \sqrt{\tau_b D_+} \quad \text{mit} \quad D_+ = \tau_r \frac{k_B T}{m^*} \quad (2.2.3)$$

Hierbei beschreibt  $D_+$  die Diffusionskonstante,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $\tau_r$  die Relaxationszeit für die dominierenden Streumechanismen und  $m^*$  die effektive Positronenmasse [3], welche 1,3 bis 1,7-mal größer ist als die Ruhemasse des Positrons  $m_0$  [17]. Typische mittlere Diffusionsweglängen liegen im Bereich von 200 - 500 nm. Die hohe Beweglichkeit des Positrons erklärt seine große Empfindlichkeit für Gitterfehler; während seiner Lebensdauer erreicht ein einzelnes Positron  $10^6$  -  $10^7$  Gitterpositionen [26].

Einen limitierenden Einfluss auf die Diffusion der Positronen hat die Existenz von Defekten im Material. Je nach Ladung des Defektes kann er anziehend oder abstoßend auf das Positron wirken. Fehlt ein Atom im Kristallgitter bildet sich ein sogenannter Defekt mit offenem Volumen und negativem Potential aus. Defekttypen dieser Art sind negativ geladene Leerstellen oder Versetzungen mit einer Bindungsenergie von mehreren eV [27]. Diffundiert ein Positron in den Bereich dieses attraktiv wirkenden Potentials, besteht die Möglichkeit, dass es dort bis zur Annihilation lokalisiert ist, da die thermische Energie des Positrons im Allgemeinen nicht ausreicht, um den gebundenen Zustand zu verlassen. Dieser Vorgang wird als Positroneneinfang (engl. trapping) bezeichnet und lässt sich mit der Einfangrate  $\kappa(r)$  beschreiben, welche im Allgemeinen abhängig von der Lage im Material ist und angibt, wieviele Positronen pro Zeit eingefangen werden. Defekte mit einer Bindungsenergie, welche im Bereich der thermischen Energie liegt, werden als flache Fallen bezeichnet, da hier die Wahrscheinlichkeit im Vergleich zu tiefen Fallen viel größer ist, dass thermalisierte Positronen den Potentialtopf verlassen. Ein Nachweis dieser Defekte ist deshalb nur mit Tieftemperaturmessungen möglich. Ein Beispiel für diesen Defekttyp sind Versetzungen mit einer Bindungsenergie von bis zu 100 meV [28]. Bei positiv geladenen Leerstellen dominiert die repulsive Wirkung des positiven Coulombpotentials gegenüber dem Positroneneinfang. Aus diesem Grund ist ein Nachweis positiv geladener

ner Leerstellen mit Positronen nicht realisierbar. Für neutrale Leerstellen ist der Einfang temperaturabhängig [27]. Eine Übersicht der unterschiedlichen Defektypen ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Hierbei wird außerdem der Einfluss des Coulomb-Potentials auf den Positroneneinfang deutlich.

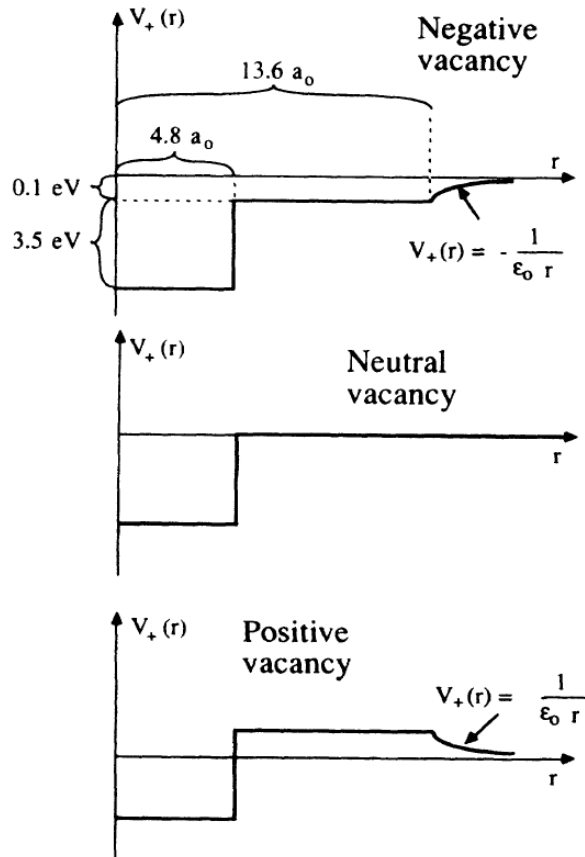


Abbildung 2.4: Positronenpotentiale für negativ, neutral und positiv geladene Leerstellen in Si.  $a_0$  ist der Bohr'sche Radius. Bei der negativ geladenen Leerstelle überlagern sich der Potentialtopf und das attraktiv wirkende Coulomb-Potential. Bei der positiv geladenen Leerstelle wirkt dieses Potential repulsiv auf Positronen. Aufgrund der Delokalisierung der Ladung werden die Coulomb-Potentiale bei einer Distanz von  $r = 13,6 a_0$  abgeschnitten [27].

Auf Grund des oben beschriebenen Positroneneinfangs wird die Beweglichkeit der Positronen im Festkörper reduziert. Dies muss in der Gleichung 2.2.3 für die Diffusionslänge berücksichtigt werden. Hierbei spiegelt sich der Einfluss der Einfangrate  $\kappa(r)$  in der effektiven Annihilationsrate  $\lambda_{eff}$  wider, womit die effektive Positronendiffusionskonstante  $D_+^{eff}$  (Gl. 2.2.4) berechnet werden kann [3].

$$D_+^{eff} = L_+^2 \lambda_{eff} \quad \text{mit} \quad \lambda_{eff} = \frac{1}{\tau_b} + \kappa(r) \quad (2.2.4)$$

Zur vereinfachten Beschreibung des Positroneneinfangs mithilfe der Einfangrate kann das Trapping-Modell für einen Defektyp verwendet werden (Abb. 2.5). Dieses Modell beschreibt die Wahrscheinlichkeiten, dass das Positron in einem Defekt oder im Zwischengitter annihiliert. Dies geschieht unter der Annahme, dass keine Wechselwirkung der Positro-

nen untereinander stattfindet, eine homogene Defektverteilung im Material gewährleistet ist und die Positronen nicht während der Thermalisierung eingefangen werden [3]. Unter diesen Voraussetzungen ist die Einfangrate proportional zur Defektkonzentration  $C_d$  im Material und lässt sich mit Gleichung 2.2.5 beschreiben.

$$\kappa_d = \mu_d C_d = \frac{I_d}{I_{br}} \left( \frac{1}{\tau_{br}} - \frac{1}{\tau_d} \right) \quad (2.2.5)$$

Hierbei sind  $\tau_{br}$  und  $\tau_d$  die reduzierte Bulklebensdauer bzw. Defektlebensdauer mit den dazugehörigen Intensitäten  $I_{br}$  und  $I_d$ . Der Proportionalitätsfaktor  $\mu_d$  wird als Trappingkoeffizient bezeichnet und ist eine material- und defektabhängige Konstante. Die zuvor beschriebenen unterschiedlichen Ladungszustände von Defekten spiegeln sich außerdem in diesem Parameter wider. So liegt der Trappingkoeffizient für einen negativ geladenen Defekt bei Raumtemperatur im Bereich von  $10^{15} \text{ s}^{-1}$  und bei neutralen Defekten im Bereich von  $10^{14} \text{ s}^{-1}$ .

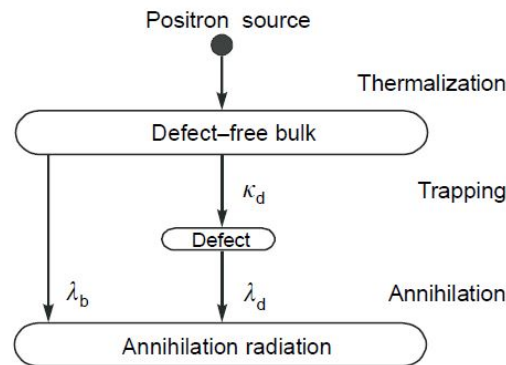


Abbildung 2.5: Trapping-Modells für einen Defekttyp. Ein thermalisiertes Positron kann entweder mit der Annihilationsrate  $\lambda_b$  im defektfreien Material annihilieren oder es wird in einem Defekt mit der Einfangrate  $\kappa_d$  lokalisiert, wo es anschließend mit einer Annihilationsrate  $\lambda_d$  annihiliert [3].

Mithilfe dieses Modells können, beispielsweise anhand der Defektlebensdauer  $\tau_d$ , Informationen über die Defektart oder deren Konzentration gewonnen werden (siehe Abschnitt 2.3.1). So hat die Art einen Einfluss auf die Elektronendichte innerhalb des Defektes und beeinflusst dadurch die Annihilationswahrscheinlichkeit des Positrons und somit dessen Lebensdauer.

### 2.2.3 Das Positronium

Kommt es innerhalb von Materie zum Aufeinandertreffen zwischen Positron und Elektron, besteht neben der Zerstrahlung auch die Möglichkeit, dass die beiden Teilchen ein stabiles Elektron-Positron-Paar bilden. Dieser Zustand wird als Positronium bezeichnet und wurde erstmals 1934 vorhergesagt [29] und 1951 experimentell in Gasen nachgewiesen [30]. Beim Positronium-Atom bewegen sich Positron und Elektron um einen gemeinsamen Schwerpunkt, weshalb eine quantenmechanische Beschreibung dieses Systems in Analogie

zum Wasserstoffatom möglich ist. Der Unterschied zum Wasserstoffatom besteht jedoch in der reduzierten Masse  $\mu$ . Diese beträgt für das Wasserstoffatom  $\mu \approx m_e$  und für das Elektron-Positron-Paar  $\mu = \frac{m_e}{2}$ , wobei  $m_e$  die Elektronenmasse symbolisiert. Beschrieben werden kann das Positronium mit der folgenden Schrödinger Gleichung [13]:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} \right) \Psi^{Ps}(\vec{r}) = E^{Ps} \Psi^{Ps}(\vec{r}) . \quad (2.2.6)$$

Hieraus folgen, aufgrund der geringeren reduzierten Masse, Energieeigenwerte, die ungefähr der Hälfte derer des Wasserstoffatoms entsprechen und ein Radius im Grundzustand des Positroniums, der das Zweifache des Bohr'schen Atomradius von Wasserstoff ist. Somit ergeben sich für die Bindungsenergie  $E_b^{Ps}$  und den Radius  $r_{Ps}$  des Positroniums folgende Werte [31]:

$$|E_b^{Ps}| \approx \left| \frac{1}{2} E_0^H \right| \approx 6,8 \text{ eV} \quad r_{Ps} = 2a_0 \approx 1,06 \text{ \AA} . \quad (2.2.7)$$

Je nach Kopplung der Spins von Elektron und Positron kann das Positronium in zwei verschiedenen Grundzuständen vorliegen. Bei dem  $^1S_0$ -Singulett-Zustand sind beide Spins antiparallel gerichtet, wodurch sich  $S=0$  und  $m_s=0$  ergeben. Dieser Zustand wird als para-Positronium bezeichnet und ist mit einer mittleren Lebensdauer von 125 ps sehr kurzlebig [32]. Hierbei ist eine Zerstrahlung nur unter Aussendung einer ganzzahligen Anzahl an  $\gamma$ -Quanten möglich, wobei zwei Quanten am wahrscheinlichsten sind [33]. Der  $^3S_1$ -Triplett-Zustand wird als ortho-Positronium bezeichnet. Die Spins von Elektron und Positron sind parallel gerichtet, wodurch sich  $S=1$  und  $m_s=-1,0,+1$  ergeben. Dieser Zustand zerfällt nach einer mittleren Lebensdauer von 142 ns [34] in eine ungerade Anzahl an  $\gamma$ -Quanten, wobei drei Quanten am wahrscheinlichsten sind [33].

Zur Bildung des Positroniums kommt es in Oxiden, Gläsern, Ionenkristallen, Gasen, Flüssigkeiten und porösen Feststoffen. Da es sich in Metallen und Halbleitern normalerweise nicht bildet, kann es bei der Auswertung der Experimente in dieser Arbeit vernachlässigt werden.

## 2.3 Untersuchungsmethoden mit Positronen

Die Untersuchung von unterschiedlichen Materialsystemen mittels Positronen beruht darauf, dass die Wechselwirkung von Positron und Elektron zur Zerstrahlung beider Teilchen führt. Dabei geben sie ihre Ruheenergie und kinetische Energie in Form von  $\gamma$ -Quanten ab [15]. Die Analyse dieser Strahlung lässt sich in zwei Messprinzipien unterteilen. Hierbei wird zum einen ausgenutzt, dass sich innerhalb von leerstellenartigen Defekten die Elektronendichte ändert, wodurch sich die Wahrscheinlichkeit der Annihilationsereignisse verringert und somit die Positronenlebensdauer im Vergleich zum defektfreien Material vergrößert. Die Messmethode, welche sensitiv auf diese Änderungen der Elektronendichte ist,

wird als Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS) bezeichnet. Zum anderen unterscheiden sich die Energie- und Impulsverteilung der Elektronen in einem Defekt von den Verteilungen im defektfreien Material. Mittels Doppler-Verbreiterungs- und Winkelkorrelationspektroskopie lässt sich diese Änderung der Energie- und Impulsverteilung untersuchen. In Abbildung 2.6 ist eine Übersicht der unterschiedlichen Untersuchungsmethoden dargestellt.

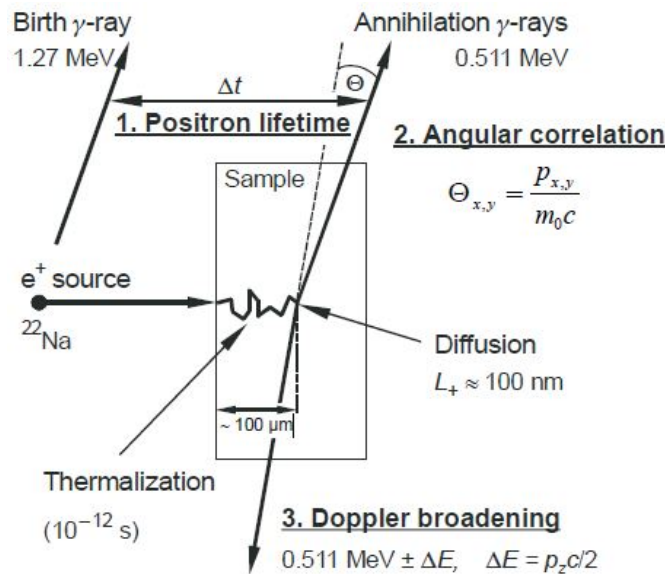


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Methoden der Positronenannihilationspektroskopie. Positronen aus einer Isotopen-Quelle (z.B.  $^{22}\text{Na}$ ) dringen in die Probe ein, thermalisieren innerhalb weniger Piko-sekunden und diffundieren bis zur Annihilation. Die Positronenlebensdauer kann als Zeitdifferenz zwischen der Emission der 1,27 MeV und 511 keV  $\gamma$ -Quanten gemessen werden. Die Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie registriert die Verbreiterung  $\Delta E$  der 511 keV Annihilationslinie in einem energiedispersiven Spektrometer. Die Winkelabweichung  $\Theta$  der Annihilationsquanten von der Kollinearität wird mittels Winkelkorrelation der Annihilationsstrahlung gemessen [3].

### 2.3.1 Die Lebensdauer-Spektroskopie

Wie zuvor erwähnt lassen sich anhand von Messungen der Positronenlebensdauer Rückschlüsse auf die Elektronendichte in der Nähe des Annihilationsortes ziehen. Zur Bestimmung der Lebensdauer kann die Zeitdifferenz zwischen Generation und Annihilation eines Positrons gemessen werden. Bei der konventionellen Methode der Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie wird ausgenutzt, dass beim Zerfall des radioaktiven Isotops (z.B.  $^{22}\text{Na}$ ) nahezu zeitgleich mit der Erzeugung eines Positrons ein  $\gamma$ -Quant mit der Energie von 1,27 MeV emittiert wird (Abb. 2.1). Dabei dient die Detektion dieses Quants als Startsignal für die Messung und einer der beiden emittierten Annihilationsquanten mit einer Energie von 511 keV bildet das Stoppsignal. Der in dieser Arbeit verwendete Messaufbau zur digitalen Lebensdauer-Spektroskopie wird in Abschnitt 3.1 beschrieben. Die weiterführende Analyse der gewonnenen Daten erfolgt innerhalb des Computers mittels zugehöriger Software. Das daraus gewonnene Lebensdauerspektrum  $N(t)$

lässt sich als Summe von Exponentialfunktionen wie folgt beschreiben [3]:

$$N(t) = \sum_{i=1}^{k+1} \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right). \quad (2.3.1)$$

Dabei sind  $k$  die Anzahl der verschiedenen Defekttypen, die zum Positroneneinfang beitragen,  $\tau_i$  die jeweils zugehörige Lebensdauer und  $I_i$  deren Intensität. Die Summe der Intensitäten ist dabei auf 1 normiert. Befinden sich keine Defekte im untersuchenden Material reduziert sich die Gleichung 2.3.1 auf einen einzigen Summanden, der nur die Bulklebensdauer  $\tau_b$  enthält. Abbildung 2.7 zeigt den Vergleich zwischen einer defektfreien Czochalski-Silizium und einer deformierten Silizium Probe.

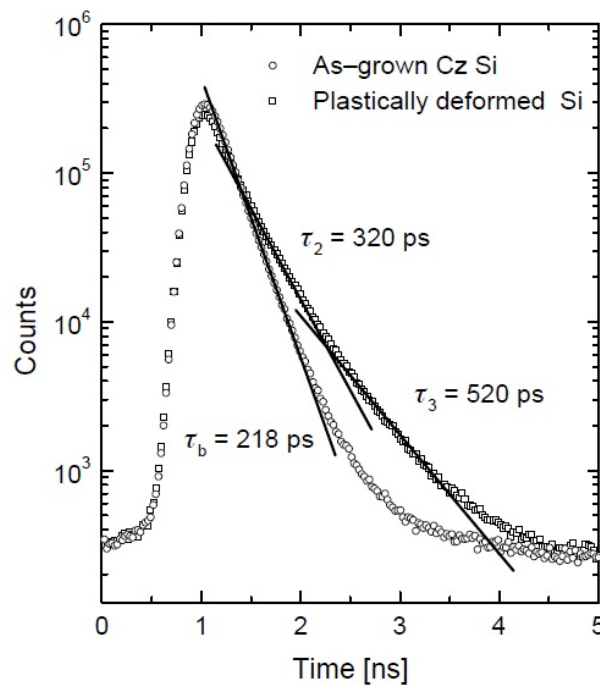


Abbildung 2.7: Beispielhafte Lebensdauerspektren einer defektfreien Cz-Silizium und einer deformierten Silizium Probe. Das Spektrum des deformierten Siliziums zeigt einen flacheren Abfall als bei der defektfreien Probe, was längere Lebensdauerkomponenten bedeutet. Das Spektrum der deformierten Probe lässt sich durch eine Summe zweier Exponentialfunktionen beschreiben, wohingegen bei dem Spektrum der defektfreien Probe nur die Bulklebensdauer messbar ist [3].

Es ist ersichtlich, dass der Positronenzerfallsprozess durch einen exponentiellen Verlauf beschrieben werden kann. Weiterhin ist erkennbar, dass bei der defektfreien Probe nur die Bulklebensdauer messbar ist, wohingegen bei der deformierten Probe zwei weitere Komponenten ermittelt werden können. Diese Lebensdauerkomponenten weisen einen höheren Wert auf als die Bulklebensdauer. Grund hierfür ist, dass in einem leerstellenartigen Defekt die lokale Elektronendichte geringer ist als im defektfreien Material. Dies führt zu einer verringerten Annihilationswahrscheinlichkeit des Positrons, wodurch sich dessen Aufenthaltsdauer in einem Defekt und somit die Lebensdauer erhöht. Anhand der Messung dieser Lebensdaueränderung und deren Intensität lassen sich somit Rückschlüsse auf die Defekt-

konzentration und den Defektyp ziehen. Hierbei verhält sich die Positronenlebensdauer indirekt proportional zur Elektronendichte und lässt sich mit Gleichung 2.3.2 beschreiben. Die Annihilationsrate  $\lambda$ , welche als Inverses der Lebensdauer definiert ist, ergibt sich aus dem Überlapp der Positronendichte  $n_+(\mathbf{r}) = |\psi^+(\mathbf{r})|^2$  mit der Elektronendichte  $n_-(\mathbf{r})$  [35].

$$\lambda = \frac{1}{\tau} = \pi r_0^2 c \int |\psi^+(\mathbf{r})|^2 n_-(\mathbf{r}) \gamma d\mathbf{r} \quad (2.3.2)$$

Dabei sind  $r_0$  der klassische Elektronenradius,  $c$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit und  $\mathbf{r}$  der positionsbeschreibende Vektor. Der sogenannte Enhancement-Faktor  $\gamma = \gamma[n_-(\mathbf{r})] = 1 + \Delta n_- / n_-$  beschreibt die Erhöhung der Elektronendichte  $\Delta n_-$  aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Positron und Elektron [3].

### 2.3.2 Die Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie (DBS)

Zusätzlich zur Positronenlebensdauer lassen sich weitere Informationen über den Ort der Annihilation aus der Energie und Ausbreitungsrichtung der Annihilationsstrahlung gewinnen. Aufgrund der Energie- und Impulserhaltung wird bei einer Zerstrahlung in zwei  $\gamma$ -Quanten die gesamte Energie von 1022 keV gleichmäßig auf beide Photonen aufgeteilt, welche in entgegengesetzte Richtung emittieren. Des Weiteren enthält diese Strahlung Informationen über die Impulsverteilung eines Positron-Elektron-Paares. Im Schwerpunktsystem des Paares ist die Energie der Photonen exakt 511 keV und die Zerstrahlung erfolgt unter einem Winkel von  $180^\circ$ . Aufgrund des von Null verschiedenen Impulses des Positron-Elektron-Paares, kommt es zu einer Abweichung der Kollinearität der Photonen und deren Energie im Laborsystem [36]. Aufgrund der Thermalisierung der Positronen ist ihr Impuls vernachlässigbar gegenüber dem Impulsbeitrag der Elektronen. Dies ermöglicht die Analyse der Verteilung des Elektronenimpulses innerhalb des untersuchten Materials. Der Einfluss dieses Impulses auf den Gesamtimpuls  $p$  der Annihilationsstrahlung ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

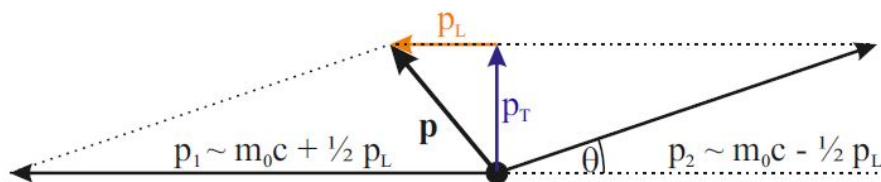


Abbildung 2.8: Vektordiagramm der Impulserhaltung während einer Zwei-Photonen-Annihilation. Der Gesamtimpuls  $p$  des Zerstrahlungspaares setzt sich aus der longitudinalen Komponente  $p_L$  und der transversalen Komponente  $p_T$  zusammen.  $\Theta$  bezeichnet die Abweichung der emittierten Photonen von  $180^\circ$  [36].

Der Gesamtimpuls setzt sich aus einer transversalen und einer longitudinalen Komponente  $p_T$  bzw.  $p_L$  zusammen. Zur Bestimmung der longitudinalen Impulskomponente wird die



Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie (DBS) verwendet. Hierbei wird ausgenutzt, dass der Einfluss von  $p_L$  eine Änderung des Gesamtimpulses der beiden  $\gamma$ -Quanten in Ausbreitungsrichtung bewirkt. Die daraus resultierende Doppler-Verbreiterung der Photonen lässt sich mit den folgenden Gleichungen berechnen

$$p_{\text{Gesamt}} = (m_0c + \frac{1}{2}p_L)_1 + (m_0c - \frac{1}{2}p_L)_2 . \quad (2.3.3)$$

$$\text{Mit } E = cp \quad \text{und} \quad \Delta E = \frac{cp_L}{2} \quad (2.3.4)$$

$$\text{folgt } E_\gamma = E_0 \pm \Delta E \quad (2.3.5)$$

und ist als Energieänderung der  $\gamma$ -Quanten messbar. Hierbei entspricht  $E_\gamma$  der Ruheenergie von 511 keV und  $\Delta E$  der Doppler-Verschiebung der Photonenenergie. Somit ist die Doppler-Verbreiterung der Annihilationsenergie proportional zur Impulsverteilung der Elektronen am Ort der Annihilation. Anhand der Änderung der Doppler-Verbreiterung lassen sich Rückschlüsse auf die Existenz von Defekten und deren chemische Umgebung innerhalb des untersuchten Materials ziehen. Annihiliert ein Positron in einem Defekt mit offenem Volumen, kommt es vermehrt zur Zerstrahlung mit Valenzelektronen. Da Valenzelektronen, verglichen mit kernnahen Elektronen, einen kleinen Impuls besitzen, führt dies zu einer Verringerung der Doppler-Verbreiterung. Dieser Effekt wird beispielhaft in Abbildung 2.9 gezeigt.

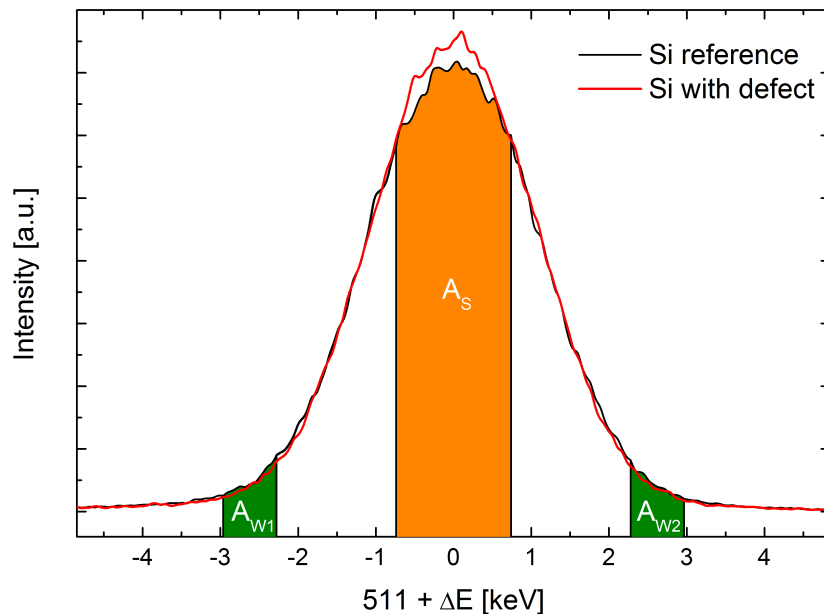


Abbildung 2.9: Vergleich einer Doppler-Verbreiterungs-Messung um 511 keV von einer Si-Referenzprobe und einer Siliziumprobe mit offenem Volumen Defekten. Außerdem sind die Flächen hervorgehoben, welche zur Berechnung der  $S$ - und  $W$ -Parameter definiert wurden.

Hierbei wird zwischen einer Probe mit Defekten mit offenem Volumen (Si with defect) und einer defektfreien Probe (Si reference) unterschieden. In der defektbelasteten Probe ist die Anzahl der Ereignisse mit einer geringen Energieverbreiterung erhöht.

Um die Änderung der Impulsverteilung in einer Probe zu quantifizieren, werden zwei Parameter eingeführt. Der  $S$ -Parameter (von englisch: „shape“) definiert sich aus der Fläche  $A_S$  und verdeutlicht die Energieänderungen aufgrund von Annihilationsereignissen mit Valenzelektronen. Eine Erhöhung der Leerstellenkonzentration oder -größe führt aufgrund von fehlenden Atomen vermehrt zur Annihilation mit Valenzelektronen und somit zu einem erhöhten  $S$ -Parameter verglichen mit einer defektfreien Referenzmessung. Zur Bestimmung der chemischen Umgebung des Annihilationsortes wird der  $W$ -Parameter (von englisch: „wing“) definiert. Dieser wird mithilfe der Flächen  $A_{W1}$  und  $A_{W2}$  bestimmt. Da sich dieser Bereich des Doppler-Verbreiterungs-Spektrums  $N_D = f(E)$  durch Elektronen mit großem Impulsbeitrag bei der Zerstrahlung ergibt, ist der  $W$ -Parameter sensitiv für unterschiedliche Bindungen kernnaher Elektronen. Anders als bei Valenzelektronen ist die Bindung kernnaher Elektronen stark abhängig von der Ordnungszahl des Elementes. Damit kann der  $W$ -Parameter im Gegensatz zum  $S$ -Parameter Auskunft über die atomare Struktur am Annihilationsort geben, beispielsweise über die Anwesenheit von Fremd- oder Dotieratomen am Nachbarplatz einer Leerstelle [37]. Berechnet werden beide Parameter über die Verhältnisse der jeweiligen Flächen zur Gesamtfläche ( $A_{Gesamt}$ ) unter der Energie-Verbreiterungs-Kurve (Gl.2.3.6 und 2.3.7 [3]).

$$S = \frac{A_S}{A_{Gesamt}} \quad \text{mit} \quad A_S = \int_{E_0-E_S}^{E_0+E_S} N_D dE \quad (2.3.6)$$

$$\text{und} \quad W = \frac{A_{W1} + A_{W2}}{A_{Gesamt}} \quad \text{mit} \quad A_{W1/2} = \int_{E_1}^{E_2} N_D dE \quad (2.3.7)$$

Die Intervallgrenzen  $E_S$  zur Berechnung des Referenzwertes werden symmetrisch um  $E_0 = 511$  keV gewählt, sodass sich ein Wert von  $S \approx 0,5$  ergibt. In diesem Energiebereich ist die Empfindlichkeit für Änderungen am größten [19]. Die Energieintervalle zur Berechnung des  $W$ -Parameters müssen hingegen weit entfernt genug von  $\Delta E = 0$  gewählt werden, sodass keine Wechselwirkungen zwischen  $S$ - und  $W$ -Parameter auftreten. Hierbei sind typische Werte  $0 - 3 m_0c$  für das Berechnungsintervall des  $S$ -Parameters und  $15 - 20 m_0c$  für das Berechnungsintervall des  $W$ -Parameters [38]. Die Absolutwerte der beiden Parameter haben, aufgrund der willkürlichen Wahl der Intervallgrenzen, keine physikalische Bedeutung. Für eine aussagekräftige Analyse von Defektverteilungen ist eine Normierung auf eine defektfreie Referenzprobe notwendig [39]. Hierdurch wird zudem ein Vergleich mit Untersuchungen an unterschiedlichen Messaufbauten ermöglicht. Beispielsweise ist

mithilfe von früheren Untersuchungen eine Aussage über die Existenz unterschiedlicher Defekttypen innerhalb eines Materials anhand der prozentualen Änderung des normierten  $S$ -Parameters möglich. So ist eine Erhöhung bezogen auf den Referenzwert um 2 - 3 % auf Einfachleerstellen zurückzuführen, wohingegen Erhöhungen von 3 - 4 % mit Doppel-leerstellen, von 5 - 7 % mit kleineren Leerstellen-Clustern und von 10 - 14 % mit Voids erklärbar sind [17, 40–42].

Bei der Bestimmung der chemischen Umgebung des Annihilationsortes mithilfe des  $W$ -Parameters ist der Einfluss von Untergrundstrahlungen zu berücksichtigen. Wie in Abbildung 2.9 ersichtlich ist, befinden sich die Energieintervalle zur Bestimmung der hohen Impulse sehr nahe am Untergrund. Trotz einer Untergrundkorrektur erschwert diese Tatsache die Analyse. Eine Lösung dieser Problematik ist die Reduktion der Untergrundstrahlung unter Verwendung eines zweiten Detektors. Die beiden Detektoren werden in einer Koinzidenz-Anordnung so aufgebaut, dass beide  $\gamma$ -Quanten eines Annihilationsereignisses detektiert werden können. Daher wird diese Messmethode als Koinzidenz-Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie (CDBS) bezeichnet. Zur Auswertung der Messergebnisse werden nur die Ereignisse verwendet, bei denen beide Detektoren gleichzeitig ein  $\gamma$ -Quant registrieren. Mithilfe dieses Aufbaus ist eine Reduzierung des Untergrundes um bis zu drei Größenordnungen möglich, was eine signifikante Verbesserung der Auflösung zur Folge hat [3]. Eine Untersuchung mit einer solchen Koinzidenz-Anordnung ist an dem verwendeten Positronenstrahlsystem allerdings nicht möglich.

Zwar ermöglicht die Analyse der prozentualen Änderung des  $S$ - und  $W$ -Parameters eine Aussage über die möglichen Defektarten innerhalb eines Materials, jedoch sind diese Informationen nicht immer eindeutig. Aus diesem Grund wird der  $R$ -Parameter eingeführt, welcher ausschließlich von der Art des Defektes abhängt und wie folgt berechnet werden kann [43]:

$$R = \left| \frac{S - S_b}{W - W_b} \right| = \left| \frac{S_d - S_b}{W_d - W_b} \right|. \quad (2.3.8)$$

$R$  bezeichnet also den Anstieg der  $S(W)$ -Kurve unter Annahme eines linearen Zusammenhangs. Mithilfe der Darstellung des  $S$ -Parameters in Abhängigkeit von  $W$ , lässt sich  $R$  für einen Defekttyp über den Anstieg zwischen den Punkten  $(W_b, S_b)$  und  $(W_d, S_d)$  bestimmen [3]. Ein Beispiel für eine  $S(W)$ -Darstellung ist in Abbildung 2.10 zu sehen.

Hierbei sind die Zustände für Oberfläche, Defekt und Bulk hervorgehoben. Die Verbindung der einzelnen Zustände symbolisiert den Übergangsbereich dazwischen. Messpunkte, welche sich auf diesen Geraden befinden, lassen sich somit demselben Defekttyp zuordnen. Bei der Betrachtung von Abbildung 2.8 wird eine weitere Möglichkeit der Informationsgewinnung aus der Annihilationsstrahlung deutlich. Die transversale Impulskomponente des Positron-Elektron-Paares  $p_T$  bewirkt eine Abweichung  $\Theta$  der Emissionsrichtung beider Photonen von  $180^\circ$ . Diese lässt sich unter der Annahme  $\Theta \ll 1^\circ$  mit Gleichung 2.3.9

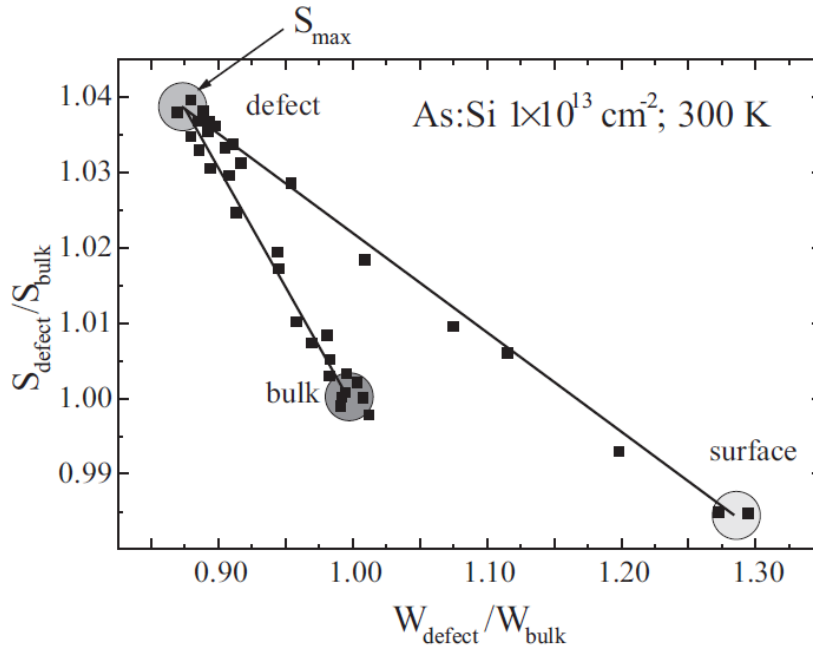


Abbildung 2.10: Beispiel einer  $S(W)$ -Abhängigkeit für eine Si-Probe mit implantierten  $\text{As}^+$ -Ionen. Die Zustände für Oberfläche, Defekt und Bulk sind hervorgehoben und deren Übergangsbereiche durch Verbindungslinien verdeutlicht [19].

bestimmen [36].

$$\Theta = \frac{p_T}{m_0 c} \quad (2.3.9)$$

Die Winkelabweichung  $\Theta$  der Annihilationsquanten von der Kollinearität kann mittels Winkelkorrelation der Annihilationsstrahlung (ACAR) gemessen werden. Hierfür ist eine Koinzidenz-Anordnung von zwei Detektoren notwendig, womit sich  $\gamma$ -Quanten in Abhängigkeit des Winkels in zwei Dimensionen detektieren lassen. Aus den daraus ermittelten Winkelabweichungen ergeben sich die transversalen Impulskomponenten in x- und y-Richtung. Analog zu Gleichung 2.3.9 gilt somit  $\Theta_{x,y} = p_{x,y}/m_0 c$ . Mit Hilfe dieser Methode lassen sich somit winkelabhängige Doppler-Spektren aufnehmen. Jedoch ist diese Messmethodik nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

## 2.4 Wechselwirkung von Ionen mit Festkörpern

In den Abschnitten 2.1 - 2.3 wurden Positronen beschrieben und wie sie zur Detektion von Defekten genutzt werden. Wie in der Einleitung beschrieben, wird als neuartiges Lösungskonzept in dieser Arbeit die PAS mit simultaner Oberflächenabtragung sowie die PAS mit gleichzeitiger Defektgeneration kombiniert. Beide Methoden erfordern den Einsatz von Ionen, deren Wechselwirkung mit einem Festkörper im Folgenden beschrieben wird.

Wird ein Festkörper mit massereichen Ionen bestrahlt, kommt es zu elastischen und inelastischen Wechselwirkungen zwischen den Ionen und den Atomen des bestrahlten Materials. Die vorherrschenden Effekte sind dabei elastische Stöße an Atomkernen und die inelastische Wechselwirkung mit Elektronen, welche als elektronisches Abbremsen bezeichnet wird [44]. Beide Prozesse führen durch Abbremsung der Ionen zum Energieverlust dieser Teilchen und zu einem damit verbundenen Energieübertrag an den Festkörper. Die inelastische Streuung an Elektronen kann entweder zur Ionisation des Atoms führen, bei der das Elektron aus dem Atom herausgelöst wird, oder es kommt zu einer Anhebung eines Elektronen in ein höheres Atomorbital. Beide Prozesse führen zur Aussendung von Photonen [45]. Der Bremsquerschnitt  $S$  der elastischen und inelastischen Stöße ist proportional zu dem damit einhergehenden mittleren Energieverlust des Ions pro Wegstrecke und lässt sich mit folgender Gleichung berechnen [46]:

$$S = -\frac{1}{N} \frac{dE}{dx} . \quad (2.4.1)$$

Hierbei ist  $N$  die atomare Dichte,  $E$  die Ionenenergie und  $x$  der zurückgelegte Weg des Ions bzw. die Implantationstiefe. Bei der Betrachtung des gesamten Bremsquerschnittes ist der Einfluss beider Stoßprozesse und dem damit verbundenen Energieverlust  $dE/dx$  zu berücksichtigen. Besitzen die implantierten Ionen beispielsweise eine vergleichsweise geringe Energie ( $E < 100$  keV) sind Kernstöße dominierend [45]. Mit zunehmender Ionenenergie steigt der Einfluss des elektronischen Abbremsens. Die schematische Darstellung der Abhängigkeit des Bremsquerschnitts  $S$  von der Ionengeschwindigkeit, welche mit der Energie einhergeht, ist in Abbildung 2.11 gezeigt.

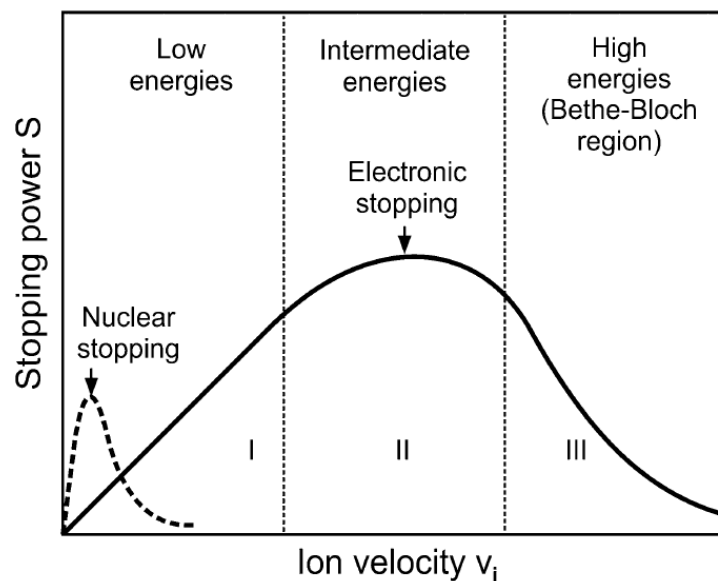


Abbildung 2.11: Beiträge der Kernstöße und der elektronischen Wechselwirkung zum Bremsquerschnitt  $S$  eines Ions in Abhängigkeit der Ionengeschwindigkeit  $v_i$  [45].

Hierbei wird durch die gestrichelte Linie verdeutlicht, dass Kernstöße den Bremsquerschnitt nur bei geringen Energien dominieren, während die durchgezogene Linie zeigt, dass elektronisches Abbremsen über den gesamten Ionenenergiebereich einen Beitrag zu  $S$  leistet. Des Weiteren ist zu sehen, dass dieser Graph in drei Bereiche unterteilt ist. Im Energiebereich 2 wird der Bremsquerschnitt eines Ions maximal. Dabei ist die Hauptursache für die Energieabgabe des Ions seine Wechselwirkung mit Elektronen des Atoms. Dieser Effekt kann mit der klassischen Theorie von Bohr erklärt werden [47]. Eine weitere anerkannte Theorie zur Beschreibung der elektronischen Wechselwirkungen eines Ions in einem Festkörper, die LSS-Theorie, wurde von Lindhard, Scharff und Schiøtt in Jahr 1963 veröffentlicht [48]. Die LSS-Theorie beschreibt die Wechselwirkung von Ionen mit amorphen Festkörpern. Es werden dabei keine Effekte wie Diffusion, Defektwechselwirkungen und Kanalisierungseffekte berücksichtigt. Bei weiterer Erhöhung der Ionenenergie nimmt der Bremsquerschnitt wieder ab (Bereich 3). Grund hierfür ist eine Abnahme der Wechselwirkungszeit zwischen Ionen und Atomen [45]. Dieser Effekt kann anhand der Theorie von Bethe und Bloch aus den Jahren 1930-1933 erklärt werden [49–51]. Bei Ionenenergien, welche über den Bereich 3 in Abbildung 2.11 hinausgehen, müssen relativistische Betrachtungsweisen angewandt werden [50]. Eine detaillierte Erklärung dieser Mechanismen ist in den genannten Veröffentlichungen zu finden.

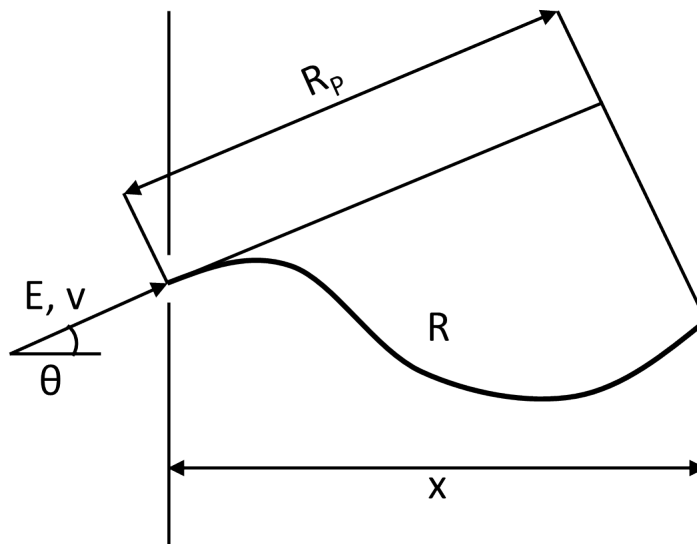


Abbildung 2.12: Übersicht der Implantationsparameter. Hierbei sind  $v$  die Geschwindigkeit des Ions,  $E$  seine Energie,  $\theta$  der Einstrahlwinkel,  $R$  die mittlere Weglänge,  $R_p$  die mittlere projizierte Länge und  $x$  die Implantationstiefe nach [46].

Ist der Bremsquerschnitt  $S$  aus den beschriebenen Zusammenhängen als Funktion der Ionenenergie bekannt, kann die energieabhängige mittlere Weglänge  $R(E)$ , die ein implantiertes Ion zurücklegt, anhand von Gleichung 2.4.2 berechnet werden [46]. Dabei wird angenommen, dass das Ion bei Eintritt in den Festkörper die Energie  $E$  habe.

$$R(E) = \frac{1}{N} \int_0^E \frac{dE'}{S(E')} \quad (2.4.2)$$

Bei der Betrachtung der Eindringtiefe eines Ions in den Festkörper wird außerdem die mittlere projizierte Länge  $R_P(E)$  verwendet. Diese ist im Allgemeinen kleiner als  $R(E)$ , da hierbei keine weiteren Streuprozesse berücksichtigt werden. Eine Übersicht der Implantationsparameter ist in Abbildung 2.12, welche den Unterschied zwischen  $R$  und  $R_P$  verdeutlicht, zu sehen.

Anhand der zuvor genannten Theorien lassen sich bei bekannter Implantationsenergie der Ionen die zu erwartenden Eindringtiefen der Ionen berechnen. Dies erfolgt in dieser Arbeit mit dem Simulationsprogramm SRIM, welches in Abschnitt 2.5.1 kurz erläutert wird. Wie zuvor erklärt sind die dominierenden Wechselwirkungsprozesse von Ionen im Festkörper für Energien  $E < 100$  keV (Bereich 1 in Abb. 2.11) die elastischen Stöße mit Atomkernen. Da in dieser Arbeit Ionen mit einer Energie von maximal 30 keV verwendet werden, wird im Folgenden elektronisches Abbremsen vernachlässigt und es werden nur noch Stöße mit Atomkernen untersucht. Die Abbildung 2.13 zeigt einen solchen Streuprozess schematisch für die Betrachtung aus dem Laborsystem (Abb. 2.13(a)) und dem Schwerpunktsystem (Abb. 2.13(b)).

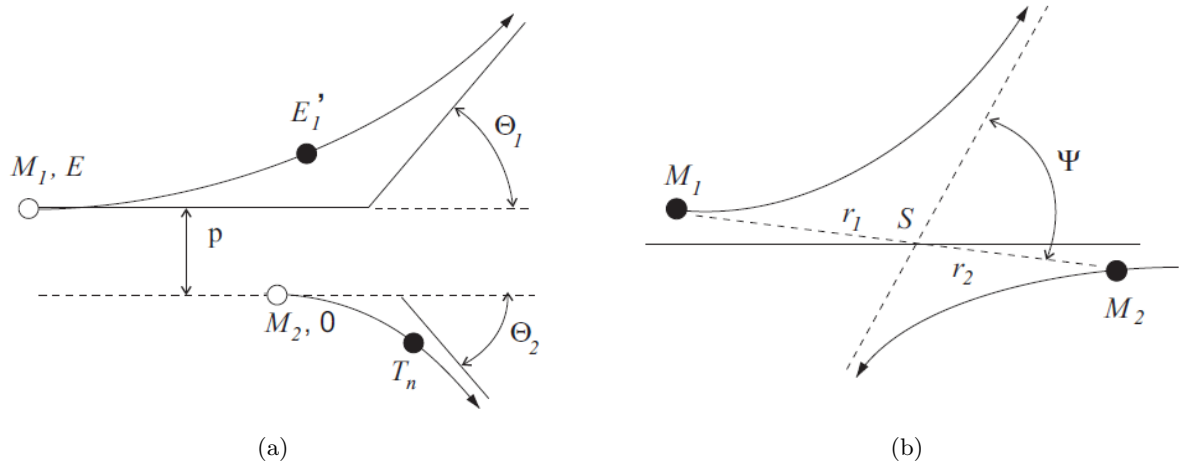


Abbildung 2.13: Elastischer Streuprozess eines eingestrahlt Ions ( $M_1$ ) mit einem Atom ( $M_2$ ). Dabei ist (a) die Betrachtung aus dem Laborsystem und (b) aus dem Schwerpunktsystem [19].

Hierbei bezeichnen  $M_{1,2}$  die Massen des eingestrahlt Ions bzw. des Zielatoms,  $\theta_{1,2}$  die jeweiligen Ablenkwinkel nach dem Stoßprozess,  $T_n$  die elastisch übertragene Energie an das Atom,  $E_1'$  die Ionenenergie nach dem Stoß,  $\Psi$  der Ablenkwinkel im Schwerpunktsystem und  $p$  den Stoßparameter, welcher die Abweichung vom Zentralstoß charakterisiert. Dabei berechnet sich  $T_n$  nach:

$$T_n(E, p) = E \frac{2M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} (1 - \cos \Psi) \quad (2.4.3)$$

Anhand dieser Parameter lässt sich unter Verwendung von Gleichung 2.4.1 der Bremsquerschnitt für die nuklearen Stöße  $S_n$  bzw. der Energieverlust des Ions bei diesem Stoßprozess berechnen, wobei der differentielle Wirkungsquerschnitt  $d\sigma = 2\pi p dp$  mit einbezogen werden muss [19].

$$NS_n(E) = - \left( \frac{dE}{dx} \right)_n = N \int_0^{T_m} T_n(E, p) 2\pi p dp \quad (2.4.4)$$

Aus der Energie- und Impulserhaltung ergibt sich die maximal übertragbare Energie  $T_m$  dieses Stoßprozesses (Gl. 2.4.5).

$$T_m = 4 \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \quad (2.4.5)$$

Hierbei wird das Masseverhältnis  $\frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$  der beiden am Stoß beteiligten Teilchen als reduzierte Masse  $M_{red}$  bezeichnet. Die Betrachtung der Formeln macht deutlich, dass bei der Bestrahlung mit massereichen Ionen eine sehr viel geringere kinetische Energie erforderlich ist, um einen großen Energieübertrag und eine damit verbundene mögliche Änderung der Atomposition im Festkörper zu bewirken, als mit leichteren Teilchen. Aus diesem Grund unterscheiden sich die in dieser Arbeit verwendeten Ionenarten je nach Durchführung der verschiedenen Experimente. Für die Untersuchungen, bei denen die Oberfläche schrittweise abgetragen werden soll, werden  $\text{Ar}^+$ -Ionen verwendet, da diese aufgrund ihrer Masse einen vergleichsweise großen Energieübertrag und folglich eine geringe Eindringtiefe liefern. Bei den Implantationsexperimenten werden  $\text{He}^+$ -Ionen verwendet, da aufgrund ihrer geringeren Masse, verglichen mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen, bei gleicher Energie eine größere Implantationstiefe erreicht werden kann. Beide Anwendungen, der Oberflächenabtrag und die Ionenimplantation, werden im Folgenden erläutert.

### 2.4.1 Ionenimplantation zur Defektgeneration

Die Ionenimplantation ist ein Verfahren, welches häufig Anwendung zur Dotierung von Halbleitern findet. Hierfür werden Ionen des gewünschten Dotierelementes auf den Halbleiter beschleunigt und in diesen eingebunden. Dabei geben die Ionen ihre Energie an den Festkörper ab, wodurch als Nebeneffekt Defekte in Form von Leerstellen erzeugt werden können. Anhand der vorherigen Betrachtung wird deutlich, dass bei Implantationsexperimenten verwendete hochenergetische Ionen ihre Energie zuerst durch elektronische Wechselwirkungen abgeben. Mit zunehmender Implantationstiefe, welche einer steigenden Energieabgabe entspricht, wird die Ionenenergie soweit reduziert, dass elektronische Wechselwirkungen nicht mehr auftreten und es vermehrt zu Kernwechselwirkungen am Ende der Ionenbahnen kommt. Diese Kernwechselwirkungen können durch die Energieabgabe an ein Gitteratom bewirken, dass dieses aus der ursprünglichen Position herausgelöst wird.



Die hierfür benötigte Energie des implantierten Ions muss groß genug sein, damit die an das Atom übertragene Energie  $T_n$  die zu überwindende Verlagerungsenergie  $T_d$  übersteigt [52]. In Halbleitern liegt diese Energie im Bereich von 10 - 40 eV [19]. Die Verlagerung eines Atoms führt zur Erzeugung einer Leerstelle und zu einem Zwischengitteratom, sollte das Atom das Material nicht verlassen. Solche Leerstellen-Zwischengitteratom-Paare werden als Frenkel-Paare bezeichnet, welches erstmals 1926 beschrieben wurden [53]. Mit zunehmender Anzahl an Leerstellen steigt jedoch auch die Möglichkeit der spontanen Rekombination des herausgelösten Atoms mit einer Leerstelle. Die schematische Darstellung der Bildung eines Frenkel-Paares aufgrund von Ionenimplantation ist in Abbildung 2.14 zu sehen. Dabei folgen auf den primären Stoßprozess durch das Ion, welcher ein Atom aus seiner Position verlagert, mehrere sekundäre Stöße einzelner Atome bis hin zur Bildung eines Zwischengitteratoms.

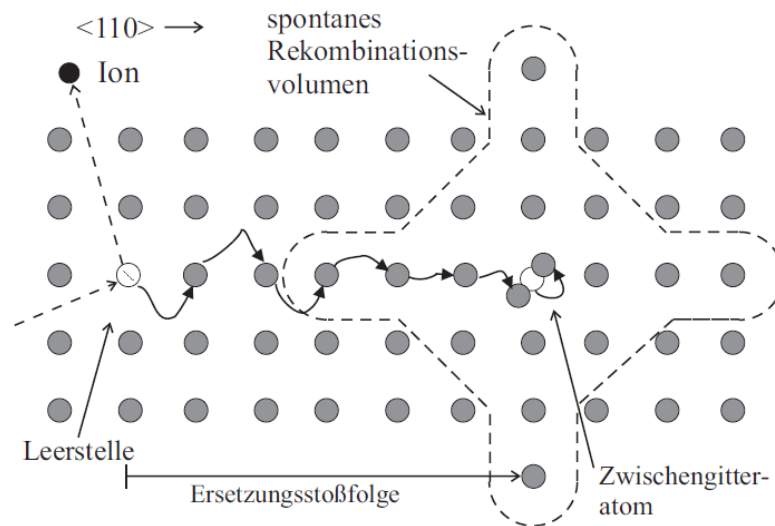


Abbildung 2.14: Darstellung der Generation eines Frenkel-Paares. Liegen die Leerstelle und das Zwischengitteratom außerhalb des spontanen Rekombinationsvolumens, erfolgt keine Rekombination und das Paar bleibt stabil [19].

Weitere mögliche Defekttypen, welche durch die Ionenimplantation erzeugt werden, sind Anhäufungen von Leerstellen und Zwischengitteratomen (sogenannte Agglomerate), wozu Mehrfach-Leerstellen zählen. Es besteht außerdem die Möglichkeit, dass sich ein Komplex aus implantierten Ionen und Leerstellen bildet. Welcher Defekt sich am Ende stabil bildet, lässt sich jedoch nicht ohne Weiteres sagen, da die Defektgeneration bei der Implantation unter anderem temperaturabhängig ist. So sind beispielsweise in Silizium Einfachleerstellen bei Raumtemperatur nicht stabil, da diese bei niedrigeren Temperaturen bereits ausheilen [54].

Aufgrund der Tatsache, dass die Kaskaden von Primärstößen des Ions keinem gerichteten Prozess unterliegen, sind die Ionen innerhalb eines Festkörpers nicht gleichverteilt. Des Weiteren ist die Lage des Implantationsprofils von der Implantationsenergie abhängig. Die tiefenabhängige Verteilung der implantierten Ionen  $N_{ion}(x)$  lässt sich, mit der Kenntnis

der projizierten Weglänge eines Ions  $R_P$ , deren Standardabweichung  $\Delta R_P$  und der Ionendosis  $\Phi$  unter Verwendung von Gleichung 2.4.6 ermitteln [45], wobei die Probenoberfläche bei  $x = 0$  angenommen wird.

$$N_{ion}(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi} \cdot \Delta R_P} \cdot \exp\left(-\frac{(x - R_P)^2}{2 \cdot \Delta R_P^2}\right) \quad (2.4.6)$$

Dies ist eine Gauß-Verteilung, welche symmetrisch zu  $x = R_P$  liegt. Die maximale Konzentration an implantierten Ionen ist damit in der Tiefe der mittleren projizierten Weglänge zu finden ist und mit  $N_{ion,max} = N(R_P)$  ergibt sich Folgendes:

$$N_{ion,max} = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi} \cdot \Delta R_P} \approx \frac{0,4 \cdot \Phi}{\Delta R_P} . \quad (2.4.7)$$

Dabei kann die Standardabweichung  $\Delta R_P$  unter Benutzung der mittleren projizierten Weglänge und der Massen  $M_{1/2}$  des am Stoß beteiligten Atoms bzw. Ions nach folgendem Ausdruck von Lindhard und Scharff abgeschätzt werden [55]:

$$\Delta R_P \cong \frac{2 \cdot R_P}{3} \cdot \left(\frac{\sqrt{M_1 \cdot M_2}}{M_1 + M_2}\right) . \quad (2.4.8)$$

Zur Bestimmung der Reichweite der Ionen ist die Gaußverteilung in Gl. 2.4.6 in den meisten Fällen als Näherung ausreichend [19]. Der direkte Einfluss der Ionendosis  $\Phi$  auf die maximale Ionenkonzentration  $N_{ion,max}$  wurde in Gleichung 2.4.7 gezeigt. Dabei gibt die Ionendosis (in  $\text{cm}^{-2}$ ) die Menge der in einer definierten Zeit pro Oberfläche auftreffenden Ionen an und lässt sich wie folgt berechnen:

$$\Phi = \frac{I \cdot t}{e \cdot A} . \quad (2.4.9)$$

Da die Anzahl der implantierten Ionen mit der Bildung von Defekten einhergeht, ist zu sagen, dass mit steigender Ionendosis ein bestrahlter Festkörper von einer kristallinen Struktur bis zu einem amorphen Zustand gebracht werden kann. Dabei kann die Erhöhung der Ionendosis auf zwei Arten erfolgen, welche mit dem Ionenfluss  $J$  (in  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) zusammenhängen. So lässt sich die Ionendosis zum einen durch eine Verlängerung der Bestrahlungszeit oder mit einer Vergrößerung des Ionenflusses erhöhen. Der Ionenfluss beschreibt die Anzahl der auf die Probenoberfläche auftreffenden Ionen pro Zeit und wird wie folgt berechnet:

$$J = \frac{I}{e \cdot A} . \quad (2.4.10)$$

Hierbei sind  $I$  der Ionenstrom,  $t$  die Bestrahlungsdauer,  $e$  die Elementarladung und  $A$  die bestrahlte Fläche [45]. Die Änderung der strukturellen Eigenschaften eines bestrahlten Materials hängt nicht ausschließlich mit der Ionendosis zusammen; auch die Bestrahlungsdauer verbunden mit dem Ionenfluss hat Auswirkungen auf die Art und Konzentration

der erzeugten Defekte [45]. Die notwendige Ionendosis  $\Phi_a$  zur Amorphisierung eines kristallinen Materials kann wie folgt abgeschätzt werden:

$$\Phi_a = \frac{2 \cdot T_d \cdot N_t}{(dE/dx)_n} \quad (2.4.11)$$

Dabei sind  $N_t$  die Atomdichte des bestrahlten Materials und  $(dE/dx)_n$  der Energieverlust des Ions durch Kernwechselwirkungen. Bei dieser Abschätzung werden jedoch Nebeneffekte wie Defektrekombination vernachlässigt, wodurch tatsächlich eine höhere Ionendosis zur Amorphisierung angenommen werden muss.

### 2.4.2 Ionenbestrahlung zum Sputtern

Werden Ionen mit einer geringen Energie in einen Festkörper implantiert, ist die mittlere projizierte Weglänge  $R_P$  nahe der Oberfläche. Hierdurch steigt die Wahrscheinlichkeit, dass Oberflächenatome, aufgrund von primären Kollisionen mit Ionen oder sekundären Stößen mit aus dem Gitter geschlagenen Atomen, aus dem bestrahlten Material entfernt werden. Dieser Abtrag der Probenoberfläche durch den Beschuss von energiereichen Teilchen wird als Sputtern bezeichnet. Dieser Effekt tritt nur auf, wenn die Kollisionskaskaden die Probenoberfläche mit einer Energie erreichen, die größer als die Bindungsenergie des Materials ist. Für Halbleiter liegt die Oberflächenbindungsenergie beispielsweise im Bereich von einigen 100 meV [56], sodass in der Regel eine Implantationsenergie von 1 - 2 keV, abhängig von der Ionenmasse, zum Sputtern ausreichen. Die dabei ausgelösten Teilchen können entweder elektrisch geladen oder neutral sein [45]. Eine schematische Darstellung eines solchen Sputterprozesses ist in Abbildung 2.15 zu sehen.

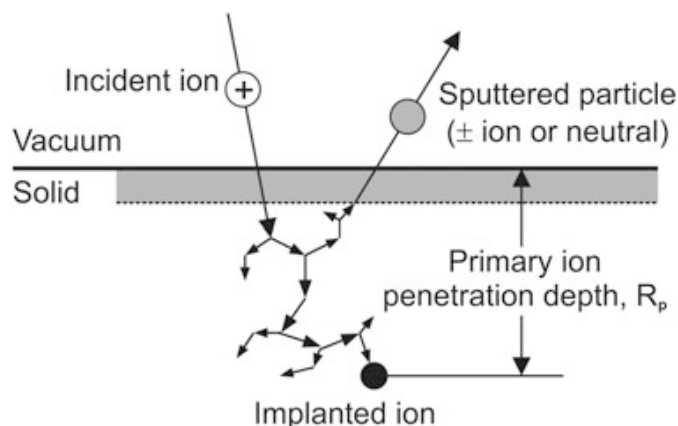


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung eines Sputter-Prozesses durch eine Kollisionskaskade während des Ionenbeschusses. Die Probenoberfläche ist grau markiert [45].

Die Sputter-Methode findet in unterschiedlichen Bereichen der Forschung Anwendung; beispielsweise werden zur Präparation von Schichtsystemen die Atome von sogenannten Targets herausgelöst und scheiden sich anschließend auf einem Substrat ab. Mit dieser Sputter-Deposition ist eine Schichtabscheidung einzelner Materialien mit einer Genauig-

keit von wenigen Atomlagen möglich. Des Weiteren kann unter Verwendung der Sputter-Methode eine Elementanalyse von unterschiedlichen Proben durchgeführt werden. Dabei werden die abgetragenen Teilchen mit Hilfe eines Massenspektrometers analysiert und identifiziert. Die Methode zur Elementanalyse anhand von geladenen Teilchen wird als SIMS (Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie) bezeichnet. Die in dieser Arbeit verwendete Methode ist das Ionenstrahlputtern. Mithilfe einer Ionenquelle wird ein Strahl aus Edelgas-Ionen erzeugt und auf eine Probe geleitet, wodurch sich Atome von der Oberfläche lösen. Für die Anwendung des Sputterns in dieser Arbeit ist ausschließlich der Abtrag der Probenoberfläche von Interesse, weshalb die ausgelösten Atome ohne Bedeutung sind. In Analogie zur Sputter-Deposition ist mit dieser Methode eine Oberflächenabtragsrate mit einer Genauigkeit von wenigen Å/s realisierbar.

Eine charakteristische Größe zur Quantifizierung des Oberflächenabtrags durch Ionenbestrahlung einer Probe ist der Sputter Yield  $Y$ . Diese Größe beschreibt das Verhältnis zwischen der Anzahl der aus der Oberfläche herausgelösten Atomen zur Anzahl an eingestrahlenen Ionen. Der Wert liegt typischerweise zwischen 1 und 10 und hängt unter anderem von den folgenden physikalischen Parametern ab [45]:

- Masse des eingestrahlenen Ions ( $M_1$ )
- Ionenenergie ( $E$ )
- Einstrahlwinkel bezogen auf die Oberflächennormale ( $\theta$ )
- Masse des bestrahlten Atoms ( $M_2$ )
- Chemische Reaktivität zwischen Ion und Atom
- Oberflächenbindungsenergie des Atoms  $U_0$

Die Vielzahl der Parameter, welche den Sputter Yield beeinflussen wird anhand der Gleichung 2.4.12 deutlich [57].

$$Y(E) = \frac{3}{4\pi^2 C_0} \frac{1}{U_0} \alpha \left( \frac{M_2}{M_1} \right) S_n(E) \frac{1}{\cos^n \theta} \quad \text{mit} \quad C_0 = \frac{1}{2} \pi \lambda_0 a^2 \quad (2.4.12)$$

Hierbei sind  $\lambda_0=24$  eine dimensionslose Konstante,  $S_n$  der Bremsquerschnitt für Kernwechselwirkungen,  $a$  der Abschirmradius des Atoms mit  $0,219 \text{ \AA}$  und  $\alpha \left( \frac{M_2}{M_1} \right)$  eine numerische Funktion des Masseverhältnisses. Unter Vorgabe von  $\theta$ , der Art der Ionen, deren Energie und dem bestrahlten Material kann mittels des Programms SRIM (siehe Abschnitt 2.5.1) der Sputter Yield für jede Ionenbestrahlung ermittelt werden. Mit diesem Wert und unter Verwendung der experimentell noch zu ermittelnden Ionenstromdichte  $j$ , lässt sich die Sputter-Rate  $\dot{z}$  mittels Gleichung 2.4.13 berechnen [45]. Diese Rate gibt an, wieviel der Probenoberfläche pro Zeiteinheit durch den Ionenbeschuss abgetragen wird.

$$\dot{z} = \frac{z}{t} = \frac{M}{\rho N_A e} \cdot Y \cdot j \quad (2.4.13)$$

Hierbei sind  $z$  die Schichtdicke des abgetragenen Materials,  $t$  die Zeit,  $M$  die molare Masse des bestrahlten Materials,  $\rho$  dessen Massendichte,  $N_A$  die Avogadro-Konstante und  $e$  die Elementarladung. Die Ionenstromdichte lässt sich, unter Kenntnis des Ionenstrahldurchmessers und der Probengröße, mit dem auf der Probe gemessenen Ionenstrom berechnen. Somit ist durch Variation des Ionenstrahlstroms  $I_B$  und der Beschleunigungsspannung der Ionen  $U_B$  die Sputter-Rate sehr genau einstellbar. Dadurch ist es möglich, je nach untersuchtem Material und der Messzeit diese Rate anzupassen.

Wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben gehen mit dem Ionenbeschuss mehrere Stoßkaskaden und damit verbundene Atomverlagerungen einher. Dieser Effekt kann minimiert werden, indem die Implantationsenergie der Ionen gering genug gewählt wird, sodass der Großteil der herausgelösten Atome zur Probenoberfläche gelangt und diese verlässt. Da jedoch für die Entfernung der Atome von der Oberfläche eine Mindestenergie erforderlich ist, lassen sich Defekte nahe der Probenoberfläche nicht gänzlich vermeiden. Diese Erzeugung von Punktdefekten könnte die Untersuchung einer mit Ionen bestrahlten Probe mittels Positronen negativ beeinflussen, da eine Überlagerung eines existierenden Defektprofils mit zusätzlich generierten Defekten möglich wäre. Aus diesem Grund wurde als Voruntersuchung der Sputter-Experimente dieser Arbeit eine SRIM-Simulation der Bestrahlung einer Siliziumoberfläche mit Argon-Ionen mit im Experiment üblichen Ionenstrahlparametern durchgeführt. Die Abbildung 2.16 zeigt das Ergebnis eines tiefenabhängigen Defektprofils erzeugt durch  $\text{Ar}^+$ -Ionen mit einer Energie von 1 keV unter einem Einstrahlwinkel von  $\alpha=42^\circ$ .

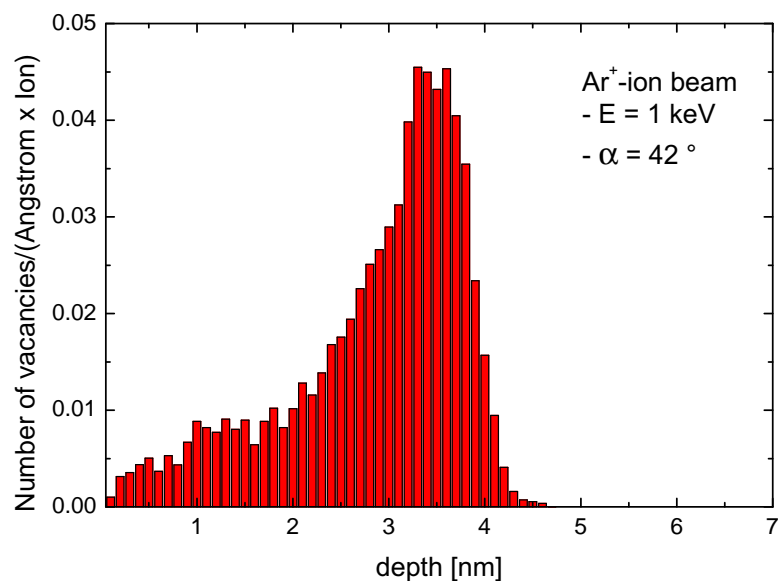


Abbildung 2.16: Mittels SRIM simulierte tiefenabhängige Leerstellengeneration in Silizium durch die Bestrahlung mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen einer Energie von  $E_+ = 1$  keV unter einem Winkel von  $42^\circ$ .

Hieraus wird deutlich, dass während des Oberflächenabtrages mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen leerstellenartige Defekte bis zur einer Tiefe von ca. 4 nm generiert werden. Diese Tatsache ist bei den Sputter-Experimenten zu berücksichtigen. Die Positronenenergie ist deshalb so zu wählen, dass unter Beachtung des Positronenimplantationsprofils Einflüsse der generierten Defekte auf die Annihilationsereignisse vernachlässigbar sind. Im vorliegenden Fall sollte eine Positronenenergie von  $E_+ = 3 \text{ keV}$  ausreichend sein, da somit nach Gleichung 2.2.2 eine mittlere Eindringtiefe von ca. 100 nm erreicht wird. Frühere Untersuchungen von Börner [8] haben sich mit dieser Problematik der Defektgeneration bei der Anwendung der Sputter-Technik bereits beschäftigt. Einige Ergebnisse aus seinen Arbeiten sind in Abbildung 2.17 dargestellt.

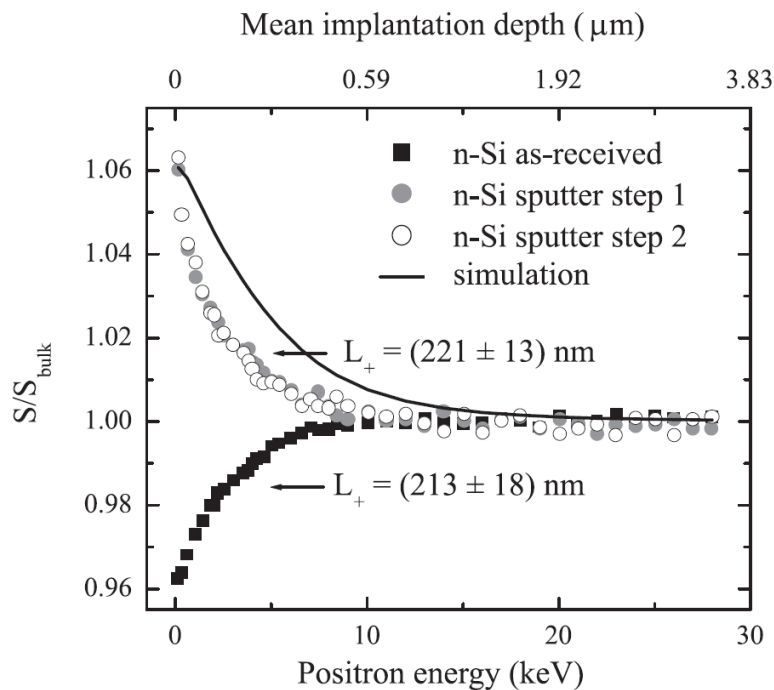


Abbildung 2.17:  $S(E)$ -Kurven für eine Referenzmessung an Si:P und wiederholt nach Abtrag einer Oberflächenschicht durch Beschuss mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen mit  $E_{\text{Ar}^+} = 2 \text{ keV}$  zur Verdeutlichung des Einflusses vom Ionenbeschuss auf die energieabhängige DBS. Eine Änderung der Diffusionsweglänge, bestimmt mittels VEPFIT ist nicht erkennbar. Die durchgezogene Linie zeigt eine mittels VEPFIT simulierte Kurve für eine Silizium-Probe mit einer Defektdichte von  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [8].

Zuerst wurde eine tiefenabhängige Referenzmessung von Phosphor-dotiertem Cz-Silizium mit Positronenenergien zwischen 0 keV und 30 keV durchgeführt, deren Ergebnis den typischen Verlauf einer defektfreien Silizium-Messung zeigt. Für  $E_+ > 10 \text{ keV}$  ist der  $S$ -Parameter auf einem konstanten Wert, welcher dem Bulkwert entspricht. Mit abnehmender Energie ist zunehmend der Einfluss der Oberfläche, einer natürlichen Oxid-Schicht, erkennbar. Dies zeigt sich durch die Verringerung des  $S$ -Parameters, wodurch die Rückdiffusion der Positronen zur Oberfläche verdeutlicht wird. Anschließend wurde die Probenoberfläche durch den Beschuss mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen einer Energie von 2 keV abgetragen und daraufhin erneut mit Positronen untersucht. Diese Messung und der Oberflächenabtrag

wurde danach ein zweites Mal wiederholt. In Abbildung 2.17 ist zu sehen, dass der Bulkwert aus diesen Messungen dem der Referenzmessung entspricht. Im Gegensatz dazu ist ein Anstieg des  $S$ -Parameters für  $E_+ < 10$  keV gemessen worden, was durch den Abtrag der Oxid-Schicht erklärbar ist. Ein Vergleich beider Sputter-Messungen zeigt keine Änderungen der Messergebnisse. Des Weiteren wurde anhand der drei Messkurven mittels des Simulationsprogramms VEPFIT die jeweilige Diffusionslänge bestimmt. Hieraus ergab sich für die Referenzmessung  $L_+ = (213 \pm 18)$  nm und für die Messung nach dem Oberflächenabtrag  $L_+ = (221 \pm 13)$  nm. Zum einen zeigt dieses Ergebnis, im Rahmen des Messfehlers, keine signifikante Änderung der Diffusionsweglänge der Positronen durch den Ionenbeschuss, zum anderen stimmen diese Werte mit Literaturwerten von  $L_+ = 245$  nm für defektfreies Silizium überein [58]. Abschließend wurde mittels VEPFIT eine Messkurve für eine Probe mit Defekten einer Konzentration von  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  berechnet, welche in Abb. 2.17 als durchgezogene Kurve dargestellt ist. Hier zeigt sich ein unterschiedlicher Verlauf, da der Bulk-Wert erst ab einer Energie von ca. 20 keV erreicht wird, was die vorherigen Messergebnisse bestätigt.

Diese Untersuchung von Börner verdeutlicht, dass die durch Ionenbeschuss erzeugten Defekte keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Untersuchungen mittels Positronen haben. Somit sollten die geplanten Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie-Experimente mit simultanem Oberflächenabtrag bei geeigneten Positronenenergien die Tiefenprofile von Defektverteilungen wiedergeben können. Hierbei ist bei der Wahl der Energie darauf zu achten, dass die mittlere Eindringtiefe der Positronen in einer ausreichenden Probentiefe liegt, um Oberflächeneffekte zu vermeiden. Jedoch muss das Implantationsprofil noch schmal genug sein, um eine relativ genaue Bestimmung der Tiefe der Annihilationsereignisse zu gewährleisten.

## 2.5 Simulationen

In diesem Abschnitt werden die theoretischen Verfahren erläutert, welche in dieser Arbeit Anwendung finden. Dabei beschreibt Abschnitt 2.5.1 das Simulationsprogramm SRIM, welches zur Berechnung der zu erwartenden Defektprofile durch Ionenimplantation verwendet wird. Das Programm VEPFIT zur Analyse der energieabhängigen Doppler-Verbreiterungs-Spektren wird in Abschnitt 2.5.2 erklärt.

### 2.5.1 SRIM

Das zur Simulation von Ionenimplantation-induzierten Defektprofilen verwendete Programm SRIM (The **S**topping and **R**ange of **I**ons in **M**atter) ist eine Sammlung von Programmpaketen zur Berechnung der Interaktion von Ionen mit Materie. Das Kernprogramm von SRIM ist dabei das Paket TRIM (The **T**ransport of **I**ons in **M**atter) zur Monte-Carlo-Simulation von Wechselwirkungen implantierter Ionen in Festkörpern,

welches auf der Arbeit von Ziegler und Biersack aus dem Jahr 1985 [59] beruht und ein weitverbreitetes Hilfsmittel für Berechnungen in Bezug auf Ionenimplantationsexperimente ist. Die Simulationemethode dieses Programmes ist die sogenannte „Binary Collision Approximation“ (BCA). Bei diesem Verfahren wird die Trajektorie eines implantierten Ions durch eine Reihe von isolierten Kollisionen zweier Teilchen konstruiert. Diese Näherung ist besonders bei hohen Ionenenergien nützlich, da bei denen die Kollisionszeiten sehr kurz sind [60]. Für jede einzelne Kollision wird das Streuintegral zwischen zwei kollidierenden Teilchen für die Aufprallparameter des auftreffenden Ions gelöst. Hieraus ergibt sich der Streuwinkel des Ions sowie der kollisionsbedingte Energieverlust und somit die Ionenenergie nach dem Zusammenstoß mit einem Atom. Diese Prozedur wird durchgeführt bis die Energie des Ions zu gering ist, um eine Verschiebung eines Atoms zu bewirken [61]. Auf diese Weise werden die Pfade jedes implantierten Ions und die damit verbundene Generation von Defekten berechnet. Bei diesen Simulationen werden jedoch mehrere Näherungen angenommen. Bei der Berechnung der Ionen-Trajektorie werden Einflüsse von benachbarten Atomen vernachlässigt. Das bedeutet, dass bei der bestrahlten Probe von einem amorphen Material ausgegangen wird. Somit werden Kanalisierungseffekte, welche aufgrund einer Kristallsymmetrie auftreten, nicht berücksichtigt. Aus diesem Grund kann die berechnete Verteilung der Defekte vom realen Defektprofil in einer Probe abweichen. Dieser Unterschied in der Defektverteilung wird in Abbildung 2.18 deutlich. Darin ist die simulierte Verteilung von implantiertem Arsen mit einer Energie von 100 keV in  $\langle 100 \rangle$  Si mit Kanalisierungseffekt (durchgezogene Kurve) und ohne diesen Effekt (gestrichelter Graph) dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass sich ohne den Kanalisierungseffekt ein schmaleres Defektprofil einstellt.

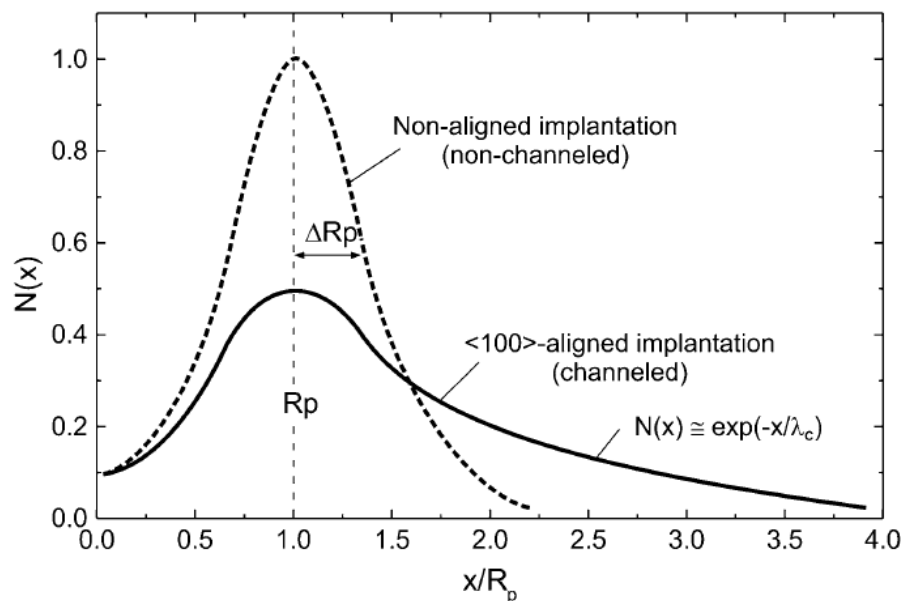


Abbildung 2.18: Defektverteilung von implantiertem As (100 keV) entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Achse in Si mit Kanalisierungseffekt (durchgezogene Kurve) und ohne (gestrichelt) [45].



Des Weiteren werden sekundäre Effekte, wie die Rekombination von erzeugten Zwischengitteratomen mit Leerstellen, die Defektdiffusion und die damit verbundene Bildung von Defekt-Clustern sowie die bestrahlungsinduzierte Amorphisierung vernachlässigt. Dies führt dazu, dass mittels SRIM-Simulation keine realen Defektdichten berechnet werden können [19]. Die theoretischen Werte müssten aufgrund der genannten Effekte über den experimentell zu ermittelnden Werten liegen.

Zusätzlich kann SRIM auch dazu benutzt werden, den für die Berechnung der Sputter-Rate notwendigen material- und energiespezifischen Sputter Yield zu bestimmen.

### 2.5.2 VEPFIT

Zur Ermittlung der Diffusionsweglängen von Positronen in einem Schichtsystems anhand der Messergebnisse der Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie wird das Programm VEPFIT verwendet. Hierfür ist die Kenntnis über den Beitrag, ein Positron in jeder Tiefe zum Messergebnis leistet, notwendig; das bedeutet, es ist eine Lösung des Positronentransportproblems zu finden. Zur Bestimmung des energieabhängigen Abstands zur Oberfläche eines jeden Positrons wird die in Abschnitt 2.2.1 erläuterte Gleichung 2.2.1 zur Berechnung des Implantationsprofils verwendet. Des Weiteren müssen Diffusionseffekte berücksichtigt werden. Hierfür wird die zeitlich gemittelte Positronendichte  $c(z)$  in einer Tiefe  $z$  verwendet, welche Effekte wie Positronendiffusion, Bulk-Annihilation und Einfang in Defekten berücksichtigt. Die Beschreibung erfolgt durch folgende Gleichung:

$$D^+ \frac{d^2 c}{dz^2} - \frac{d}{dz} (v_d c) + I(z) - \kappa_t n_t c - \lambda_b c = 0 . \quad (2.5.1)$$

Hierbei sind  $v_d$  die Drift-Geschwindigkeit,  $I(z)$  die Positronen-Stopp-Rate in einer Tiefe  $z$ ,  $n_t(z)$  die Defektdichte,  $\lambda_b$  die Annihilationsrate im Bulk und  $D^+$  der Diffusionskoeffizient der Positronen [62]. Durch die Lösung dieser Differentialgleichung unter Vorgabe verschiedener Randbedingungen, wie beispielsweise die Lage einer Grenzschicht, kann die Diffusionslänge  $L_+$  durch Anpassung an die Messwerte ermittelt werden. Eine detaillierte Erklärung des Formalismus von VEPFIT kann in [62] nachgelesen werden. Mit diesem Programm lassen sich anhand von unterschiedlichen Anpassungsmodellen verschiedenste Parameter einer untersuchten Probe bestimmen. Hierfür ist es nur notwendig, materialspezifische Konstanten wie die Gitterkonstante und die Dichte sowie eine erwartete Mehrschichtigkeit des Systems vorzugeben. Als Ergebnis werden neben der Diffusionslänge der Positronen in jeder Schicht auch die Lage der Grenzschichten, der  $S$ -Parameter der Oberfläche sowie der  $S$ -Parameter jeder einzelnen Schicht ermittelt. Dabei ist eine Berücksichtigung eines internen elektrischen Feldes, wie es bei MOS-Systemen vorkommen kann, möglich [63].

## 2.6 Ausheilung von Defekten

Wird ein defektbelastetes Material einer Temperaturbehandlung unterzogen, kann dies die Eliminierung von Defekten bewirken. Dieses Verfahren wird als Ausheilung bezeichnet und tritt nur in Materialien auf, bei denen die Defektkonzentration größer als die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration ist [64]. Die treibende Kraft ist dabei das Streben des Systems nach einer energetisch günstigeren Konfiguration, was im Optimalfall das thermodynamische Gleichgewicht bedeutet [8]. Dabei kann der Überschuss an Defekten bei einer Temperaturerhöhung durch unterschiedliche Mechanismen reduziert werden. Durch eine Erhöhung der thermischen Energie nimmt die Mobilität der Defekte zu, wodurch diese in sogenannte Senken (Oberfläche, Korngrenzen etc.) wandern. Es besteht außerdem die Möglichkeit der Rekombination von Defekten mit ihrem Gegenpart; ein Beispiel hierfür ist die Rekombination eines Zwischengitteratoms mit einer Leerstelle. Die erhöhte Mobilität der Defekte kann jedoch auch zur Bildung von neuen Defektarten führen. Dabei können beispielsweise Leerstellenagglomerate oder andere Typen von Defektkomplexen entstehen oder Komplexe dissoziieren [64].

Die zeitliche Entwicklung der in Senken diffundierenden Defekte lässt sich mit folgenden Gleichungen beschreiben. Dabei wird zu Beginn der Ausheilung angenommen, dass Defekte und Senken zufällig verteilt sind. Während des Ausheilprozesses ist die Anzahl der in die Senken diffundierenden Defekte pro Zeit proportional zur gleichzeitig existierenden Defektkonzentration  $C_d$  mit einer Proportionalitätskonstante  $K$  (Gl. 2.6.1).

$$\frac{dC_d}{dt} = -KC_d \quad (2.6.1)$$

Hieraus lässt sich die Kinetik der Ausheilung mit

$$C_d(t) = C_{d0}e^{-Kt} \quad (2.6.2)$$

beschreiben, wobei  $C_{d0}$  die Defektkonzentration zu Beginn der Ausheilung darstellt. Weiterhin ist  $K$  die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion und wird mit folgender Gleichung beschrieben (Gl. 2.6.3).

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.6.3)$$

Dabei sind  $K_0$  eine näherungsweise temperaturabhängige prozessspezifische Konstante,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $E_A$  die für diese Reaktion aufzubringende Aktivierungsenergie, welche eine charakteristische Größe für die Ausheilung eines spezifischen Defekttyps ist. Die Bestimmung dieser Energie kann auf zwei verschiedenen Arten erfolgen [64]. Bei der isothermen Ausheilung erfolgt die Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Defektkonzentration in der Probe bei einer definierten konstanten Ausheiltemperatur. Nach einer abrupten Änderung dieser Temperatur erfolgt eine weitere zeitabhängige Untersu-

chung der Defektkonzentration. Aus den Anstiegen dieser beiden Messungen lässt sich die Aktivierungsenergie bestimmen. Die zweite Untersuchungsmethode ist die isochrone Ausheilung. Hierbei erfolgt die Ermittlung der Defektkonzentration bei unterschiedlichen Temperaturen. Dabei wird die Proben temperatur zwischen den einzelnen Messungen für eine konstanten Zeit erwärmt.



## 3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten Messaufbauten und die Präparation einiger der untersuchten Proben beschrieben. Dabei werden die Funktionsweisen der digitalen Lebensdauer-Spektroskopie in Abschnitt 3.1 und des Positronenstrahlsystems „Possy“ in Abschnitt 3.2 erläutert. Die zur simultanen Ionenbestrahlung installierte Erweiterung des Positronenstrahlsystems wird in Abschnitt 3.3 beschrieben. In Abschnitt (Abschnitt 3.4) wird schließlich die Präparation der in dieser Arbeit untersuchten Proben beschrieben.

### 3.1 Messung der Positronen-Lebensdauer

Die durchgeführten Messungen der Positronenlebensdauer wurden an einem digitalen Messaufbau durchgeführt. Hierbei wird der in Abschnitt 2.3.1 erläuterte Effekt ausgenutzt, dass beim Zerfall des radioaktiven Isotops  $^{22}\text{Na}$  ein Positron und ein  $\gamma$ -Quant mit einer Energie von 1,27 MeV emittiert werden. Das Schema des verwendeten digitalen Messplatzes ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

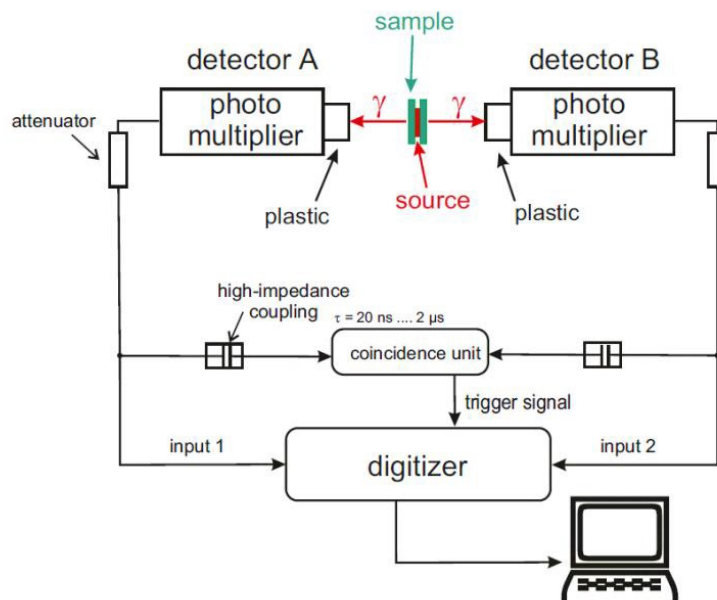


Abbildung 3.1: Schema des digitalen Lebensdauermessplatzes. Die von der Probe emittierten  $\gamma$ -Quanten werden durch die Detektionseinheit, bestehend aus Szintillator und Photovervielfacher, in ein elektrisches Signal umgewandelt und an den Digitizer weitergeleitet. Dieser verarbeitet das Signal und wandelt es durch einen integrierten Analog-Digital-Converter (ADC) in ein digitales Signal um, welches zur weiteren Auswertung an den Computer übergeben wird [65].

Für diese Untersuchungen wird das zu untersuchende Material in der sogenannten „Sandwich-Konfiguration“ präpariert. Dabei befindet sich ein  $^{22}\text{Na}$ -Isotop zwischen zwei identischen Proben. Die Positronen dringen dann entweder in die eine oder in die andere Probe ein; jedoch ist die Energien für jedes Positron unterschiedlich, wodurch sich gemessene Annihilationsereignisse nicht auf eine definierte Probentiefe zurückführen lassen. Die von der Probe und Quelle emittierten  $\gamma$ -Quanten werden durch die Detektionseinheit, bestehend aus Szintillator und Photovervielfacher, in ein elektrisches Signal umgewandelt und an den Digitizer weitergeleitet. Dieser verarbeitet das Signal und wandelt es durch einen integrierten Analog-Digital-Converter (ADC) in ein digitales Signal um, welches zur weiteren Auswertung an den Computer übergeben wird. Um den Maximalwert der Eingangsspannung des Digitizers nicht zu überschreiten und somit das gesamte Impulshöhenspektrum nutzbar zu machen, befinden sich zwischen Photomultiplierausgang und Digitizer Abschwächungsbauteile, welche die Spannung des Signals verringern. Des Weiteren sorgt eine Koinzidenzeinheit (engl.: „coincidence unit“ (CU)) durch die Ausgabe eines Triggersignals an den Digitizer dafür, dass nur die für die Auswertung relevanten Impulshöhenspektren an den PC weitergeleitet werden. Dies reduziert die zu verarbeitende Datenmenge erheblich. Mit der CU ist es möglich in Abhängigkeit des Probenmaterials die Zeitfenster zwischen Start- und Stoppsignal zu variieren. Dies ermöglicht eine Vorabselektion der Daten, je nachdem ob im Material kurze oder längere Lebensdauerkomponenten zu erwarten sind.

Bei der Untersuchung unterschiedlicher Materialien ist außerdem zu beachten, dass eine Quelle mit der richtigen Stärke verwendet wird. Die Quellstärke muss so gewählt werden, dass so wenig Positronen wie möglich gleichzeitig in den Proben vorhanden sind. Bei Untersuchungen von porösen Materialien wird zum Beispiel eine Quellstärke von 5  $\mu\text{Ci}$  verwendet, da bei größeren Quellstärken der Untergrund steigt und keine lange Lebensdauerkomponente messbar wäre. Für die Messung kurzer Lebensdauerkomponenten, wie zum Beispiel bei Metallen oder Halbleitern, können Quellstärken von 50  $\mu\text{Ci}$  verwendet werden.

Eine Besonderheit der digitalen Messung liegt darin, dass jede Detektionseinheit sowohl die  $\gamma$ -Quanten mit  $E = 1,27 \text{ MeV}$  als Startsignal als auch die Annihilationsquanten mit  $E = 511 \text{ keV}$  als Stoppsignal registriert. Dadurch können mit diesem Aufbau, unter Verwendung von zwei Detektionseinheiten, zwei Lebensdauerspektren aufgenommen werden.

### **3.2 Monoenergetisches Positronenstrahlsystem „Possy“**

Der zur Untersuchung verschiedener Materialsysteme mittels Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie vorrangig verwendete Messaufbau ist das Positronenstrahlsystem „Possy“ der MLU Halle-Wittenberg. Dieser Aufbau ermöglicht tiefenabhängige Experimente mittels monoenergetischer Positronen. Durch die schrittweise Variation der Positronenenergie

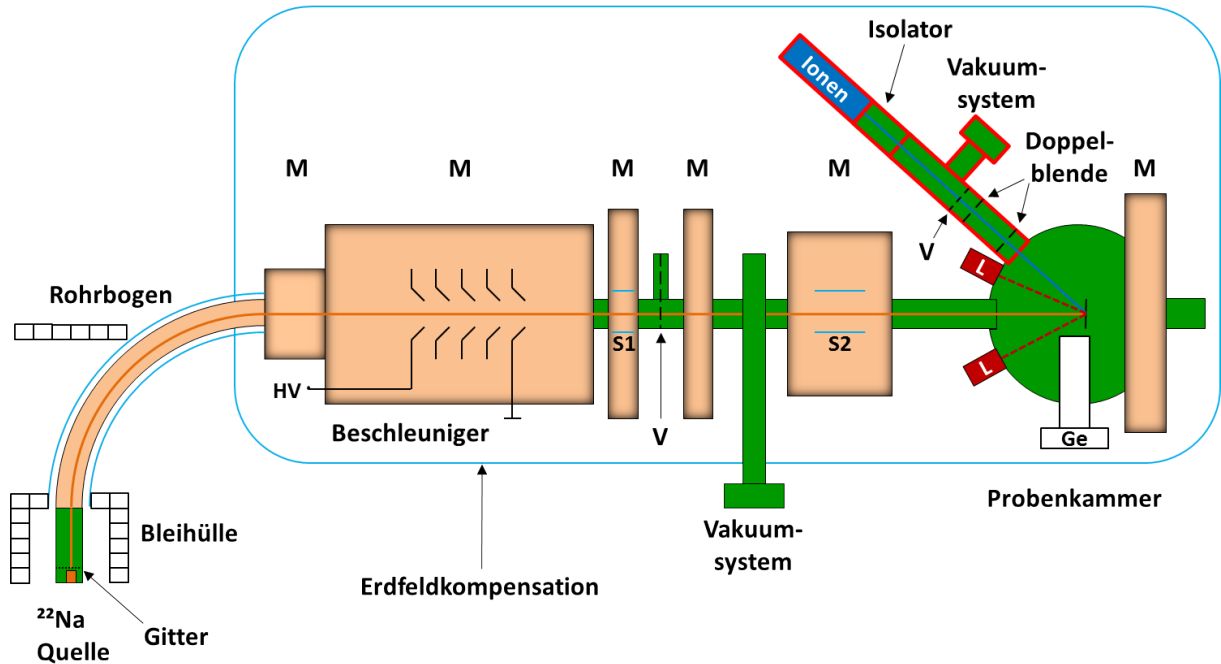
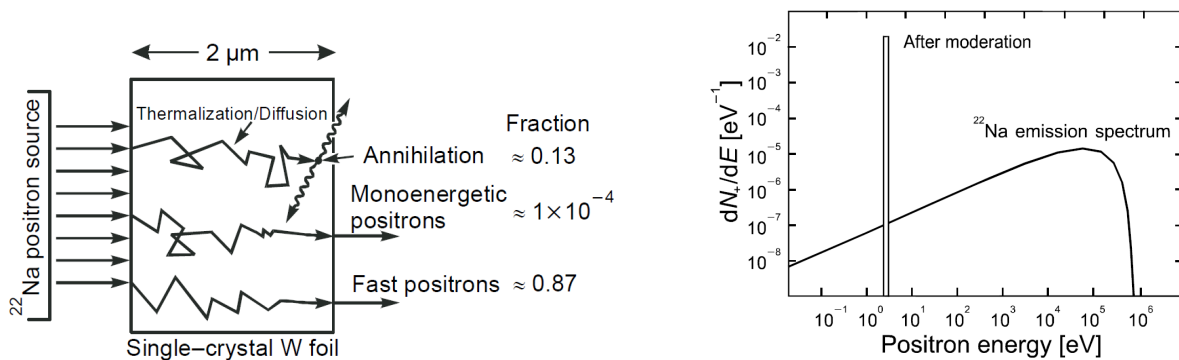


Abbildung 3.2: Aufbau des Positronenstrahlbaus „Possy“ nach [15, 66]. Moderierte Positronen (orange Linie) werden durch ein, mittels Magnetfeldspulen (M) generiertes, Führungsmagnetfeld zur Probenkammer geleitet. Währenddessen passieren sie einen Rohrbogen zur Energiefilterung, werden auf die jeweilige Positronenenergie beschleunigt und mittels Ablenkspulen (S1 und S2) auf die gewünschte Position auf der Probe geführt. Die Annihilationsstrahlung wird mittels Germanium-Detektors detektiert. Die Erweiterung des Aufbaus zum Ionenbeschuss (blau) während der Untersuchung mit Positronen ist rot eingrahmt. Zwei an der Probenkammer angebrachte Rotlichtlaser (L) erleichtern die Justierung der Probenposition.

lässt sich ein Doppler-Verbreiterungs-Spektrum für unterschiedliche Tiefen innerhalb der Probe aufnehmen. Abbildung 3.2 zeigt eine schematische Darstellung dieses Messaufbaus. Bei diesem Laboraufbau wird ein  $^{22}\text{Na}$ -Isotop mit einer Aktivität von  $A \approx 5$  mCi als Positronen-Quelle verwendet, welches sich zum Schutz vor der radioaktiven Strahlung in einer Bleiummantelung befindet. Um einen monoenergetischen Positronenstrahl für die Untersuchungen zu erzeugen, müssen Positronen mit einer definierten Energie in den Beschleuniger gelangen. Da das verwendete Isotop ein kontinuierliches Emissionsspektrum aufweist (siehe Abb. 3.3(b)), ist die Verwendung eines Moderators notwendig. In Abbildung 3.3(a) ist das Schema der Positronenmoderation an einer (100) Wolframfolie dargestellt. Hierbei ist wichtig, dass die Schichtdicke der Wolframfolie geringer ist als die mittlere Positroneneindringtiefe (wenige  $\mu\text{m}$ ), wodurch Positronen mit höheren Energien den Moderator passieren können. Die restlichen Positronen thermalisieren im Wolfram und diffundieren in Richtung der Oberfläche. Die Positronen, die nicht im Moderator annihilieren und die Moderatoroberfläche erreichen, werden aufgrund der negativen Austrittsarbeit von Wolfram ( $\Phi_+ = -3,0$  eV) reemittiert [3]. Wie in Abb. 3.3(a) erkennbar ist, liegt der nutzbare Anteil an moderierten Positronen, verglichen mit der gesamten Emission der Positronenquelle, bei 0,01 %.



(a) Positronenmoderation an einer (100) Wolfram-Folie. Der Großteil der Positronen verlässt die Folie mit einer hohen Restenergie. Ein kleinerer Anteil stoppt im Wolfram. Positronen, welche zur Oberfläche diffundieren, emittieren aufgrund der negativen Austrittsarbeit spontan, der Rest annihiliert in der Wolframfolie.

(b) Positronenemissionsspektrum einer  $^{22}\text{Na}$ -Quelle.  $dN_+/dE$  ist die Positronenanzahl pro Energiekanal. Der schmale Bereich bei  $E = 3$  eV veranschaulicht die Energieverteilung nach der Moderation.

Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Positronenmoderation in einer Wolfram-Folie (a) und Übersicht des Emissionsspektrums einer  $^{22}\text{Na}$ -Quelle vor und nach der Moderation (b) [3].

Die moderierten Positronen werden mit einem Gitter elektrostatisch abgesaugt, auf eine Transportenergie von ca. 30 eV beschleunigt und gelangen in den Rohrbogen [15]. Die Führung der Positronen von der Quelle bis zur Probenkammer erfolgt durch ein Führungsmagnetfeld, welches von mehreren Spulen (M) entlang des Strahls erzeugt wird. Der Rohrbogen jedoch ist direkt mit Kupferdraht unwickelt und hat die Funktion eines „Ex B-Filters“. Ein definiertes Magnetfeld wird so eingestellt, dass ausschließlich Positronen mit einer Energie von 30 eV den Bogen passieren können. Hierdurch werden moderierte und unmoderierten Positronen getrennt. Die unmoderierten Positronen annihilieren an einem, sich oberhalb des Bogens befindenden, Bleischirm oder an der Bogenwand. Eine Blende am Ende des Rohrbogens unterstützt die Energiefilterung, da ausschließlich Positronen mit der gewünschten Transportenergie zentral zur Strahlführungsrichtung in den Beschleuniger gelangen. Zur Korrektur der Positronenposition befinden sich zwei Spulenpaare um den Bogen. Der Beschleuniger ermöglicht eine Variation der Positronenenergie zwischen  $E_+ = 0,03$  eV und  $E_+ = 25$  keV. Die beschleunigten Positronen werden durch das Führungsmagnetfeld weiter zur Probe geführt, wobei sie weitere Ablenkspulenpaare (S1 und S2) passieren. Aufgrund von auftretender Gyration in Strahlrichtung weichen die Positronen vom Zentrum der Strahlführung ab, wodurch eine energieabhängige Korrektur der Strahlposition notwendig ist. Mit den Ablenkspulen wird zu Beginn der Experimente eine Kalibrierungsmessung durchgeführt. Hiermit werden die nötigen Spulenströme in Abhängigkeit von der Positronenenergie ermittelt, um den Positronenstrahl auf die Mitte der Probe zu lenken. Dieses Führungssystem reagiert sehr empfindlich auf Änderungen umliegender Magnetfelder, was eine Kompensation des Erdmagnetfeldes notwendig macht. Hierfür wurde ein Rahmen, bestehend aus zwei Spulen-Paaren, um den Aufbau installiert,



mit dessen Hilfe es möglich ist, ein weiteres Magnetfeld zwischen Beschleuniger und Probenkammer zu erzeugen. Die Spulenströme dieser Spulen-Paare werden so gewählt, dass bei Abschaltung aller Spulen des Führungsmagnetfeldes der Bereich innerhalb des Rahmens nahezu feldfrei ist.

Die Annihilationsquanten werden mit einem Germanium-Detektor mit einer Auflösung von 1,5 keV detektiert, welcher sich senkrecht zur Strahlrichtung an der Probenkammer befindet. Das Detektor-System besteht dabei aus dem erwähnten Ge-Detektor, einem enthaltenen Vorverstärker, einem Hauptverstärker und einem Vielkanalanalysator (MCA). Der detektierte  $\gamma$ -Quant erzeugt im Ge-Kristall ein Elektron-Loch-Paar, welches durch eine anliegende Hochspannung abgesaugt wird. Der dadurch erzeugte Strompuls wird vorverstärkt und gelangt anschließend zum Hauptverstärker. Die Stärke des erzeugten Signals ist proportional zur Energie des detektierten  $\gamma$ -Quanten und lässt sich mittels MCA einem energieabhängigen Kanal zuordnen. Hierdurch wird jedes Annihilationsereignis einer Energie zugeordnet und in einem Annihilationspektrum dargestellt, welches anschließend analysiert werden kann.

Da die Distanz zwischen der Positronenquelle und der Probe einige Meter beträgt, wird innerhalb des Positronenstrahlsystems Hochvakuum benötigt; andernfalls würden die Positronen mit Restgasatomen kollidieren, was zu Verlusten der Positronenintensität auf der Probe führt. Mit einem Vakuumsystem, bestehend aus Turbomolekularpumpe und Membranvorpumpe, ist ein Kammerdruck von  $p \approx 1 \cdot 10^{-7}$  mbar realisierbar. Durch ein Plattenventil (V) ist die Quellseite von der Probenseite trennbar. Die Trennung ist erforderlich, da der Moderator dauerhaft im Hochvakuum gelagert werden muss, damit sich die Effektivität nicht verschlechtert. Aus diesem Grund ist zum Schutz des Moderators eine Belüftung des Systems ausschließlich an der Probenseite möglich.

Des Weiteren wurden in dieser Arbeit temperaturabhängige DBS-Messungen durchgeführt. Unter Verwendung eines zweistufigen Helium-Kaltkopfes vom Typ „CH-210“ ist eine Variation der Proben temperatur zwischen  $T = 20$  K und  $T = 780$  K möglich. Hierfür wurde eine Heizung mit Probenhalter auf den Kaltkopf montiert. Durch eine Thermosicherung kann eine Beschädigung des Kaltkopfes durch Überhitzung vermieden werden, da diese bei einer Temperatur des Kaltkopfes von  $70$  °C die Heizung abschaltet. Aufgrund der Leistung der Ionenquelle, welche für die Durchführung von Ionenbestrahlungs-Experimenten an der Kammer installiert wurde (siehe Abschnitt 3.3), sind Proben temperaturen von  $20$  K nicht realisierbar, sodass eine Minimaltemperatur der Proben für die Implantationsexperimente von  $T = 50$  K gewählt wurde.

### 3.3 Ionenquelle

Das System zur Erzeugung eines Ionenstrahls, welches in Abbildung 3.4 zu sehen ist, ist eine Erweiterung des bestehenden Positronenstrahlsystems. Hiermit wird eine simultane

Bestrahlung der Proben mit unterschiedlichen Ionen während der Untersuchungen mittels Positronen ermöglicht. Der Aufbau dieser Erweiterung ist in Abbildung 3.2 dargestellt und durch eine rote Umrandung hervorgehoben. Das System besteht aus der Ionenquelle, einem gegen Hochspannung isolierenden Flansch, einem weiteren Vakuumsystem, einer Vakuummesssonde, einem Plattenventil und einer Doppelblende, welche sich aus zwei miteinander verbundenen Edelstahlblenden zusammensetzt. Das separate Vakuumsystem und die Doppelblenden werden als differentielle Pumpstation bezeichnet, da hiermit ein Druckunterschied zwischen Probenkammer und Ionenquelle von zwei Größenordnungen realisiert werden kann. Dieses System ist zur Verwirklichung eines simultan ablaufenden Experimentes essentiell. Der Betriebsdruck der Ionenquelle für ein stabiles Plasma während der Ionenbestrahlung liegt im Bereich von  $p \approx 1 \cdot 10^{-3}$  mbar. Eine simultane Messung wäre bei direktem Anschluss der Ionenquelle an die Probenkammer unmöglich, da für Untersuchungen mit Positronen ein Kammerdruck von  $p < 5 \cdot 10^{-5}$  mbar notwendig ist, um Kollisionen der Positronen mit Restgasatomen zu vermeiden. Die Kontrolle des Betriebsdrucks an der Ionenquelle erfolgt durch eine UHV-Messsonde. Des Weiteren wurde ein zusätzliches Plattenventil installiert, welches eventuelle Wartungsarbeiten an der Ionenquelle ohne Belüftung der Probenkammer ermöglicht. Eine weitere Komponente dieses Systems ist der Isolator-Flansch. Er trennt die Ionenquelle und deren Anschlüsse elektrisch von der Probenkammer. Dies ist für die Implantationsexperimente notwendig, da sich dabei die Ionenquelle auf Hochspannung-Potential und die Probe auf Masse-Potential befinden. Zur Durchführung der Sputter-Experimente wurde dieser etwa 20 cm lange Isolator-Flansch jedoch entfernt, um die Distanz der Ionen zur Probe nicht unnötig zu verlängern.

Da die Ionenbestrahlung der Probe simultan zur Untersuchung mittels Positronen verläuft, muss gewährleistet werden, dass von beiden Strahlen dieselbe Position auf der Probe getroffen wird. Zur Erleichterung der Justierung der Probenposition werden zwei Rotlichtlaser an der Probenkammer installiert. Die Kammer ist radialsymmetrisch aufgebaut, sodass sich alle Strahlen im Zentrum treffen. Des Weiteren lässt sich der Probenhalter in alle Raumrichtungen bewegen. Mit diesen Hilfsmitteln wird die Probe an die Position gebracht, an der beide Laserstrahlen auf das Zentrum der Probe fokussiert sind. Somit kann gewährleistet werden, dass der Positronen- und der Ionen-Strahl die Probenmitte treffen.

Zur Erzeugung der Ionen wird eine Ionenquelle vom Typ „KDC 10“ der Firma Kaufman & Robinson Inc. verwendet. Diese Quelle ist im Wesentlichen nach demselben Prinzip aufgebaut wie die in der Veröffentlichung von Kaufman und Robinson aus dem Jahr 1982 [67] beschriebene Ionenquelle. Die Erzeugung der Ionen basiert dabei auf der Elektronenstoßionisation. Ausgehend von einer Wolfram-Glühkathode werden die dafür notwendigen Elektronen in Richtung einer umliegenden Ringanode mit einer Spannung von ca. 40 V durch die Entladungskammer beschleunigt. Der von den Elektronen zurückgelegte Weg

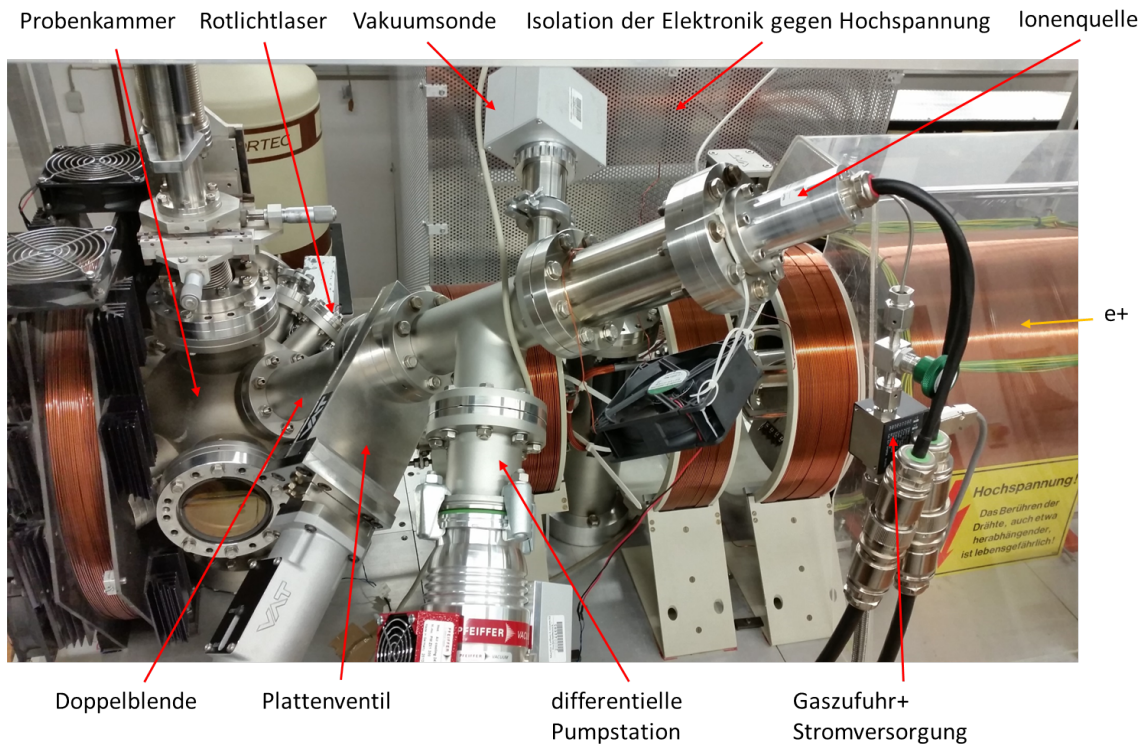


Abbildung 3.4: Foto der Erweiterung des bestehenden Positronenstrahlsystems (rechts im Bild) zur Erzeugung eines Ionenstrahls.

bis zur Anode lässt sich durch ein Magnetfeld verlängern, welches von einem Dauer-  
magneten erzeugt wird. Auf ihrem Weg kollidieren die Elektronen mit den Gasmolekülen  
in der Kammer, wodurch sich ein positives Ion und ein weiteres Elektron bilden können.  
Dieses zusätzliche Elektron kann wiederum zur Ionisation eines weiteren Moleküls führen.  
Hierdurch kann es zu einem Lawineneffekt kommen. Aufgrund der dadurch rapide stei-  
genden Anzahl an Ionisationsprozessen bildet sich ein stabiles Plasma innerhalb der Ent-  
ladungskammer. Ein Beschleunigungsgitter, bestehend aus Graphit, extrahiert die erzeug-  
ten positiv geladenen Ionen aus der Entladungskammer mit einer Spannung von bis zu  
 $U_A = 200 \text{ V}$  und beschleunigt sie in Richtung Probe. Zwischen diesem Beschleunigungsgitter  
und der Entladungskammer befindet sich ein weiteres Graphitgitter, wodurch bei  
Austritt aus der Ionenquelle ein kollimierter Ionenstrahl mit einem Durchmesser von 1  
cm entsteht, was dem Gitterdurchmesser entspricht. Mit diesem Aufbau lassen sich Ionen-  
strahlen mit einem maximalen Strahlstrom von  $I_B = 10 \text{ mA}$  und einer maximalen  
Ionenenergie von  $E_B = 1200 \text{ eV}$  generieren. Dabei wird die Ionenenergie aus der Summe  
der am Beschleunigungsgitter anliegenden Beschleunigungsspannung  $U_A$  und der Strahl-  
spannung  $U_B$  berechnet.

An der Spitze der Ionenquelle befindet sich ein weiteres Filament aus Wolfram. Aus diesem  
können bei Bedarf zusätzlich Elektronen emittiert werden, wodurch der gesamte an der  
Probe ankommende Strahl elektrisch neutral geladen ist und eine Aufladung der Probe

verhindert werden kann. Aufgrund der hohen Ionendichte an der Ionenquelle ist der Verschleiß dieses Filaments so hoch, dass seine Lebensdauer bei voller Leistung nur ca. zwei Stunden beträgt. Aus diesem Grund wurde das Filament zur Strahlneutralisierung nicht verwendet. Da jedoch bei jeder Messung eine leitfähige Verbindung zwischen Probenhalter und Probe gewährleistet ist und der Probenhalter auf Erdpotential liegt, konnten Aufladungseffekte vermieden werden.

Zur Erzeugung von Ionen eignen sich bei diesem System alle inerten Gase. In dieser Arbeit wurden für die Experimente Argon- bzw. Helium-Ionen verwendet. Das hierfür notwendige Gas gelangt mit einer Reinheit von 5N durch Edelstahlleitungen in die Entladungskammer. Die Regelung des Gasflusses, der empfohlene Wert liegt bei 4 sccm/min, erfolgt durch einen Massenflussregler (MFC). Bei einer Reduzierung des Strahlstroms waren für die Experimente auch Gasflüsse von 1,5 sccm/min ausreichend. Die Anpassung des Strahlstroms hat auch einen Einfluss auf den Druck innerhalb der Probenkammer, wodurch ein möglichst niedriger Wert angestrebt wurde.

Zusätzlich zu dem bisher beschriebenen Aufbau bestand für die Implantationsexperimente die Notwendigkeit einer gegen Hochspannung isolierenden Hülle, welche die Ionenquelle und die dazugehörigen Versorgungsleitungen von dem Positronenstrahlsystem elektrisch trennt. Hierfür wurden die Steuergeräte und die Gasversorgung in einer isolierten Box untergebracht, die zum Schutz mit Edelstahllochblechen verkleidet wurde. Die Konstruktion ist in Abbildung 3.4 als Isolation der Elektronik gegen Hochspannung zu sehen.

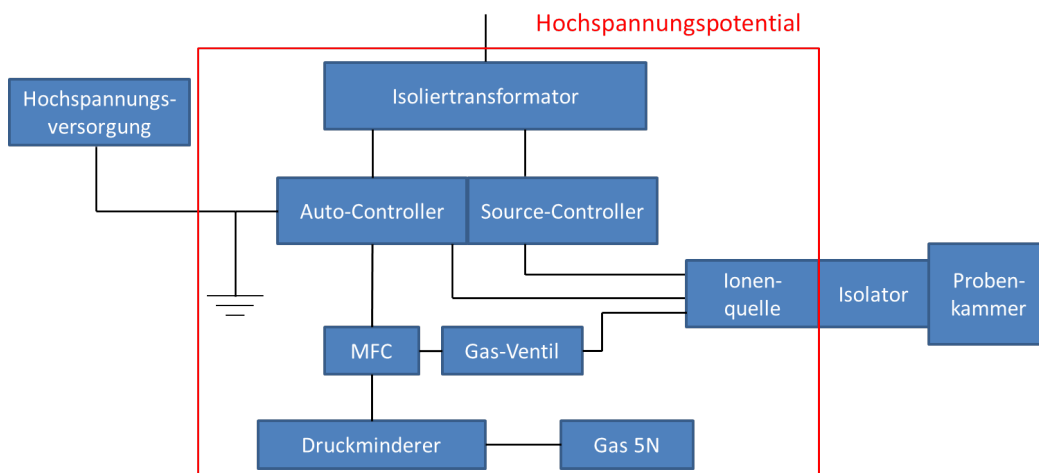


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau der Isolation gegen Hochspannung. Die Ionenquelle mit der dazugehörigen Steuerelektronik und der Gasversorgung liegen, elektrisch getrennt vom Positronenstrahlsystem, auf Hochspannungspotential (roter Rahmen), welches unter Verwendung einer Hochspannungsversorgung erzeugt wird. Die elektrische Trennung wird durch den Isolator-Flansch und einen Isoliertransformator gewährleistet.

Um die Ionenquelle auf Hochspannungspotential zu legen, wird eine Hochspannungsversorgung mit einer Maximalspannung von 30 kV verwendet. Des Weiteren ermöglicht ein Isoliertransformator einen vom Netzstrom isolierten Betrieb der Ionenquelle. Ein schematischer Aufbau der Isolation gegen Hochspannung ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

Durch den beschriebenen Aufbau zur Ionenimplantation und der dafür verwendeten Komponenten ist die Distanz der Ionenquelle zur Probenkammer (ca. 70 cm) vergleichsweise groß. Aus diesem Grund können die vom Hersteller angegebenen Ionenstromdichten nicht erreicht werden, da dieser von einer maximalen Distanz von ca. 15 cm ausgeht. Dies hat zur Folge, dass bei den durchgeführten Experimenten eine Ionenstromdichte  $j$  von nur wenigen Mikroampere pro Quadratzentimeter erreicht werden konnte. Die daraus folgenden Auswirkungen auf die Experimente werden bei den jeweiligen Ergebnissen in Kapitel 4 diskutiert.

Abschließend ist anzumerken, dass trotz der großen Distanz keine Führung der Ionen durch ein Magnetfeld notwendig ist. Berechnungen haben ergeben, dass trotz des am Positronenstrahlensystem verwendeten Führungsmagnetfeldes von  $B \approx 100$  G der daraus resultierende Ablenkradius der  $\text{Ar}^+$ -Ionen von ca. 28 m nicht dazu führt, die Ionen von ihrer Flugbahn entscheidend abzulenken. Die Position des Ionenstrahls auf der Probe wird somit nicht beeinflusst. Der Hauptgrund hierfür ist die Masse der verwendeten Ionen, da diese um ca. fünf Größenordnungen größer als die Masse von Elektronen bzw. Positronen ist. Dadurch ist die Installation eines Führungsmagnetfeldes am Aufbau zur Ionenbestrahlung nicht notwendig.

### 3.4 Präparation einer CIGSe-Probe

Einige der in dieser Arbeit untersuchten Materialsysteme sind Solarzellen mit einer  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Absorberschicht (CIGSe). Die Präparation dieser Schicht erfolgt mittels Co-Verdampfung der Materialien Kupfer, Indium, Gallium und Selen in der Fachgruppe Photovoltaik der MLU Halle-Wittenberg. Hierbei kommt der Drei-Stufen-Prozess nach Gabor et al. [68] zum Einsatz. Der Aufbau einer so präparierten Solarzelle ist in Abbildung 3.6 dargestellt [69].

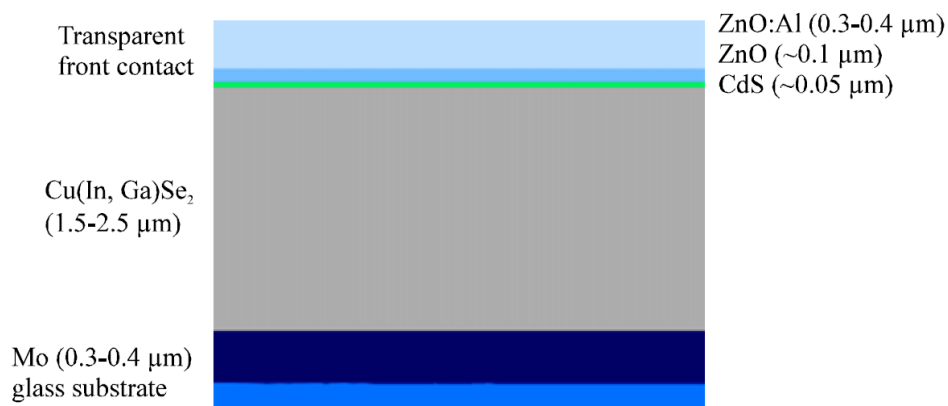


Abbildung 3.6: Aufbau einer CIGSe-Solarzelle. Auf einem mit Molybdän beschichteten Glassubstrat befindet sich die  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Absorberschicht. Zwischen dem Absorber und dem transparenten Frontkontakt, bestehend aus einer Kombination aus intrinsischem Zinkoxid und hoch dotiertem  $\text{ZnO:Al}$ , wurde eine Pufferschicht aus Cadmiumsulfid abgeschieden; nach [69].

Bei einem Kammerdruck während der Co-Verdampfung von  $10^{-6}$  mbar ist gewährleistet, dass Verunreinigungen des Absorbers durch Fremdatome möglichst gering gehalten werden. Der gesamte Prozess wird in Selenatmosphäre durchgeführt, wobei ein mit Molybdän besputtertes Natrium-Kalk-Glas als Substrat dient. Für die einzelnen Proben der untersuchten Probenserie wurde die Aufdampftrate von Selen variiert, sodass sich ein nominelles Verhältnis von Selen zu den im Absorber enthaltenen Metallen (Se/Me) von 2:1 bis 8:1 einstellte. Zwischen dem CIGSe-Absorber und dem transparenten Frontkontakt, welcher aus einer Kombination aus intrinsischem Zinkoxid und hoch dotiertem ZnO:Al besteht, befindet sich eine nasschemisch abgeschiedene Pufferschicht aus Cadmiumsulfid. Auf ein Kontaktgitter auf dem Frontkontakt wurde verzichtet, da bei diesen Untersuchungen ausschließlich die Struktureigenschaften der Solarzelle von Bedeutung sind und die elektrische Charakterisierung einer solchen Zelle nicht relevant ist.

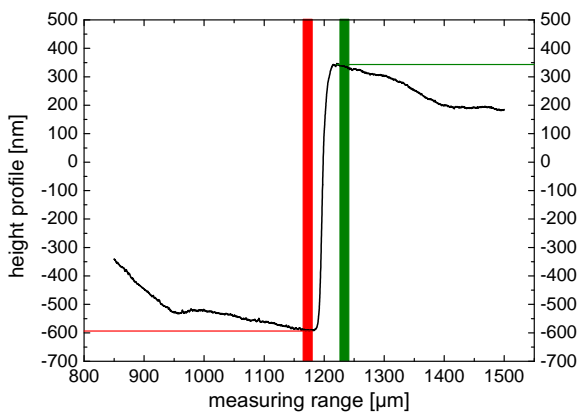
## 4 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse der durchgeführten Experimente beschrieben und interpretiert. Zu Beginn wird in Abschnitt 4.1 die Sputter-Rate experimentell bestimmt und anhand dieser die Funktionalität der Ionenquelle als Erweiterung des Positronenstrahlsystems deutlich gemacht. Danach werden in Abschnitt 4.2 die Untersuchungen an verschiedenen Materialsystemen zur Verbesserung der Tiefenauflösung der Positronen-Annihilations-Spektroskopie mittels simultanen Oberflächenabtrags durch  $\text{Ar}^+$ -Ionen gezeigt. Abschließend wird die installierte Ionenquelle zur Implantation von Ionen bei simultaner PAS verwendet. Die mit diesen Experimenten gewonnen Erkenntnisse sind in Abschnitt 4.3 zusammengefasst.

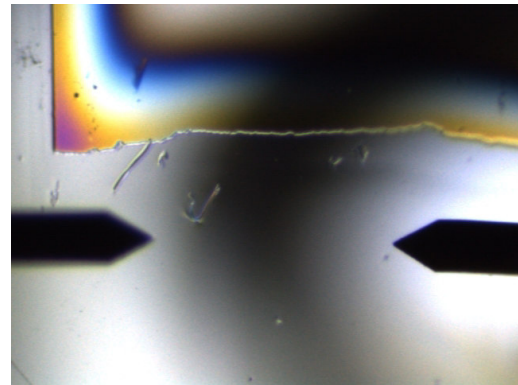
### 4.1 Experimentelle Bestimmung der Sputter-Rate

Nach der Installation der Ionenquelle an das bestehende Positronenstrahlsystem, wurde für erste Funktionstests eine experimentelle Bestimmung der Sputter-Rate an einer Siliziumprobe durchgeführt. Hierfür erfolgte die Präparation der Probe so, dass ein Teil der Oberfläche abgedeckt wurde. Der anschließende Beschuss der Probe mit Argon-Ionen mit einer Energie von  $E_{\text{Ar}^+} = 920$  eV führte zu einem kontinuierlichen Abtrag der frei liegenden Probenoberfläche, sodass eine Kante erzeugt wurde. Eine Mikroskopieaufnahme der präparierten Probe nach Entfernung der Abdeckung ist in Abbildung 4.1(b) zu sehen. Die Vermessung der Kante erfolgte mit einem Profilometer und ist exemplarisch in Abbildung 4.1(a) dargestellt.

In Abb. 4.1(a) ist jeweils das untere Ende der Kante (rot) und das obere Ende der Kante (grün), bezogen auf das Höhenprofil der Probe, markiert. Die Differenz des Höhenprofils an den markierten Stellen ergibt eine Kantenhöhe von ca. 920 nm. Diese Untersuchung wurde an unterschiedlichen Positionen auf der Probe durchgeführt und ergab eine durchschnittliche Kantenhöhe von ca.  $890 \pm 70$  nm. Bei einer Gesamtzeit des Oberflächenabtrags von 24 Stunden ergibt sich hieraus eine durchschnittliche Sputter-Rate von  $\dot{z} \approx 37$  nm/h. Somit wurde mit diesem Experiment die Funktionalität der installierten Erweiterung gezeigt. Da diese Untersuchung bei der maximalen Leistung der Ionenquelle durchgeführt wurde, kann zusätzlich die minimal notwendige Messzeit für die später folgenden Experimente abgeschätzt werden. Zusätzlich wurden anhand der jeweiligen Material- und Sputter-Parameter die probenspezifischen Sputter-Raten mit Gleichung 2.4.13 berechnet.



(a) Messung der Kantenhöhe mittels Profilometers für die in (b) gezeigte Probe.



(b) Mikroskopieaufnahme der untersuchten Kante am Profilometer. Die bunte Fläche wurde vor der Ionenbestrahlung abgedeckt und ist somit unbehandelt.

Abbildung 4.1: Höhenprofil bestimmt mittels Profilometers (a) und Mikroskopieaufnahme (b) an einer Kante zwischen einem gesputterten und einem unbehandelten Bereich einer Siliziumoberfläche.

Die Ergebnisse sind zusammen mit den verwendeten Sputter-Parametern in den jeweiligen Abschnitten aufgelistet.

## 4.2 Verbesserung der Tiefenauflösung

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Experimente zur Verbesserung der Tiefenauflösung mittels Sputter-Abtrags der Probenoberfläche bei simultaner Positronen-Annihilations-Spektroskopie erläutert. Abschnitt 4.2.1 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen eines Gold-Chrom-Schichtsystems. In Teilabschnitt 4.2.2 werden die Resultate einer untersuchten CIGSe-Solarzellen Probenserie beschrieben. Den Abschluss dieses Abschnitts bildet das Experiment an einer Silizium Probe, in der mittels Ionenbeschusses Defekte in zwei unterschiedlichen Probentiefen erzeugt wurden (Abschnitt 4.2.3).

### 4.2.1 Untersuchung eines Gold-Chrom-Schichtsystems

Die ersten Experimente wurden an einem, vom Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle hergestellten, Au-Cr-Schichtsystem durchgeführt. Hierfür wurden je zwei Schichten Chrom und Gold mit einer jeweiligen Schichtdicke von 100 nm im Wechsel auf ein Substrat aus kristallinem Silizium mittels Magnetronsputterdeposition abgeschieden. Das Resultat ist ein Au/Cr/Au/Cr/c-Si Schichtsystem mit einer Schichtdicke von 400 nm. Für den Vergleich der Tiefenauflösung zwischen der konventionellen energieabhängigen DBS und der in-situ Messung des  $S$ -Parameters bei gleichzeitigem Abtrag der Probenoberfläche wurden beide Messungen an demselben Schichtsystem durchgeführt.

Zu Beginn erfolgte die energieabhängigen Messung des  $S$ -Parameters, wobei die Positronen mit Energien zwischen  $E_{e^+} = 0,03$  keV und  $E_{e^+} = 25$  keV auf die Au-Seite der Probe



beschleunigt wurden. Dies ermöglicht eine tiefenabhängige Untersuchung der Probe bis in das Si-Substrat hinein. Das Ergebnis dieser Untersuchung (schwarze Vierecke) sowie ein Fit (rot) zur Ermittlung der  $S$ -Parameter der jeweiligen Schichten sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Dabei erfolgte die Anpassung der roten Kurve an die Messergebnisse unter Verwendung von Gleichung 2.2.1. Da es sich bei der untersuchten Probe um ein mehrschichtiges System handelt, wurde diese Gleichung in Analogie zu [24] erweitert. Des Weiteren sind die Energieabhängigkeit der mittlere Eindringtiefe  $\bar{z}$  der Positronen (schwarze Kurve) und die Breite des Implantationsprofils  $\Delta z$  (blaue Kurve) für das untersuchte Schichtsystem in Abbildung 4.2 zu sehen.

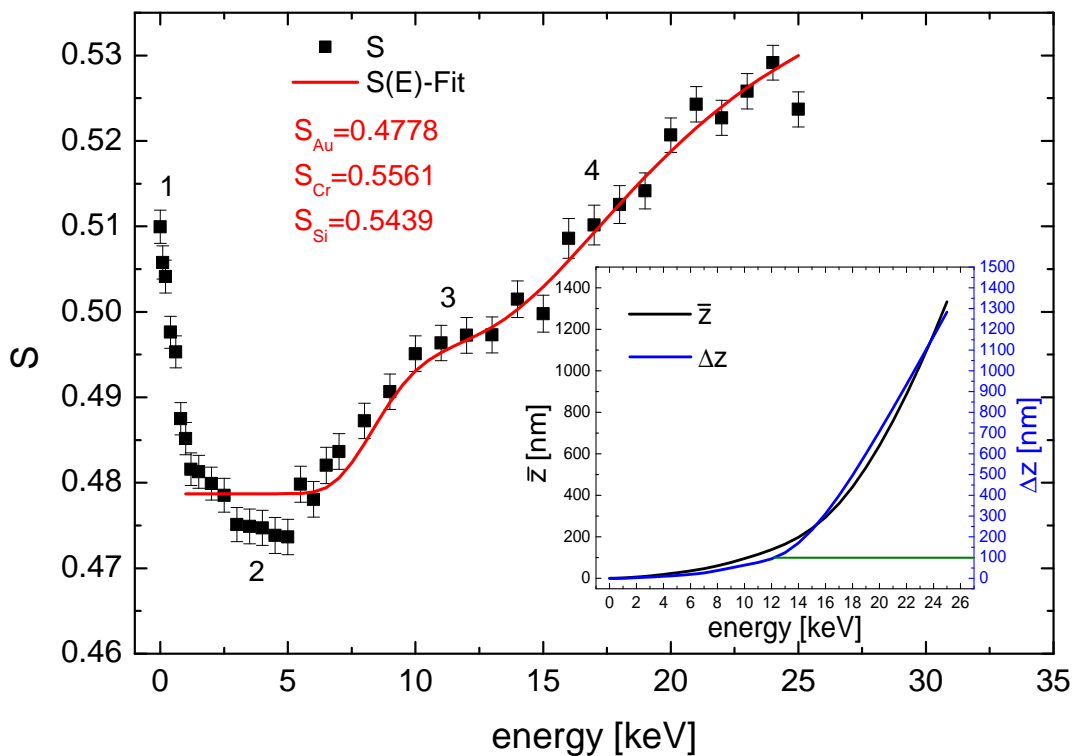


Abbildung 4.2:  $S(E)$ -Untersuchung (schwarze Vierecke) und theoretischer Fit (rot) an einem Au-Cr-Schichtsystems. Die Messung des  $S$ -Parameters erfolgte mit konstanten Positronenenergie zwischen  $E_{e^+} = 0,03$  keV und  $E_{e^+} = 25$  keV. Zusätzlich sind die mittlere Eindringtiefe der Positronen  $\bar{z}$  (schwarze Kurve) und die Breite des Implantationsprofils  $\Delta z$  (blaue Kurve) in Abhängigkeit von der Positronenenergie dargestellt.

Die Betrachtung von  $\bar{z}$  und  $\Delta z$  wird die Problematik der Verschlechterung der Tiefenaufklärung mit zunehmender Positronenenergie deutlich. Mit einer Positronenenergie von beispielsweise  $E_{e^+} = 12$  keV wird eine mittlere Eindringtiefe von ca. 100 nm erreicht, sodass eine Untersuchung der oberen Cr-Schicht möglich sein sollte. Bei dieser Energie beträgt jedoch die Verbreiterung des Positronenimplantationsprofils schon  $\Delta z = 100$  nm, was der Schichtdicke einer Gold- bzw. Chromschicht entspricht. Somit ist bereits, aufgrund dieser Verbreiterung, ab einer Untersuchungstiefe von 200 nm keine eindeutige Aussage

über den Ort der Positronenannihilation innerhalb der einzelnen Schichten des untersuchten Schichtsystems möglich, was eine Analyse der einzelnen Schicht mit zunehmender Positronenenergie unmöglich macht. Dies wird bei der Analyse der  $S(E)$ -Messkurve weiterhin deutlich. Zur ersten Untersuchung der energieabhängigen Messung erfolgt die Betrachtung der theoretischen Anpassung verglichen mit den experimentellen Messdaten. Dieser Fit stimmt ab einer Positronenenergie von  $E_{e^+} > 5$  keV gut mit dem experimentellen Verlauf überein. Für kleiner Energien ist jedoch eine starke Abweichung zwischen theoretischer und experimenteller Kurve zu sehen, was darauf zurückzuführen ist, dass bei der Berechnung der theoretischen  $S(E)$ -Abhängigkeit keine Positronendiffusion berücksichtigt wird. Dies hat zur Folge, dass keine Positronenannihilation an der Probenoberfläche betrachtet wird, was zu dem konstanten Verlauf des theoretischen  $S$ -Parameters zwischen  $E_{e^+} = 1$  keV und  $E_{e^+} = 5$  keV führt. Aus der Analyse der theoretischen Betrachtung ergaben sich die  $S$ -Parameter für Gold ( $S_{AuFit} = 0,4778$ ), Chrom ( $S_{CrFit} = 0,5561$ ) und Silizium ( $S_{SiFit} = 0,5439$ ), welche bei der folgenden Analyse der experimentellen  $S(E)$ -Messdaten berücksichtigt werden.

Bei dieser Messung ist ein rapider Abfall des  $S$ -Parameters für niedrige Positronenenergien (1) erkennbar. Diese Abnahme lässt sich damit begründen, dass bei niedrigen Positronenenergien die Probenoberfläche gemessen wird. Der  $S$ -Parameter der Oberfläche ( $S_{Surface} = 0,510$ ) unterscheidet sich hierbei erheblich vom Wert im Volumen der Goldschicht ( $S_{AuFit} = 0,4778$ ). Mit hinreichend großer Implantationstiefe diffundieren keine Positronen mehr zur Oberfläche, wodurch fast ausschließlich Annihilationsereignisse aus der Goldschicht gemessen werden. Dieser Effekt wird durch eine Verringerung des  $S$ -Parameters auf einen Minimalwert von  $S = 0,474$  deutlich (2). Nach diesem Minimalwert folgt mit zunehmender Positronenenergie ein stetiger Anstieg des  $S$ -Parameters. Da der theoretische Fit einen  $S$ -Parameter in der Chromschicht von  $S_{CrFit} = 0,5561$  ergab, deutet diese Erhöhung des  $S$ -Parameters darauf hin, dass die Anzahl der in der Chromschicht annihilierenden Positronen stetig zunimmt. Diesem ansteigenden Verlauf folgt, mit weiter zunehmender Positronenenergie, ein kleines Plateau (3). Begründen lässt sich dies mit der Verbreiterung des Implantationsprofils für Positronen bei steigender Energie. Wie zuvor erläutert thermalisieren Positronen mit einer Energie von  $E_{e^+} \approx 12$  keV mit einer mittleren Eindringtiefe in der Chromschicht. Die Wahrscheinlichkeit der in der darauf bzw. darunterliegenden Goldschicht annihilierenden Positronen steigt jedoch mit zunehmender Energie. Dies führt dazu, dass in einer Tiefe von  $d \approx 200$  nm Annihilationsereignisse innerhalb der Chromschicht und der beiden umliegenden Goldschichten zum Messergebnis beitragen. Damit zeigen die Werte auf diesem Plateau (3) nicht mehr die  $S$ -Parameter einer einzelnen Cr-Schicht sondern den  $S$ -Parameter gemittelt über alle Gold- und Chromschichten. Eine weitere Erklärung liefert die mögliche Diffusion der Positronen innerhalb einer Schicht. Hierbei besteht die Möglichkeit, dass ein in die Chromschicht implantiertes Positron in die Goldschicht diffundiert bevor es mit einem Elektron zerstrahlt. Beide

Effekte führen dazu, dass mit zunehmender Positronenenergie der  $S$ -Parameter immer ungenauer den einzelnen Schichten der Probe zuzuordnen ist. Dies spiegelt sich im weiteren Verlauf der Messung wider. Mit zunehmender Positronenenergien (4) deutet kein weiterer Messpunkt auf die Existenz einer zweiten Goldschicht hin, da bei dieser eine Abnahme des  $S$ -Parameters zu erwarten wäre. Stattdessen steigt der  $S$ -Parameter nach dem Plateau kontinuierlich an, was sich mit dem zunehmenden Einfluss des Silizium Substrates erklären lässt. Wie ein Vergleich mit dem Fit zeigt, liegt hierfür der  $S$ -Parameter ( $S_{Si_{Fit}} = 0,5439$ ) über dem der Goldschicht und nahe der Chromschicht. Dies lässt den Schluss zu, dass mit zunehmender Positronenenergie der Einfluss der Goldschicht auf das Messergebnis abnimmt. Bei einer Positronenenergie von  $E_{e^+} = 25$  keV liegt zum einen die mittlere Implantationstiefe der Positronen mit  $\bar{z} \approx 1,3$   $\mu\text{m}$  tief im Si-Substrat, zum anderen ist das Implantationsprofil so breit, dass aus der gesamten Probe Annihilationsereignisse detektiert werden. Somit zeigt dieses Experiment deutlich die Grenzen der Tiefenaufklärung der energieabhängigen Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie. Bis auf den anfänglichen Unterschied des  $S$ -Parameters zwischen der Gold- und der Chromschicht ist anhand dieser energieabhängigen Messung des  $S$ -Parameters keine Unterteilung der einzelnen Schichten innerhalb der Probe möglich.

Im Anschluss an die energieabhängige DBS wurde an derselben Probe das simultane in-situ Sputter-Experiment durchgeführt. Dabei wurden  $\text{Ar}^+$ -Ionen mit einer Spannung von  $U_{\text{Ar}^+} = 460$  V auf die Probe beschleunigt, wodurch die Oberfläche der Probe schrittweise abgetragen wurde. Die gleichzeitige Messung der Dopplerverbreiterung erfolgte, aus den in Abschnitt 2.4.2 erläuterten Gründen, mit einer Positronenenergie von  $E_{e^+} = 3$  keV und einer Messzeit von 60 Minuten pro Messwert. Mit dieser Messdauer wurde eine Statistik mit ca.  $1,5 \cdot 10^5$  gezählten Ereignissen im Doppler-Peak erzielt. Das Ergebnis dieses Sputter-Experimentes (rot) sowie der schematische Aufbau des untersuchten Schichtsystems sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Des Weiteren ist das Messergebnis des  $S(E)$ -Experimentes in Abhängigkeit Schichtdicken zu sehen (schwarz). Hierfür wurde die Positronenenergie mit der zuvor erläuterten Erweiterung von Gleichung 2.2.1 auf die Implantationstiefe umgerechnet. Dies ermöglicht einen direkten Vergleich beider Messmethoden.

Ein gänzlich verschiedener Verlauf des  $S$ -Parameters, verglichen mit der energieabhängigen Messung, ist beim Sputter-Experiment erkennbar. Besonders auffällig ist, dass im Gegensatz zum  $S(E)$ -Experiment kein anfänglicher Abfall des  $S$ -Parameters zu sehen ist. Grund hierfür ist die verwendete Positronenenergie von  $E_{e^+} = 3$  keV, bei der die Einflüsse der Probenoberfläche auf die Positronenannihilation nur sehr gering sind. Aus diesem Grund ist der erste Messwert, welcher der Messung vor dem Start des Oberflächenabtrags entspricht, nahezu identisch mit dem Minimalwert des  $S$ -Parameters innerhalb der ersten Goldschicht ( $S = 0,474$ ) des  $S(E)$ -Experimentes (rote 1). Mit Beginn des Oberflächenabtrags nimmt der Wert des  $S$ -Parameters mit der Zeit zu, bis nach 5 Stunden ein lokales Maximum erreicht wird (rote 2). Diese monotone Zunahme des  $S$ -Parameters

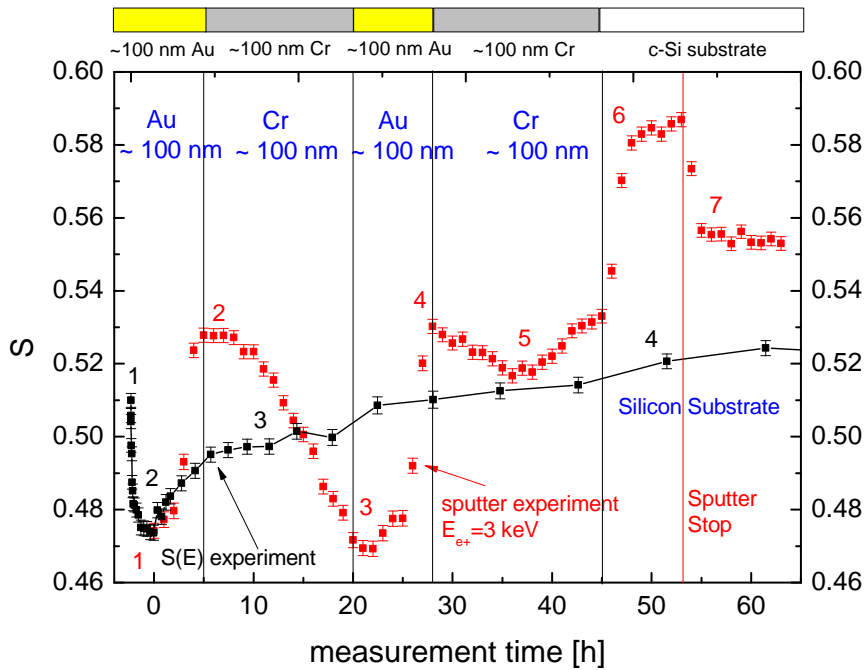


Abbildung 4.3: Vergleich einer  $S(E)$ -Untersuchung (schwarz) mit einer Messung des  $S$ -Parameters während simultanen Sputterabtrags (rot) an einem Au-Cr-Schichtsystem. Für den kontinuierlichen Abtrag der Probenoberfläche wurden  $\text{Ar}^+$ -Ionen mit einer Spannung von  $U_{\text{Ar}^+} = 460$  V auf die Probe beschleunigt. Gleichzeitig erfolgte eine Messung des  $S$ -Parameters mit einer konstanten Positronenenergie von  $E_{e^+} = 3$  keV.

lässt sich mit der Diffusion der Positronen von der Gold- in die Chromschicht erklären. Da sich mit zunehmender Messdauer die Schichtdicke dieser Goldschicht verringert, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit der Positronenannihilation in der Chromschicht. Des Weiteren ist die Breite des Implantationsprofils der Positronen für die gewählte Energie mit  $\Delta z \approx 6$  nm vernachlässigbar klein. Aus diesen Gründen konnte kein sprunghafter Anstieg des  $S$ -Parameters zwischen den Messungen der beiden oberen Schichten entgegen der Erwartungen gemessen werden. Innerhalb der nächsten 4 Messwerte (rote 2) zeigt sich ein konstanter Wert von  $S = 0,527$ , was auf die vollständige Entfernung der oberen Goldschicht hindeutet. Außerdem wird durch die Konstanz der Messwerte deutlich, dass die Diffusionslänge der Positronen geringer als die Schichtdicke der Chromschicht sein muss. Anderenfalls würde sich der  $S$ -Parameter mit fortlaufendem Experiment sofort verringern, da sich der Anteil der in der darunterliegenden Goldschicht annihilierenden Positronen erhöhen würde. Dieser Effekt ist nach dem Plateau ab einer Messdauer von etwa 10 h sichtbar. Der  $S$ -Parameter nimmt dabei monoton ab bis ein lokales Minimum von  $S = 0,470$  bei etwa 20 h erreicht wird (rote 3), welches ein Anzeichen für die vollständige Entfernung der Chromschicht ist. Das Auftreten dieses Minimums geht einher mit der anfänglichen Erklärung des ersten Messwertes, welcher noch geringe Einflüsse der Probenoberfläche aufwies. Aus diesem Grund wurde nach 20 h Messzeit ein niedrigerer  $S$ -Parameter gemessen als zu Beginn des Experimentes. Die Reproduzierbarkeit

der Messung wird mit dem Verlauf der Messwerte in der zweiten Goldschicht deutlich. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Zunahme der Messpunktanzahl innerhalb der Schicht daraus resultiert, dass im Gegensatz zur ersten Goldschicht die vollständige Dicke untersucht wurde. Wie zuvor erwähnt, hat die Wahl der Positronenenergie einen Verlust von Informationen Nahe der Oberfläche zur Folge. Der weitere Verlauf der Messkurve zeigt die zweite Chromschicht (rote 4). In der Mitte dieser Schicht ist ein lokales Minimum erkennbar (rote 5). Diese lokale Verringerung des  $S$ -Parameters ist auf eine Zunahme von Annihilationsereignissen innerhalb der Grenzschrift zwischen Chrom und dem Silizium Substrat zurückzuführen. Bereits 1987 konnten Untersuchungen von Nielsen et al. am Beispiel einer  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  Probe zeigen, dass sich bei Annihilationsereignissen innerhalb einer Grenzschrift der  $S$ -Parameter aufgrund von vermehrter Zerstrahlung mit Kernelektronen verringern kann [70]. Am Ende der Chromschicht folgt ein Anstieg des  $S$ -Parameters auf den Maximalwert von  $S = 0,585$  (rote 6), welcher dem kristallinen Silizium Substrat zugeordnet wird. Nachdem der  $S$ -Parameter für sechs weitere Stunden konstant blieb, wurde der Sputterabtrag gestoppt und die DBS weiterhin bei gleichbleibender Positronenenergie zehn Stunden durchgeführt. Hierbei ist auffällig, dass der  $S$ -Parameter innerhalb von zwei Stunden nach Abbruch des Sputterns auf einen Wert von ca. 0,555 abnimmt (rote 7). Eine mögliche Erklärung liefern die Messtemperatur von  $T = 300$  K und die Positronendifusionslänge in kristallinem Silizium von  $L_+ \approx 240$  nm, welche anhand der bekannten Bulklebensdauer  $\tau_b = 218$  ps [71] mittels Gl. 2.2.3 und einem  $D_+ = 2,7$   $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$  berechnet wurde. Die durch den Beschuss mit Argon-Ionen entstehenden oberflächennahen Defekte liefern, aufgrund der Diffusion von Positronen in Richtung Probenoberfläche und der damit verbundenen möglichen Annihilation in diese Defektschicht, einen nicht vernachlässigbaren Anteil am Messergebnis. Durch das Abschalten des Ionenbeschusses wird nun die Generation neuer Defekte gestoppt. Da entstandene Einfachleerstellen nur bis zu einer Temperatur von 150 K stabil sind [3], würden diese bei der angegebenen Messtemperatur ausheilen, was zu einer Verringerung des  $S$ -Parameters führt.

Beim Vergleich der Anzahl der Messpunkte in den einzelnen Schichten wird deutlich, dass bei konstanten Sputter-Parametern die Sputter-Rate maßgeblich vom abzutragenden Material abhängt. Mittels Gleichung 2.4.13 wurden die Raten anhand der verwendeten Parameter berechnet. Eine Übersicht der Messparameter ist in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1: Übersicht der Sputter-Parameter und der daraus mittels Gleichung 2.4.13 berechneten Sputter-Raten für das Au-Cr-Schichtsystem.

Material	$M$ in $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	$\rho$ in $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$Y$ in $\frac{\text{Atom}}{\text{Ion}}$	$U_{\text{Ar}^+}$ in V	$j_{\text{Ar}^+}$ in $\frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$	$\dot{z}$ in $\frac{\text{nm}}{\text{h}}$
Gold	197,0	19320	2,1	460	$\approx 1,5$	$\approx 12,0$
Chrom	52,0	7200	1,6	460	$\approx 1,5$	$\approx 7,0$

Hierbei sind  $M$  die molare Masse,  $\rho$  die Dichte,  $Y$  der Sputter Yield, welcher mit dem Simulationsprogramm SRIM ermittelt wurde,  $U_{\text{Ar}^+}$  die Beschleunigungsspannung der

Argon-Ionen,  $j_{Ar^+}$  die Stromdichte der auf die Probe treffenden Ionen und  $\dot{z}$  die berechnete Sputter-Rate. Der Vergleich beider Raten zeigt, dass bei gleichen Schichtdicken die Untersuchung der Chromschicht fast die doppelte Messzeit benötigt als bei der Goldschicht. Dies spiegelt sich sehr gut im Messergebnis wider. Zur besseren Vergleichbarkeit von unterschiedlichen Materialsystemen ist es somit notwendig, die Sputter-Raten je nach Material anzupassen. Da bei diesem ersten Experiment jedoch die Funktionalität der simultanen in-situ Messmethodik im Vordergrund stand, wurde hier auf die Anpassung der Raten verzichtet. Das Ergebnis aus Abbildung 4.3 wurde statistisch abgesichert indem das beschriebene Experiment bei unterschiedlichen Sputter-Parametern durchgeführt wurde. Die Untersuchung des gesamten Schichtsystems erfolgte jedoch nur mit den in Tabelle 4.1 aufgelisteten Messparametern.

Bei der Betrachtung der roten und der schwarzen Messkurve in Abbildung 4.3 wird deutlich, dass im Gegensatz zur energieabhängigen DBS eine Unterscheidung der einzelnen Schichten innerhalb des untersuchten Schichtsystems anhand des Verlaufes des  $S$ -Parameters mit Hilfe der Sputter-Methode möglich ist. Außerdem wurde die Grenzfläche zwischen dem verwendeten Silizium Substrat und der darauf abgeschiedenen Chromschicht sichtbar gemacht. Die mit dem Sputter-Experiment ermittelten  $S$ -Parameter für die einzelnen Schichten stimmen gut mit den theoretischen Werten überein. Einzig die  $S$ -Parameter der Chromschicht unterschieden sich leicht. Somit konnte mit diesem Experiment gezeigt werden, dass die Untersuchung einer Probe mit konstanter Positronenenergie bei gleichzeitigem kontinuierlichem Abtrag der Probenoberfläche möglich ist und eine signifikante Verbesserung der Tiefenauflösung im Vergleich zur konventionellen  $S(E)$ -Messung erreicht wird. Ein erheblicher Nachteil ist jedoch, dass diese Methode im Gegensatz zur konventionellen energieabhängigen DBS nicht zerstörungsfrei ist, was eine wiederholte Untersuchung derselben Probe unmöglich macht.

#### 4.2.2 Untersuchung einer CIGSe-Solarzellen Probenserie

In diesem Teilabschnitt wird die Leistungsfähigkeit der simultanen Sputter-Methode an einem weiteren Materialsystem demonstriert. Dies geschieht anhand einer Messreihe von CIGSe-Solarzellen mit jeweils unterschiedlichem Selen-Gehalt. Der Aufbau einer solchen Solarzelle wurde bereits in Abschnitt 3.4 erläutert.

Zu Beginn wurde die CIGSe-Solarzelle, mit einem Verhältnis von  $Se/Me = 5$ , mit einer Positronenenergie von  $E_{e^+} = 0,03$  keV bis  $E_{e^+} = 24$  keV mittels konventioneller energieabhängiger DBS vermessen. In Analogie zur vorherigen Untersuchung erfolgte eine theoretische Anpassung an die experimentellen Messdaten unter Verwendung von Gleichung 2.2.1, was die Bestimmung der  $S$ -Parameter der einzelnen Schichten ermöglicht. Hieraus ergaben sich die theoretischen  $S$ -Parameter wie folgt:  $S_{ZnO_{Fit}} = 0,5076$ ,  $S_{CdS_{Fit}} = 0,5210$ ,  $S_{CIGSe_{Fit}} = 0,5781$  und  $S_{Mo_{Fit}} = 0,5008$ . Der  $S$ -Parameter des Glassubstrates wurde für

diese Berechnung bei einem Wert von  $S_{glasFit} = 0,55$  fixiert. Die experimentellen Ergebnisse dieser energieabhängigen DBS (schwarze Vierecke) und die theoretische Anpassung (rot) sind in Abbildung 4.4 dargestellt.

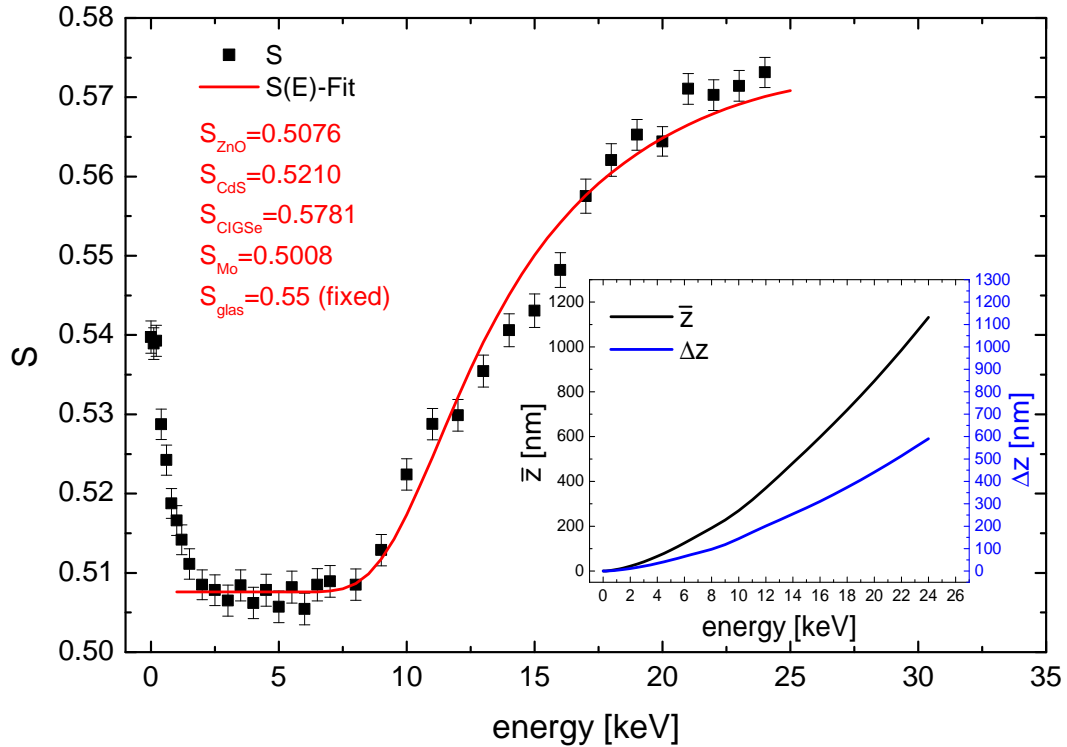


Abbildung 4.4:  $S(E)$ -Untersuchung (schwarze Vierecke) und theoretischer Fit (rot) einer CIGSe-Solarzelle. Die Messung des  $S$ -Parameters erfolgte mit konstanten Positronenenergie zwischen  $E_{e^+} = 0,03$  keV und  $E_{e^+} = 24$  keV. Außerdem sind die mittlere Eindringtiefe der Positronen  $\bar{z}$  (schwarze Kurve) und die Breite des Implantationsprofils  $\Delta z$  (blaue Kurve) in Abhängigkeit von der Positronenenergie dargestellt.

Zusätzlich sind in dieser Abbildung die Energieabhängigkeit der mittleren Positroneneindringtiefe  $\bar{z}$  (schwarze Kurve) und die Breite des Positronenimplantationsprofils  $\Delta z$  (blaue Kurve) für die untersuchte Solarzelle zu sehen. Bei der  $S(E)$ -Messung (schwarze Vierecke) ist die Probenoberfläche für niedrige Positronenenergien klar erkennbar ( $S = 0,536$ ). Der rapide Abfall des  $S$ -Parameters innerhalb weniger Messpunkte verdeutlicht eine Reduzierung des Einflusses der Oberfläche. Dieser Abnahme des  $S$ -Parameters folgt ein relativ konstanter Minimalwert von  $S = 0,505$  über eine Tiefe von ca. 200 nm, welcher durch den Vergleich mit dem theoretischen  $S$ -Parameter der Deckschicht aus ZnO ( $S_{ZnO_{Fit}} = 0,5076$ ) zugeordnet werden kann. Mit zunehmender Positronenenergie steigt der  $S$ -Parameter monoton. Aufgrund der tiefer liegenden mittleren Eindringtiefe der Positronen mit höherer Energie kann man schlussfolgern, dass der Anteil der in die CIGSe-Schicht implantierten Positronen zunimmt, jedoch bewirkt die mit hoher Implantationsenergie einhergehende Verbreiterung des Implantationsprofils, dass der Einfluss von Annihilationsereignissen in der ZnO- bzw. CdS-Schicht auf das Doppler-Spektrum nicht

vernachlässigbar ist. Aus diesem Grund erfolgt die Änderung des  $S$ -Parameters mit zunehmender Energie nicht sprunghaft, sondern kontinuierlich. Des Weiteren ist aufgrund des breiten Implantationsprofils und der geringen Schichtdicke der CdS-Schicht ( $d \approx 50$  nm) keine genaue Unterscheidung dieser drei Schichten anhand von Grenzflächen möglich. Wie beispielsweise in Abb. 4.4 ersichtlich ist, zieht die Verbreiterung des Implantationsprofils bei  $E_{e^+} = 10$  keV nach sich, dass Annihilationsereignisse über eine Tiefe von ca. 150 nm zum Doppler-Spektrum beitragen. Die Konsequenz daraus ist, dass bei der in Abbildung 4.4 gezeigten Messung eine tiefenabhängige Untersuchung von Defektverteilungen an den Grenzflächen und innerhalb der CIGSe-Schicht nicht aussagekräftig ist.

Nach der energieabhängigen DBS wurde das simultane Sputter-Experiment durchgeführt. Um die Oberfläche, bei gleichzeitiger Messung des  $S$ -Parameters mit einer konstanten Positronenenergie von  $E_{e^+} = 4$  keV, abzutragen, betrug die Beschleunigungsspannung der Argon-Ionen  $U_{Ar^+} = 460$  V. Die Messzeit der einzelnen Doppler-Spektren betrug dabei 60 Minuten, sodass eine Statistik von  $2 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^5$  gezählten Ereignissen erreicht wurde. Zur Verdeutlichung der limitierten Tiefenauflösung der  $S(E)$ -Messung im Vergleich zur Auflösung beim simultanen in-situ Sputter-Experiment sind in Abbildung 4.5 je eine Messkurve der beiden Methoden an der CIGSe-Probe mit  $Se/Me = 5$  dargestellt.

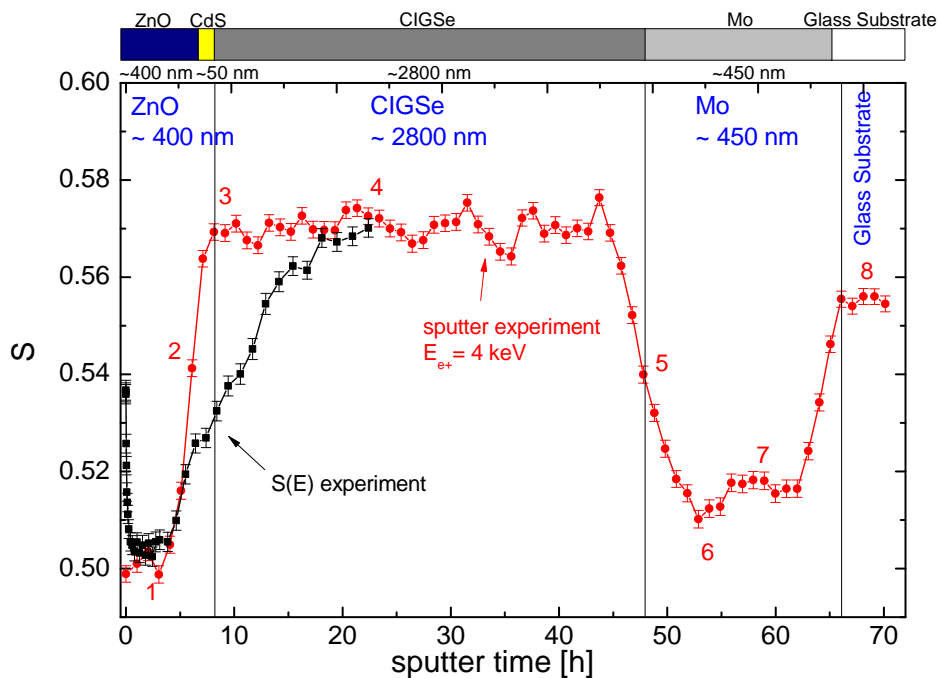


Abbildung 4.5: Darstellung der DB-Messung während des simultanen in-situ Sputterexperimentes (rot) an einer CIGSe-Solarzelle und einer  $S(E)$ -Messung (schwarz) an derselben Probe mit Positronenenergien von  $E_{e^+} = 0,03$  keV bis  $E_{e^+} = 24$  keV. Der Abtrag wurde mit  $Ar^+$ -Ionen einer Energie von  $E_{Ar^+} = 460$  eV durchgeführt. Gleichzeitig wurde der  $S$ -Parameter mit einer konstanten Positronenenergie von  $E_{e^+} = 4$  keV bestimmt. Hiermit konnte eine tiefenabhängige Aufnahme des  $S$ -Parameters von der Probenoberfläche bis zum Glas-Substrat verwirklicht werden.

Hierbei repräsentiert der schwarze Graph das Ergebnis der energieabhängigen Messung und der rote Graph das simultane Sputter-Experiment. Die Positronenenergien der



$S(E)$ -Messung wurden mithilfe von Gleichung 2.2.2 in die jeweiligen Implantationstiefen umgerechnet. Zur besseren Vergleichbarkeit sind beide Graphen auf die Gesamtdicke der Probe normiert. Des Weiteren zeigt die Abbildung den schematischen Aufbau der untersuchten Solarzelle. Im Gegensatz zur energieabhängigen Messung ist mit dem simultanen Sputter-Experiment (rot) eine tiefenaufgelöste Bestimmung des  $S$ -Parameters bis hin zum Glassubstrat der Probe realisierbar. In Tabelle 4.2 ist eine Übersicht der für dieses Experiment verwendeten Sputter-Parameter aufgelistet.

Tabelle 4.2: Sputter-Parameter und die daraus berechneten Sputter-Raten für die in der CIGSe-Solarzelle auftretenden Materialien.

Material	$M$ in $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	$\rho$ in $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$Y$ in $\frac{\text{Atom}}{\text{Ion}}$	$U_{Ar^+}$ in V	$j_{Ar^+}$ in $\frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$	$\dot{z}$ in $\frac{\text{nm}}{\text{h}}$
ZnO	81,4	5610	4,0	460	$\approx 2,0$	$\approx 40$
CdS	144,5	4820	2,6	460	$\approx 2,0$	$\approx 55$
CIGSe	321,2	5700	2,2	460	$\approx 2,0$	$\approx 90$
Mo	95,9	10280	1,0	460	$\approx 2,0$	$\approx 10$
Glas	60,1	2333	1,8	460	$\approx 2,0$	$\approx 35$

Die mit Gleichung 2.4.13 berechneten Sputter-Raten stimmen gut mit den experimentellen Daten überein. Bei dieser Messung geht es vorrangig darum, die Unterschiede in der Tiefenauflösung bei der konventionellen DBS und der DBS mit simultanem Sputtern anhand einer dickeren Probe zu verdeutlichen und ein mögliches Defektprofil innerhalb der CIGSe-Schicht sichtbar zu machen. Deshalb wurden die Sputterparameter so gewählt, dass sich für die CIGSe-Schicht eine Sputter-Rate von  $\dot{z} \approx 90 \frac{\text{nm}}{\text{h}}$  ergibt, wodurch eine gute Auflösung innerhalb dieser Schicht realisiert werden konnte. Auf eine Anpassung der Sputter-Rate für die anderen Schichten wurde jedoch verzichtet.

Anhand des Verlaufs des roten Graphen in Abbildung 4.5 können die Messergebnisse in vier Bereiche unterteilt werden, die den Schichten der CIGSe-Probe entsprechen. Analog zur Untersuchung am Au-Cr-Schichtsystem in Abschnitt 4.2.1 wurde zuerst der  $S$ -Parameter mit einer Positronenenergie von  $E_{e^+} = 4 \text{ keV}$  ohne Oberflächenabtrag bestimmt. Mit Beginn des Sputterns wurde ein nahezu konstanter  $S$ -Parameter von  $S = 0,500$  gemessen (1), welcher aufgrund des Vergleichs mit der  $S(E)$ -Messung und dem theoretischen Fit auf die ZnO-Deckschicht zurückgeführt werden kann. Im Gegensatz zur  $S(E)$ -Messung ist somit keine anfängliche Abnahme des  $S$ -Parameters gemessen worden. Aufgrund der für die verwendete Implantationsenergie von  $E_{e^+} = 4 \text{ keV}$  berechneten mittleren Eindringtiefe von  $\bar{z} \approx 65 \text{ nm}$  lässt dies den Schluss zu, dass die Positronen im ZnO eine Diffusionsweglänge kleiner ca. 65 nm besitzen, wodurch keine Positronen an der Oberfläche annihilieren. Mit fortlaufender Messzeit zeigt sich ein Anstieg des  $S$ -Parameters (2) auf einen Wert von  $S = 0,570$ , welcher nahezu dem theoretischen Wert für CIGSe ( $S_{CIGSeFit} = 0,5781$ ) entspricht. Aufgrund der schrittweisen Reduktion der ZnO-Schicht verringert sich der Messabstand zur ZnO/CdS- bzw. CdS/CIGSe-Grenzfläche im gleichen Maße. Da der theoretische Wert für die CdS-Schicht  $S_{CdSFit} = 0,5210$  größer als

der  $S$ -Parameter von ZnO ist, zeigt dieser Anstieg von  $S$  eine zunehmende Zerstrahlung von Positronen in der CdS-Schicht. Da jedoch die Dicke der CdS-Schicht ungefähr der berechneten Sputter-Rate von CdS ( $\dot{z}_{CdS} = 55 \frac{\text{nm}}{\text{h}}$ ) entspricht, ist kein konstanter Verlauf bei einem Wert von  $S \approx 0,520$  über mehrere Messpunkte erkennbar, weil davon ausgegangen werden kann, dass die CdS-Schicht innerhalb von zwei Stunden Messzeit vollständig entfernt wurde. Somit kann der CdS-Schicht kein  $S$ -Parameter zugeordnet werden, was eine tiefenabhängige Auflösung dieser Schicht unmöglich macht. Aufgrund des beschriebenen Kurvenverlaufs wird angenommen, dass nach 8 Stunden Messzeit die ZnO- und CdS-Schicht vollständig abgetragen wurden (3). Zwischen 8 h und 45 h Sputter-Zeit (4) verläuft der  $S$ -Parameter im Rahmen der statistischen Schwankungen nahezu konstant bei  $S \approx 0,570$ . Anhand dieses Ergebnisses ist keine exakte Aussage über den Verlauf der Defektkonzentration in der CIGSe-Schicht möglich. Die Konstanz des  $S$ -Parameters deutet darauf hin, dass sich die Defektkonzentration innerhalb der CIGSe-Schicht nicht ändert und somit kein tiefenabhängiges Defektprofil vorhanden ist. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass die Defektkonzentration in der Probe außerhalb des Sensitivitätsbereichs für Positronen liegt ( $c \approx 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bis  $c \approx 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) [72, 73]. Ist beispielsweise der Zustand der Sättigung erreicht, annihiliert jedes Positron in der Probe mit sehr großer Wahrscheinlichkeit in einem Defektzustand [73]. Eine Erhöhung der Defektkonzentration hat somit keinen weiteren Einfluss auf das Doppler-Spektrum und wäre dadurch nicht messbar. Dieser Zustand würde ebenfalls zu einem konstanten tiefenabhängigen Verlauf des  $S$ -Parameters führen. Nach 45 Stunden Messzeit beginnt eine, durch Diffusion der Positronen in die darauffolgende Schicht bedingte, stetige Abnahme des  $S$ -Parameters (5) auf einen Wert von  $S = 0,510$ . Die Konstanz über drei Messpunkte (6) hinweg deutet auf Einflüsse der Grenzfläche zwischen CIGSe und Mo hin, da das anschließende Plateau (zwischen den Messzeiten 56 h bis 62 h) bei  $S = 0,517$  der Molybdän-Schicht zugeordnet wird (7). Das Erreichen des Glas-Substrates wird mit dem diffusionsbedingten stetigen Anstieg auf  $S = 0,555$  und der anschließenden Konstanz des  $S$ -Parameters bis zum Ende der Messung deutlich (8). Mit dem Erreichen des Substrates wurde das Experiment beendet.

Mit diesem Experiment konnte gezeigt werden, dass die tiefenabhängige Untersuchung mittels DBS bei gleichzeitigem Sputter-Abtrag der Probenoberfläche auch für Proben mit größeren Schichtdicken anwendbar ist. Diese Messung nimmt bei geeigneter Wahl der Sputter-Parameter mehr Messzeit in Anspruch als die in Abschnitt 4.2.1 beschriebene Messung. Eine Erhöhung der Sputter-Rate zur Reduzierung der Messzeit ist mit dem verwendeten Messaufbau problemlos möglich, dies führt jedoch zu einer Verschlechterung der Tiefenauflösung, da sich die Schrittweite bezüglich der Implantationstiefe vergrößert. Es wurde weiterhin der Unterschied in der Tiefenauflösung zwischen beiden Messmethoden deutlich gemacht. Mittels  $S(E)$ -Experimentes konnten ausschließlich die ZnO-Deckschicht und Teile der CIGSe-Schicht untersucht werden, wobei die Änderungen im

$S$ -Parameter auf die unterschiedlichen Materialien zurückzuführen waren. Das Sputter-Experiment ermöglichte eine genauere tiefenabhängige Darstellung des  $S$ -Parameters über die gesamte Probe hinweg. Dabei ist eine Übereinstimmung der theoretischen und experimentell ermittelten  $S$ -Parameter erkennbar. Schließlich zeigt diese Messung kein tiefenabhängiges Defektprofil innerhalb der CIGSe-Schicht, wofür eine Defektkonzentration welche außerhalb des Sensitivitätsbereichs für Positronen liegt sowie die Homogenität der Defekte als mögliche Erklärungen gefunden wurden.

Im Folgenden wurde eine CIGSe-Probenserie mit unterschiedlichem Selen-Gehalt im Absorber untersucht, um den Einfluss von Selen auf die Änderung des  $S$ -Parameters zu analysieren. Die Serie bestand aus 5 Proben mit nominell unterschiedlichen Selen- zu Metall-Verhältnissen von  $\text{Se}/\text{Me}=2$  bis  $\text{Se}/\text{Me}=8$ . Hintergrund dieses Experimentes ist die Studie von Sakurai et al. [74], aus der hervorgeht, dass eine Variation des Selen-Gehaltes eine Änderung der Defektkonzentration in der Probe zur Folge hat. Somit wurde vermutet, dass bei der Analyse der 5 Proben unterschiedliche Defektkonzentrationen bzw. Defektprofile innerhalb einer Probe ermittelt werden konnten. Da in diesem Fall nur die CIGSe-Absorberschicht von Interesse ist, wurde das simultane Sputter-Experiment nur an Proben ohne ZnO-Deckschicht durchgeführt. Die CdS-Pufferschicht ist jedoch notwendig, da sie der Passivierung der Oberfläche dient. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 4.6 dargestellt.

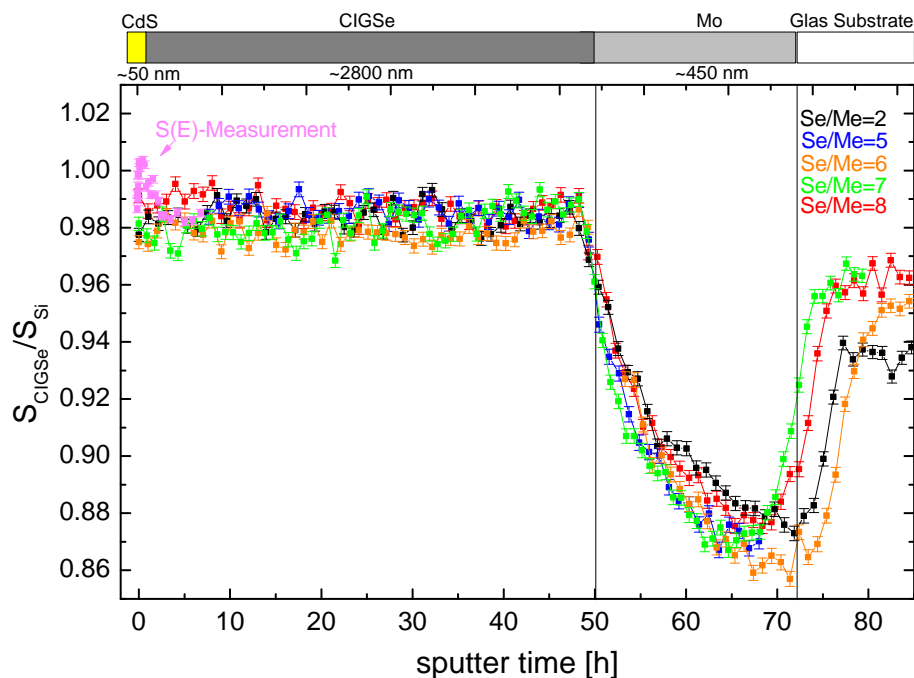


Abbildung 4.6: Normierte  $S$ -Parameter ermittelt durch DB-Messungen mit simultanem Sputtern an einer CIGSe-Probenserie bestehend aus 5 Proben mit nominell unterschiedlichen Selen- zu Metall-Verhältnissen von  $\text{Se}/\text{Me}=2$  bis  $\text{Se}/\text{Me}=8$ . Zum Verdeutlichen der verbesserten Tiefenauflösung im Vergleich zur konventionellen Methode wurde außerdem eine  $S(E)$ -Messung (pink) durchgeführt

Die Messungen wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf dieselbe Schichtdicke und den  $S$ -Parameter von defektfreiem Silizium als Referenz normiert. Außerdem wurden dieselben Messparameter wie in der vorherigen Messung verwendet. Zur vollständigen Betrachtung der Proben wurde das Sputter-Experiment bis zum Erreichen des Glas-Substrates durchgeführt. Wiederum ist eine scharfe Abnahme des  $S$ -Parameters an der CIGSe/Mo-Grenzfläche und eine Zunahme an der Mo/Substrat-Grenzfläche erkennbar. Zum Vergleich wurde eine  $S(E)$ -Messung (pink) durchgeführt. In dieser ist die CdS-Schicht für kleine Positronenenergien anhand der Erhöhung des  $S$ -Parameters erkennbar. Es ist wiederum ersichtlich, dass die maximale Eindringtiefe der Positronen auch ohne ZnO-Deckschicht bei dieser Messung im Vergleich zur Gesamtdicke der Probe sehr klein ist. Zur Analyse eines tiefenabhängigen Defektprofils ist diese Methode folglich abermals ungeeignet.

Bei der Betrachtung des Sputter-Experimentes fällt auf, dass alle 5 Messungen im Rahmen der statistischen Schwankungen einen nahezu konstanten Verlauf des  $S$ -Parameters aufweisen. Somit deutet kein Ergebnis dieser tiefenabhängigen Untersuchungen auf ein inhomogenes Defektprofil innerhalb der Absorberschicht hin. Die Messung der Probe mit einem Verhältnis  $\text{Se/Me}=8$  zeigt eine leichte Erhöhung im  $S$ -Parameter nahe der Oberfläche verglichen mit den restlichen Proben. Diese Änderung liegt jedoch nur im Bereich von maximal 1% und somit insignifikant. Eine signifikante Änderung der Defektkonzentration sowohl innerhalb jeder einzelnen Probe als auch beim Vergleich der gesamten Probenserie konnte somit nicht festgestellt werden. In Kombination mit den rapiden Änderungen des  $S$ -Parameters an den Grenzflächen deuten diese Ergebnisse auf eine kurze Diffusionslänge und somit auf beträchtlich hohe Konzentrationen an Positroneneinfangzentren (Defekten) innerhalb der CIGSe-Schicht hin. Dies lässt den Schluss zu, dass die Bestimmung eines Defektprofils innerhalb der Probe, durch die Überschreitung der Defektkonzentration über den Sättigungswert für Positronen, nicht möglich ist. Eine Bestätigung dieser Resultate liefert die Veröffentlichung von Elsharkawy et al. aus dem Jahr 2016 [75]. Die hierbei durchgeführten Untersuchungen von Defekten in CIGSe mittels Positronen ergaben ebenfalls Konzentrationen von leerstellenartigen Defekten größer als den Sättigungswert für Positronen von  $c \approx 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

### 4.2.3 Untersuchung einer Silizium Probe mit definierter Defektverteilung

Bei der Messreihe an den CIGSe-Solarzellen, welche im vorherigen Abschnitt 4.2.2 gezeigt und diskutiert wurde, konnten keine Unterschiede in der Defektkonzentration innerhalb der Absorberschicht der Solarzelle detektiert werden. Mit dem im Folgenden gezeigten Experiment an einer Siliziumprobe wird abschließend demonstriert, dass es mit der simultanen in-situ Sputter-Technik dennoch möglich ist, tiefenabhängige Defektprofile innerhalb einer Probe sichtbar zu machen. Hierfür wurde mit Unterstützung des Ionenstrahlzentrums im Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf eine Probenserie angefertigt. Für diese

Untersuchungen wurde n-dotiertes Silizium mit  $\text{He}^+$ -Ionen definierter Energien bestrahlt. Die Beschleunigungsspannungen wurden so gewählt, dass zwei Defektverteilungen mit Maxima in zwei definierten Tiefen innerhalb der Probe erzeugt wurden. Die Ermittlung der für die gewünschten Tiefen der leerstellenartigen Defekte innerhalb der Probe notwendigen Beschleunigungsspannungen erfolgte mittels Simulationen unter Verwendung von SRIM (siehe Abschnitt 2.5). Ein Beispiel einer solchen tiefenaufgelösten Defektgenerationsrate, welche von SRIM berechnet wird, ist in Abbildung 4.7 zu sehen. Um die Grenzen der Empfindlichkeit der PAS und die Differenzen zwischen Simulation und Experiment aufzuzeigen, wurde bei der Probenpräparation zudem die Ionendosis variiert, wodurch sich unterschiedliche Defektkonzentrationen innerhalb der Proben realisieren ließen.

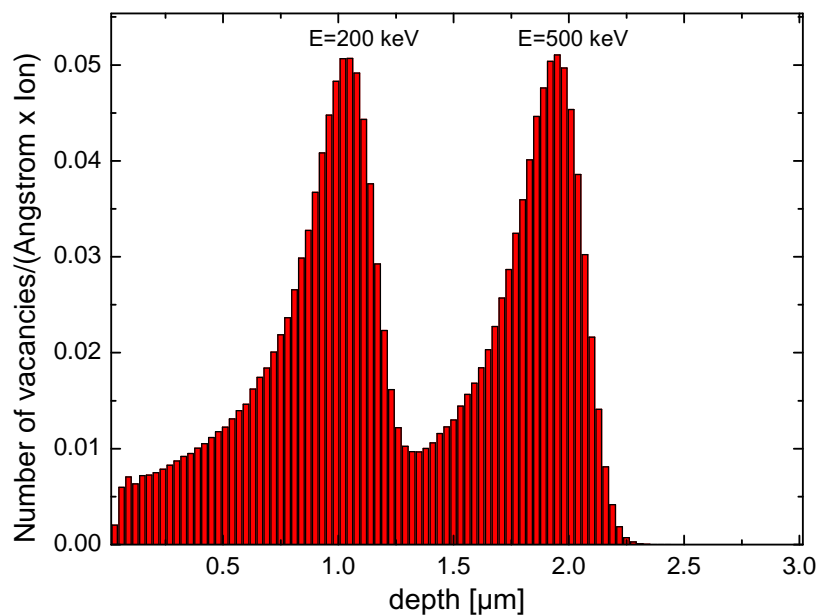


Abbildung 4.7: Defektgenerationsrate berechnet mit SRIM für die  $\text{He}^+$ -Implantation in Silizium. Die gewünschten leerstellenartigen Defekte mit ihren maximalen Dichten bei einer Probtiefe von  $d = 1 \mu\text{m}$  bzw.  $d = 2 \mu\text{m}$  können mit Ionenimplantationsenergien von  $E_{\text{He}^+} = 200 \text{ keV}$  bzw.  $E_{\text{He}^+} = 500 \text{ keV}$  erzeugt werden.

Mit den in Abbildung 4.7 gezeigten Simulationsergebnissen ergibt sich, dass mit Ionenimplantationsenergien von  $E_{\text{He}^+} = 200 \text{ keV}$  bzw.  $E_{\text{He}^+} = 500 \text{ keV}$  die gewünschte Verteilung der Defektdichte mit ihren Maxima bei  $d = 1 \mu\text{m}$  bzw.  $d = 2 \mu\text{m}$  erzeugt werden kann. Diese Tiefen werden im Folgenden kurz als Defekttiefen oder Defektpositionen bezeichnet. Außerdem ist erkennbar, dass zwischen beiden Maxima der Defektdichte ein deutliches Minimum erzeugt wird. Somit ist bei einer entsprechend guten Tiefenauflösung eine klare räumliche Trennung der beiden Defekte zu erwarten. Des Weiteren ist zu sehen, dass beide Maxima nahezu die gleiche Höhe aufweisen. Da Abb. 4.7 die erzeugten Defektdichten pro Ion zeigt, ergibt sich daraus, dass unter Verwendung der gleichen Ionendosis bei beiden Ionenimplantationsenergien auch die Defektdichte in den beiden Maxima gleich ist. Eine Übersicht der verwendeten Herstellungsparameter mit der Zuordnung der Probenamen

ist in Tabelle 4.3 aufgelistet. Bei der Probenpräparation wurden die Ionen bei Raumtemperatur unter einem Winkel von  $7^\circ$  auf die Proben beschleunigt; mit diesem Winkel lassen sich Kanalisierungseffekte reduzieren.

Tabelle 4.3: Übersicht der vom HZDR verwendeten Implantationsparameter zur Präparation der Defekt-Probenserie.

Probenname	$E_{He+1}$ in keV	$\Phi_1$ in $\text{cm}^{-2}$	$E_{He+2}$ in keV	$\Phi_2$ in $\text{cm}^{-2}$	Winkel in $^\circ$
Si10	500	$1,00 \cdot 10^{10}$	200	$8,50 \cdot 10^{09}$	7,0
Si11	500	$1,00 \cdot 10^{11}$	200	$8,50 \cdot 10^{10}$	7,0
Si12	500	$1,00 \cdot 10^{12}$	200	$8,50 \cdot 10^{11}$	7,0
Si13	500	$1,00 \cdot 10^{13}$	200	$8,50 \cdot 10^{12}$	7,0
Si14	500	$1,00 \cdot 10^{14}$	200	$8,50 \cdot 10^{13}$	7,0
Si15	500	$1,00 \cdot 10^{15}$	200	$8,50 \cdot 10^{14}$	7,0
Si16	500	$1,00 \cdot 10^{16}$	200	$8,50 \cdot 10^{15}$	7,0

Die mit den systematisch variierten Ionendosen  $\Phi$  präparierte Probenserie wurde anschließend mittels energieabhängiger DBS am Messaufbau SPONSOR des HZDR untersucht. Hierfür wurden Positronenenergien zwischen  $E_{e^+} = 0,03$  keV und  $E_{e^+} = 36$  keV und eine Temperatur von  $T = 300$  K verwendet. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Form von  $S(E)$ - und  $W(E)$ -Messkurven in Abbildung 4.8 dargestellt. Die zwei braunen Pfeile im Diagramm markieren die mittlere Positroneneindringtiefe an der theoretischen Defektposition von  $1 \mu\text{m}$  bzw.  $2 \mu\text{m}$ . Für die folgende Diskussion der Ergebnisse ist die Betrachtung des  $S$ -Parameters ausreichend. Die Energieabhängigkeit des  $W$ -Parameters wurde nur der Vollständigkeit halber gezeigt.

Es ist zu erkennen, dass bei allen  $S(E)$ -Messungen der  $S$ -Parameter für kleine Positronenenergien den niedrigsten Wert annimmt, was ein Hinweis auf Annihilationsereignisse an der Probenoberfläche ist. Ein Vergleich der Referenzmessung mit den Ergebnissen der Proben Si10, Si11, Si12 zeigt einen nahezu identischen Verlauf der vier Messkurven. Der Bulk-Wert ( $S = 0,492$ ) der defektfreien Referenzprobe wird ab einer Energie von  $E_{e^+} \approx 10$  keV erreicht.  $S$ -Parameter, die den Bulk-Wert der Referenzprobe überschreiten, werden mit steigender Ionendosis zuallererst bei der Messung der Probe Si12 gefunden. Die Erhöhung liegt dabei in einem Energiebereich, welcher der erwarteten Defekttiefe entspricht. Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass mit einer Ionendosis von  $\Phi_1 = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  leerstellenartige Defekte erzeugt werden, deren Konzentration über dem unteren Limit für den Nachweis mit Positronen ( $c \approx 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  [72]) liegt. Mit zunehmender Ionendosis (Si13 bis Si16) übersteigt der  $S$ -Parameters die Referenzmessung auch für kleine Energien, bildet jedoch bei Energien um 10 keV ein Maximum mit einem Plateau aus, welches sich mit Erhöhung der Ionendosis zu kleineren Positronenenergien verschiebt und dessen Breite zunimmt. Diese Ausbildung eines Maximums im Verlauf des  $S$ -Parameters ist ein Anzeichen für die Existenz von Defekten. Für hinreichend große Positronenenergien nähert sich der  $S$ -Parameter jeder Probe dem Bulk-Wert der Referenzprobe an.

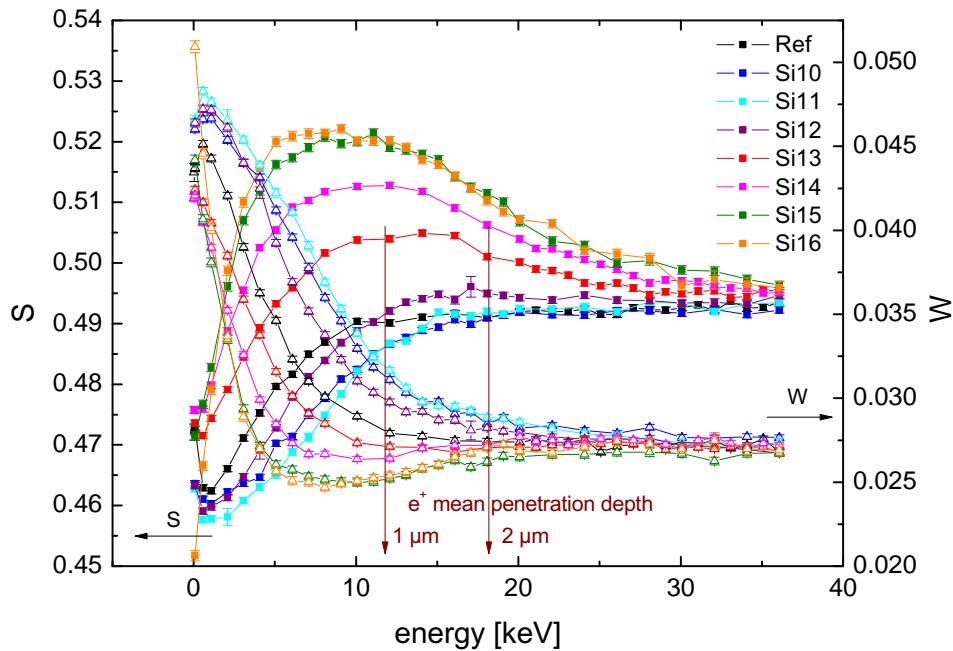


Abbildung 4.8: Energieabhängige DB-Messung an Siliziumproben mit definierter Defektverteilung. Die Positronenenergie wurde zwischen  $E_{e^+} = 0,03$  keV und  $E_{e^+} = 36$  keV variiert. Farblich dargestellt sind die unterschiedlichen Ionendosen der Implantation, welche mit der defektfreien Referenzprobe (schwarz) verglichen werden. Durch zwei braune Pfeile wird die mittlere Positroneneindringtiefe an der theoretischen Defektposition von  $1\ \mu\text{m}$  bzw.  $2\ \mu\text{m}$  markiert. Die Graphen mit den viereckigen Symbolen sind der linken Skala ( $S$ ) und die offenen Dreiecke der rechten Skala ( $W$ ) zuzuordnen.

renzprobe an, was das Erreichen der defektfreien Probtiefe signalisiert. Der Messverlauf der vier Proben Si13 bis Si16 in Relation zu dem der Referenzprobe zeigt die Erhöhung der Defektkonzentration, die bis zu einer Positronenenergie von  $E_{e^+} = 30$  keV, welche einer mittleren Eindringtiefe von ca.  $4\ \mu\text{m}$  entspricht, noch nicht auf das Referenzniveau abgesunken ist. Anhand der Simulation wird jedoch eine Defekttiefe von ca.  $2\ \mu\text{m}$  erwartet. Der Grund für diesen Unterschied ist wiederum die Breite des Implantationsprofils, welche mit zunehmender Positronenenergie ungefähr dem zweifachen der mittleren Eindringtiefe entspricht (siehe Abb. 2.3). Weiterhin fällt am Verlauf der Messung auf, dass die Erhöhung des  $S$ -Parameters über die Referenzwerte lediglich auf die Existenz von Defekten hindeutet, jedoch nicht auf ein etwaiges Defektprofil mit zwei Maximalwerten in der Defektkonzentration. Vergleicht man die Ergebnisse von Si16 und Si15, fällt zusätzlich auf, dass die Höhe des Maximums bei Si16 im Vergleich zu Si15 zwar nicht ansteigt, dessen Breite jedoch zunimmt. Dies lässt den Schluss zu, dass bei der Probe Si16 die Sättigungsdefektdichte für Positronen von ca.  $10^{18}\ \text{cm}^{-3}$  erreicht wurde.

Diese experimentell ermittelten Werte für die mittels Ionenimplantation erzeugten Leerstellenkonzentrationen weichen jedoch stark von den theoretisch ermittelten Konzentrationen, wie sie in Abb. 4.7 gezeigt werden, ab. Eine Übersicht der erwarteten Leerstellenkonzentration in Abhängigkeit von der verwendeten Ionendosis ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Zur Ermittlung der Leerstellenkonzentration wurde der Maximalwert der in

Abbildung 4.7 simulierten Defektgenerationsrate mit der jeweils verwendeten Ionendosis und dem Faktor  $10^8$  multipliziert.

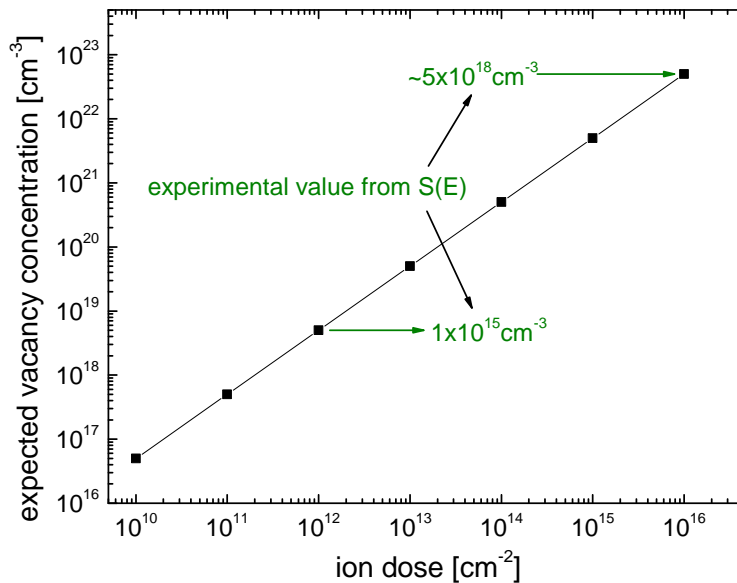


Abbildung 4.9: Theoretische Leerstellenkonzentrationen in Abhängigkeit von der verwendeten Ionendosis. Zum Vergleich sind die experimentell bestimmten Leerstellenkonzentrationen, die sich aus dem Vergleich der Sensitivität der PAS mit den experimentellen Werten für die Sättigungsdefektkonzentrationen ergeben, grün markiert.

Anhand dieser Abbildung wird der signifikante Unterschied zwischen den simulierten und den experimentell bestimmten Defektkonzentrationen sehr gut deutlich. Für die aus Abb. 4.8 als unteres Limit definierte Ionendosis von  $\Phi_1 = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  ergibt sich eine erwartete Leerstellenkonzentration von  $c = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , während der experimentelle Wert bei  $c = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  liegt. Dies entspricht einer Differenz zwischen beiden Konzentrationen von vier Größenordnungen. Dabei liegt die Hauptursache der Diskrepanz zwischen theoretischen und experimentellen Ergebnissen in dem vereinfachten Modell zur Simulation von Defekten, welches in Abschnitt 2.5 erläutert wurde.

Die Probenserie sollte abschließend mittels simultanen Oberflächenabtrags analysiert werden. Die hierfür verwendeten Sputter-Parameter sind in Tab. 4.4 aufgelistet.

Tabelle 4.4: Sputter-Parameter und die daraus resultierende Sputter-Rate für die Silizium-Probenserie.

Material	$M$ in $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	$\rho$ in $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$Y$ in $\frac{\text{Atom}}{\text{Ion}}$	$U_{Ar^+}$ in V	$j_{Ar^+}$ in $\frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$	$\dot{z}$ in $\frac{\text{nm}}{\text{h}}$
Silizium	28,1	2336	1,3	920	$\approx 3,5$	$\approx 20,0$

Bei der Durchführung des Experimentes stellte sich jedoch heraus, dass die Diffusionslänge für Positronen in defektfreiem Silizium ( $L_+ \approx 240 \text{ nm}$ ) bei der Messung mit einer konstanten Positronenenergie von  $E_{e^+} = 5 \text{ keV}$  von Nachteil ist. In Abbildung 2.16 wurde gezeigt, dass durch den Beschuss von Silizium mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen zum Zweck des Oberflächenabtrags Leerstellen bis zu einer maximalen Tiefe von 5 nm generiert werden. Des Weiteren haben die früheren Untersuchungen (vgl. Abb. 2.17) gezeigt, dass solch ein Ionenbeschuss eine



Erhöhung des  $S$ -Parameters für Positronenenergien von  $E_{e^+} < 10$  keV zur Folge haben kann. Dieser Effekt führt dazu, dass aufgrund der großen Diffusionslänge ein Großteil der implantierten Positronen in Richtung Oberfläche diffundiert und in der dortigen Defektschicht bis zur Annihilation eingefangen wird. Der daraus resultierende Anstieg im  $S$ -Parameter ist von der Erhöhung durch die implantationsinduzierten Defekte bei diesen Siliziumproben nicht zu unterscheiden und führt zu einem konstanten Verlauf mit Beginn des Sputter-Experimentes, wodurch kein tiefenabhängiges Defektprofil gemessen werden konnte. Somit lässt sich schlussfolgern, dass eine Bestimmung des  $S$ -Parameters bei gleichzeitigem schrittweisen Oberflächenabtrag an dieser Probenserie nicht möglich ist. Es ist jedoch zu erwarten, dass dieser Effekt probenspezifisch auftritt.

Der Lösungsansatz für das zuvor beschriebene Problem ist eine schrittweise Unterbrechung des Sputter-Vorgangs. Zwischen den einzelnen Sputter-Schritten wurde die Probenkammer belüftet, sodass sich an der Probenoberfläche eine nur wenige Nanometer dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht bilden konnte. Um den Effekt dieser Oxid-Schicht zu verdeutlichen, wurde eine Testmessung an einer Referenzprobe für Positronenenergien von  $E_{e^+} = 0,03$  keV bis  $E_{e^+} = 5$  keV durchgeführt (Abbildung 4.10).

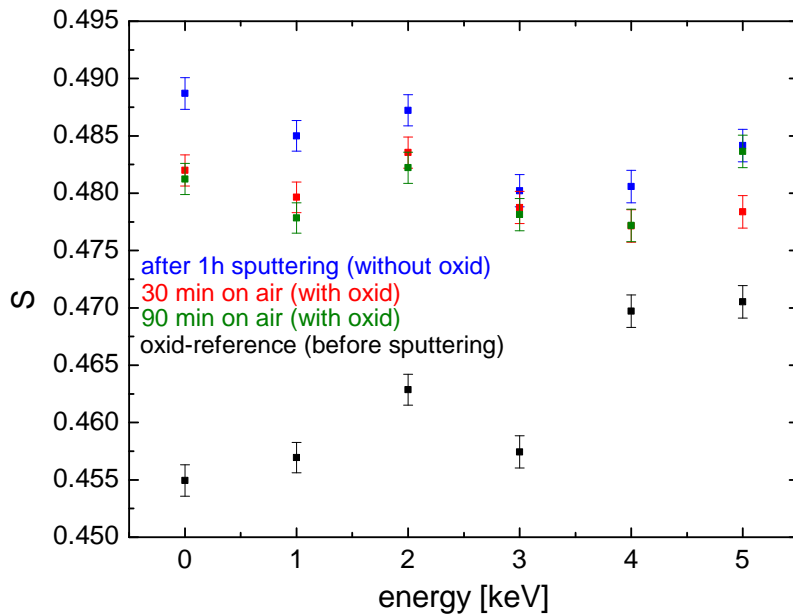


Abbildung 4.10: Ergebnisse des Sputter-Tests mit anschließender Probenbelüftung. Die Messungen wurden mit Positronenenergien von  $E_{e^+} = 0,03$  keV bis  $E_{e^+} = 5$  keV durchgeführt. Dargestellt sind die Ergebnisse der Referenzmessung ohne Oberflächenabtrag (schwarz), die Messung nach 1h Ionenbeschuss (blau) und die Messungen nach Belüftung der Probenkammer für 30 min (grün) bzw. 90 min (rot).

Das Ergebnis dieser Messung zeigt einen Anstieg des  $S$ -Parameters beim Vergleich der Referenzmessung vor dem Sputter-Schritt (schwarz) und nach einer Stunde Oberflächenabtrag (blau). Die Differenz der beiden Messungen für eine Positronenenergie von  $E_{e^+} = 5$  keV beträgt dabei ca. 3 %. Des Weiteren ist bei der Betrachtung der roten und grünen

Messkurve der Effekt des Oxidationsschrittes zu erkennen. Die Erzeugung der  $\text{SiO}_2$ -Schicht führt zu einer Verringerung des  $S$ -Parameters verglichen mit der Sputter-Messung (blau). Daraus lässt sich schließen, dass durch die  $\text{SiO}_2$ -Schicht der Einfang der Positronen in die durch das Sputtern oberflächlich generierten Defekte reduziert ist. Somit ist zu erwarten, dass es durch die Erweiterung des Sputter-Experimentes um die wiederholte Oberflächenoxidation doch möglich ist, Defektprofile innerhalb der Siliziumprobe messbar zu machen. Diese Modifikation des Experimentes führt dazu, dass die Untersuchung der Silizium-Probenserie nicht in-situ durchgeführt werden konnte. Insbesondere verlängert sich die Messzeit aufgrund der Unterbrechung zur einstündigen Oxidation und der anschließenden DB-Untersuchung erheblich, weshalb dieses Experiment nur an den Proben Si12 und Si15 durchgeführt wurde. Mit der Messung von Si12 sollte untersucht werden, ob mittels Oberflächenabtrags Defekte für eine kleinere Ionendosis von  $\Phi_1=1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  sichtbar gemacht werden können. Anhand von Abb. 4.8 wurde diese Dosis als unterer Schwellwert des PAS-Sensitivitätsbereichs identifiziert. Da mit der Ionendosis der Probe Si16 bereits der Sättigungswert für die Positronensensitivität überschritten wurde, erfolgte die Durchführung des modifizierten Sputter-Experimentes an der Probe Si15. Abbildung 4.11 zeigt den tiefenabhängigen Verlauf der  $S$ -Parameter beider Proben, welche auf den Bulk-Wert der defektfreien n-dotierten Si-Referenzprobe normiert wurden.

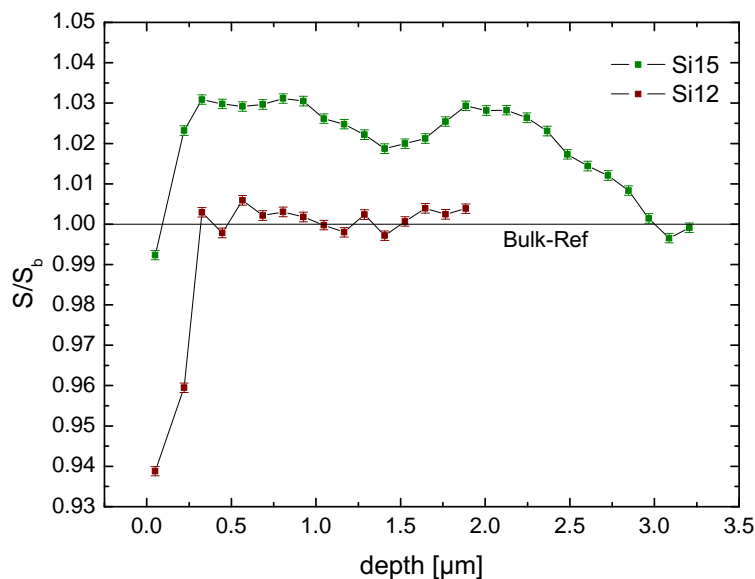


Abbildung 4.11: Ergebnisse des modifizierten Sputter-Experimentes an den Proben Si12 und Si15. Die  $S$ -Parameter wurden auf den Bulk-Wert der Referenzmessung normiert. Aus dem Verlauf der Messwerte der Si15-Probe wird das erwartete Defektprofil deutlich.

Es ist zu sehen, dass die  $S$ -Parameter für oberflächennahe Annihilationsereignisse ähnlich zu Abb. 4.8 verlaufen. Die Untersuchung der Oberfläche erfolgte bei beiden Proben durch jeweils eine Messung mit einer Positronenenergie von  $E_{e^+} = 2 \text{ keV}$  und  $E_{e^+} = 5 \text{ keV}$  vor dem Beginn des Oberflächenabtrages. Für die jeweilige Energie wurde mittels Gl. 2.2.2

eine mittlere Implantationstiefe der Positronen von  $\bar{z} = 50$  nm bzw.  $\bar{z} = 220$  nm berechnet. Weiterhin ist in Abb. 4.11 erkennbar, dass bei Si12 keine Defekte detektiert werden konnten, da nach der Bestimmung des Oberflächenwertes ein nahezu konstanter Wert von  $S = 1,00$  gemessen wurde. Aufgrund dieser Konstanz im  $S$ -Parameter wurde die Analyse von Si12 nach Erreichen einer Probentiefe von  $2,0$   $\mu\text{m}$  beendet, da ab dieser Tiefe ohnehin keine Defekte mehr erwartet werden konnten. Diese Messung bestätigt die Vermutung, dass die Defektdichte innerhalb dieser Probe unterhalb des PAS-Sensitivitätsbereichs liegt. Völlig anders verhält sich die Messkurve für Si15. Zum einen liegt der oberflächennahe Wert ca. 5 % über dem der Si12-Probe, zum anderen steigt der  $S$ -Parameter mit Beginn des Oberflächenabtrages auf einen Wert von  $S = 1,03$  an; dies entspricht einer Erhöhung des  $S$ -Parameters, welche auf die Existenz von Doppelleerstellen hindeutet [40]. Dieses tiefenabhängige Verhalten bis zu einer Tiefe von ca.  $1$   $\mu\text{m}$  wurde auch schon in Abb. 4.8 für Positronenenergien von  $E_{e^+} < 10$  keV beobachtet jedoch unterscheidet sich der weitere Verlauf mit zunehmender Probentiefe erheblich. Ab einer Tiefe von  $d \approx 1,0$   $\mu\text{m}$  verringert sich der  $S$ -Parameter, was zu einem lokalen Minimum von  $S = 1,02$  bei  $d \approx 1,4$   $\mu\text{m}$  führt. Mit fortlaufendem Oberflächenabtrag steigt der Wert erneut auf  $S = 1,03$  bei einer Tiefe von  $d \approx 1,9$   $\mu\text{m}$  und verläuft bis zu einer Tiefe von  $d \approx 2,2$   $\mu\text{m}$  nahezu konstant. Die anschließende Abnahme des  $S$ -Parameters auf den Bulk-Wert bis zu einer Probentiefe von  $d = 3,0$   $\mu\text{m}$  deutet auf die vollständige Entfernung der implantierten Defekte hin. Mit Erreichen des Bulk-Wertes wurde dieses Experiment beendet. Die beiden Maxima bei den Probentiefen  $d_1 \approx 1,0$   $\mu\text{m}$  und  $d_2 \approx 1,9$   $\mu\text{m}$  liegen in der Nähe der simulierten Defekttiefe von  $1,0$   $\mu\text{m}$  und  $2,0$   $\mu\text{m}$  der  $\text{He}^+$ -Implantation. Hinzu kommt, dass das lokale Minimum des  $S$ -Parameters bei  $d \approx 1,4$   $\mu\text{m}$  auch das Minimum der in Abb. 4.7 gezeigten simulierten Defektgenerationsrate bei  $d = 1,3$   $\mu\text{m}$  widerspiegelt. Die Messung beschreibt somit qualitativ sehr gut das zu erwartende tiefenabhängige Defektprofil innerhalb der Probe.

Um einen besseren Vergleich zwischen den Resultaten der Simulation, der konventionellen energieabhängigen DBS und dem Sputter-Experiment mit Oxidationsschritt ziehen zu können, werden die jeweiligen Ergebnisse der unterschiedlichen Messungen an der Probe Si15 in Abbildung 4.12 zusammen dargestellt. Hierbei wurden die Messwerte erneut auf den Bulk-Wert normiert. Anhand der simulierten Defektdichte wurde ein theoretischer Verlauf des  $S$ -Parameters in Abhängigkeit von der Probentiefe berechnet. Hierfür wird mit der spezifischen Einfangrate für Silizium von  $\nu_d \approx 2 \cdot 10^{-17}$   $\text{ns}^{-1}\text{cm}^3$  [76] der folgende Zusammenhang (Gl. 4.2.1) zwischen Defektkonzentration  $C_d$  und Einfangrate der Defekte  $\kappa_d$  genutzt.

$$\kappa_d = \nu_d C_d \quad (4.2.1)$$

Analog zu Gl. 2.2.5 und mit Gl. 4.2.1 lässt sich das Trapping-Modell unter Berücksichtigung des  $S$ -Parameters (statt der Lebensdauer) wie folgt beschreiben [3]:

$$\kappa_d = \nu_d C_d = \frac{1}{\tau_b} \left( \frac{S - S_b}{S_d - S} \right). \quad (4.2.2)$$

Durch Umstellen von Gleichung 4.2.2 nach  $S$  ergibt sich der in Gleichung 4.2.3 gegebene Ausdruck des  $S$ -Parameters in Abhängigkeit von der Defektkonzentration  $C_d$ .

$$S = \frac{C_d \nu_d \tau_b S_d + S_b}{1 + C_d \nu_d \tau_b} \quad (4.2.3)$$

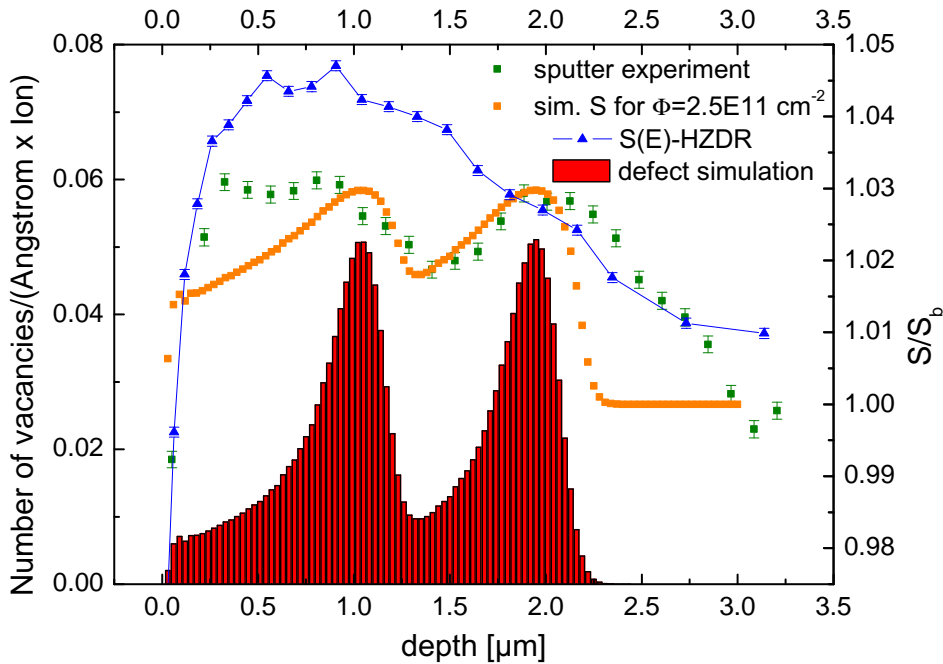


Abbildung 4.12: Vergleich von Simulation (rot), Sputter-Experiment (grün) und  $S(E)$ -Messung (blau) an der Probe Si15 mit implantiertem Defektprofil. Der Verlauf der mittels modifizierten Sputter-Experimentes bestimmten Ergebnisse spiegelt die berechnete Tiefenabhängigkeit des  $S$ -Parameters (orange) wider.

Der mittels Gl. 4.2.3, anhand der simulierten tiefenabhängigen Leerstellenkonzentration, berechnete Verlauf des  $S$ -Parameters (orange) wird durch die experimentell ermittelte Messkurve (grün) gut widerspiegelt. Hieraus wird deutlich, dass durch die Messung mittels Oberflächenabtrags das reale tiefenabhängige Defektprofil sichtbar gemacht werden kann. Sowohl die Lage der beiden Maxima, welche die Defekte repräsentieren, als auch die Lage des Minimums dazwischen stimmen mit den simulierten Positionen innerhalb der Probe überein. Zur Übereinstimmung der Absolutwerte beider Kurven wurde für die simulierte Messkurve eine Ionendosis von  $\Phi_1 = 2,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  anstelle der experimentell genutzten Dosis von  $\Phi_1 = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  angenommen. Dadurch ist zudem die Differenz der  $S$ -Parameter zwischen den beiden Maxima und dem lokalen Minimum (1 %) identisch, weshalb man schlussfolgern kann, dass die Defektkonzentrationen übereinstimmen. Der Vergleich der theoretischen Ionendosis mit der tatsächlich für die Präparation der Probe Si15 verwendeten Ionendosis verdeutlicht durch den Unterschied von 4 Größenordnungen

die für die Simulation angenommenen vereinfachten Modelle (Abschnitt 2.5.1). In Abbildung 4.12 wird dies außerdem am restlichen Verlauf der Sputter-Ergebnisse deutlich. Im Vergleich zur Simulation verläuft der grüne Graph mit Beginn des Oberflächenabtrages wesentlich steiler, wodurch der Wert von  $S = 1,03$  schon bei geringen Tiefen erreicht wird. Ein Grund hierfür ist die zuvor beschriebene Problematik mit der Diffusionslänge der Positronen in defektfreiem Silizium, weshalb die gleichzeitige Messung während der Oberflächenreduktion nicht zweckdienlich ist. Zusätzlich wird bei der Simulation die Reduzierung der Probenoberfläche nicht berücksichtigt. Bei der Betrachtung der beiden Graphen ab einer Probentiefe von  $d \approx 1,9 \mu\text{m}$  ist auffällig, dass der berechnete  $S$ -Parameter, aufgrund der schnellen Verringerung der Defektkonzentration, bis  $d \approx 2,3 \mu\text{m}$  auf das Bulk-Niveau abfällt, während die experimentelle Kurve das Bulk-Niveau erst bei  $d \approx 3,0 \mu\text{m}$  erreicht. Eine Erklärung für diesen Unterschied liegt in der Vernachlässigung von sekundären Effekten wie Defektdiffusion und Kanalisierungseffekten bei der Simulation (Abschnitt 2.5.1). So zeigt sich beispielsweise der Einfluss von Kanalisierungseffekten auf die Defektverteilung in Abbildung 2.18, was die Existenz von Defekten in einer größeren Probentiefe verglichen mit der SRIM-Simulation erklären könnte. Einen weiteren Grund liefert die vergleichsweise schlechte Auflösung des verwendeten Ge-Detektors von 1,5 keV. Eine bessere Detektorauflösung würde bei gleichen Messparametern einen steileren Abfall am Ende der Kurve zur Folge haben, da die Änderung der Leerstellenkonzentration einen stärkeren Einfluss auf den  $S$ -Parameter hätte.

Abschließend werden die beiden verwendeten Messmethoden anhand der Ergebnisse der Si15-Probe verglichen. Die energieabhängige DB-Messung zeigt für die gemessene Probendicke nach dem rapiden Anstieg im  $S$ -Parameter nahe der Oberfläche ein breites Maximum ( $S = 1,05$ ) bis zu einer Tiefe von  $d \approx 1,5 \mu\text{m}$ . Die anschließende stetige Verringerung führt mit zunehmender Probentiefe zum Erreichen des Bulk-Wertes. Anhand dieses Ergebnisses ist auf eine Erhöhung der Defektkonzentration innerhalb des untersuchten Volumens zu schließen, jedoch lassen sich so keine Defektprofile nachweisen. Im Gegensatz dazu stellt das Sputter-Experiment mit Oxidationsschritt das mittels  $\text{He}^+$ -Implantation erzeugte Defektprofil sehr gut dar. Dies entspricht einer signifikanten Verbesserung der Tiefenaufklärung für die Positronenannihilationsspektroskopie, da Änderungen der Defektstruktur in einer Probentiefe von  $d > 1 \mu\text{m}$ , im Gegensatz zur energieabhängigen DBS, klar messbar sind. Aus den anfänglich genannten Gründen war dieses Ergebnis nicht mittels simultanen Sputter-Experimentes reproduzierbar. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die simultane Anwendung der PAS und der Sputter-Technik möglich ist. Allerdings müssen hierfür folgende Bedingung erfüllt werden: ein zu untersuchendes Defektprofil muss eine größere Änderung des  $S$ -Parameters verglichen mit der Referenzmessung bewirken, als die beim Oberflächenabtrag generierte oberflächliche Defektschicht. Des Weiteren sollte in Materialien mit einer kurzen Positronendiffusionslänge verglichen mit deren mittlerer Eindringtiefe der Einfluss der Oberfläche vernachlässigbar sein.

#### 4.2.4 Zusammenfassung der in-situ Sputter-Experimente

In Abschnitt 4.2 konnte gezeigt werden, dass eine verbesserte Tiefenauflösung der Positronenannihilationsspektroskopie durch simultanen Abtrag der Probenoberfläche erzielt werden kann. So wurden erstmals, unter Verwendung von monoenergetischen Positronen, mit diesem simultan ablaufendem Experiment die einzelnen Schichten eines 400 nm dicken Schichtsystem aus Gold und Chrom deutlich sichtbar gemacht (Abschnitt 4.2.1). Die Tiefenauflösung lag damit unter 100 nm und ist durch die notwendige Messzeit des Doppler-Spektrums von einer Stunde, aufgrund der Aktivität der Positronenquelle, begrenzt.

Des Weiteren wurde diese Methode zur Untersuchung von CIGSe-Dünnschichtsolarzellen angewandt (Abschnitt 4.2.2). Dabei sollte die Abhängigkeit der Defektkonzentration innerhalb des Absorbermaterials bei Variation des Selen-Gehaltes mittels PAS untersucht werden. Die Ergebnisse dieses Experimentes zeigten jedoch keine Änderungen der Defektkonzentration sowohl innerhalb des Absorbers, als auch beim Vergleich der Proben mit unterschiedliche Selen-Gehalt, was eine Defektkonzentration innerhalb der Probe, welche größer ist als der Sättigungswert des PAS-Sensitivitätsbereichs, als Grund haben kann. Abschließend wurde eine Probenserie aus Silizium untersucht, welche definierte Defekte enthielt (Abschnitt 4.2.3). Mithilfe des simultanen Oberflächenabtrags sollte ein Defektprofil bestehend aus zwei räumlich getrennten Defektverteilungen mittels PAS sichtbar gemacht werden. Jedoch war dies aufgrund der Positronendifusionsweglänge in der Si-Probe und dem damit verbunden Einfluss der erzeugten Defektschicht an der Probenoberfläche nicht möglich. Dennoch konnte unter Verwendung des schrittweisen Oberflächenabtrages mit einem zusätzlichen Oxidationsschritt der Probenoberfläche das erwartete Defektprofil gemessen und die somit bereits zuvor gezeigte verbesserte Tiefenauflösung bestätigt werden. Des Weiteren wurde mithilfe der Variation der zur Defektgeneration in den Siliziumproben verwendeten Ionendosen  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  gezeigt, dass die experimentell ermittelten Defektkonzentrationen in Abhängigkeit der Ionendosis nicht mit den Ergebnissen aus den Simulationen übereinstimmen. Die simulierten Defektkonzentrationen waren dabei um einen Faktor 10000 größer.

### 4.3 PAS bei simultaner Ionenimplantation

Bei den Messungen, die in Kapitel 4.2 gezeigt wurden, wurde die Ionenquelle zur PAS mit simultanem in-situ Sputtern benutzt. Analog dazu wurden weiterführende Experimente durchgeführt, bei denen die Ionenquelle nicht zum Oberflächenabtrag, sondern zur Ionenimplantation genutzt wurde. Dies diente dem Ziel, die dabei generierten Defekte gleichzeitig mittels PAS zu untersuchen. Die Idee der Untersuchung von Defekten, welche durch implantierte Ionen generiert wurden, mittels Positronen entwickelte sich schon zu Beginn

des letzten Jahrzehnts. In der Veröffentlichung von Iwai et al. [77] aus dem Jahr 2004 wird von in-situ Doppler-Verbreiterungs-Experimenten mit Ionenbestrahlung berichtet. Hierfür wurde zur Erzeugung der unterschiedlichen Ionen ein Ionen-Implanter und als Positronenquelle  $^{22}\text{Na}$  verwendet. Es erfolgte die Untersuchung von Leerstellen in Eisen, welche durch die Ionenimplantation induziert wurden, in Abhängigkeit der Ionen-Fluenz, der Ionenenergie und des Ionentyps. Des Weiteren wurden in einer aktuelleren Veröffentlichung aus dem Jahr 2013 von Kinomura et al. [78] Positronen-Lebensdauer-Experimente und Ionenbestrahlung gleichzeitig durchgeführt. Dabei wurden während der Messung der Positronenlebensdauer in einer Eisenprobe  $\text{Ar}^+$ -Ionen mit einer Energie von 150 keV auf diese Probe beschleunigt. In den vorgestellten Experimenten wurden die Positronen unter Verwendung eines Linearbeschleunigers und die Ionen durch einen Ionenbeschleuniger erzeugt. Beide Messmethoden benötigen folglich Großgeräte, deren Verfügbarkeit oft stark limitiert ist. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist daher die Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der Defekterzeugung durch Ionenimplantation ohne die Verwendung von Großgeräten zur Erzeugung von Ionen. Die Analyse der Defektstruktur nach Beendigung der Ionenimplantation ist dabei von großem Interesse.

Unter Verwendung einer  $^{22}\text{Na}$ -Quelle und dem zuvor beschriebenen Aufbau zur Ionenimplantation wurden Experimente zur PAS mit simultaner in-situ Ionenimplantation an Aluminium und Silizium durchgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden in den Abschnitten 4.3.1 und 4.3.2 gezeigt werden. Hierzu wurde die installierte Erweiterung zur Ionenbestrahlung inklusive der Steuerelektronik mit einer hochspannungssicheren Hülle vom restlichen System abgeschirmt. Des Weiteren wurden für diese Experimente  $\text{He}^+$ -Ionen zur Implantation verwendet, da diese entsprechend der Betrachtung zu Gleichung 2.4.5 bei gleichen Ionenenergien eine größere Implantationstiefe im Vergleich zu  $\text{Ar}^+$ -Ionen aufweisen.

### 4.3.1 Ionenimplantation in Aluminium

Die ersten Untersuchungen mit dem erweiterten Aufbau zur simultanen Implantation von Ionen mit einer Ionenenergie bis 30 keV wurden an reinem Aluminium durchgeführt. Mittels SRIM-Simulation wurde zunächst die zu erwartende Defektverteilung für eine  $\text{He}^+$ -Implantation mit einer Energie von  $E_{\text{He}^+} = 30$  keV in Aluminium berechnet, um über die Eindringtiefe diejenige Positronenenergie zu bestimmen, für die größtmögliche Änderungen im  $S$ -Parameter zu erwarten sind. Das berechnete tiefenabhängige Defektprofil ist in Abbildung 4.13 dargestellt.

Es ist zu sehen, dass das Maximum der Defektverteilung bei einer Probentiefe von  $d \approx 150$  nm zu erwarten ist. Weiterhin wurde die bei den simultan ablaufenden Doppler-Experimenten angestrebten Positronenenergie von  $E_{e^+} = 5$  keV entsprechende Implantationstiefe mit Gleichung 2.2.2 berechnet und eingezeichnet. Durch die annähernde Übereinstimmung der Implantationstiefe mit der Position maximaler Defektkonzentration soll-

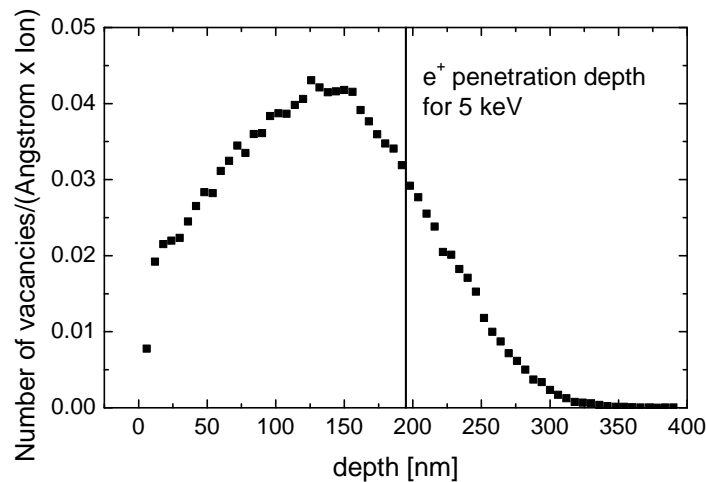


Abbildung 4.13: Verteilung der Defektgenerationsrate in Aluminium, welche durch  $\text{He}^+$ -Implantation mit einer Ionenenergie von 30 keV generiert wurde. Die Implantationstiefe für eine Positronenenergie von 5 keV liegt in der Nähe des Maximums der erzeugten Defektverteilung.

te ein größtmöglicher Effekt der implantierten Ionen auf die Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie zu erwarten sein.

Vor dem Start der Implantationsexperimente wurde mittels energieabhängiger DBS eine defektfreie Al-Probe als Referenz untersucht. Um gewährleisten zu können, dass die Referenzprobe auch wirklich defektfrei ist, wurde zu Beginn ein zweistündiger Ausheilschritt bei  $T = 590 \text{ }^\circ\text{C}$  mit anschließender Abkühlung über Nacht durchgeführt. Darauf folgte außerdem zur Oberflächenreinigung ein Ätzschritt von 1,5 h in 5 %iger NaOH-Lösung,

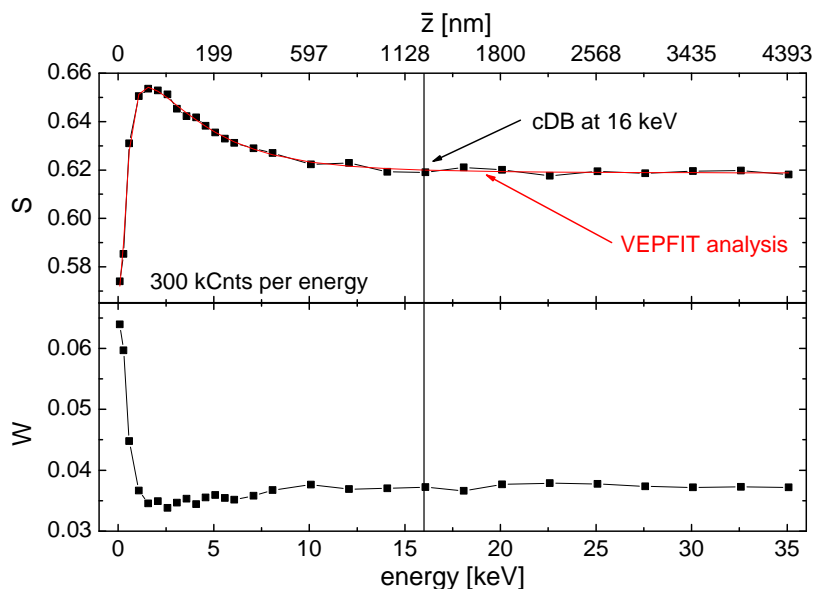


Abbildung 4.14: Energieabhängige DBS an defektfreiem Aluminium, welche als Referenzmessung für Positronenenergien zwischen  $E_{e^+} = 0,08 \text{ keV}$  und  $E_{e^+} = 35 \text{ keV}$  dient. Diese wurde mittels VEPFIT angepasst (rot). Zusätzlich wurde eine Koinzidenzmessung bei  $E_{e^+} = 16 \text{ keV}$  durchgeführt. Der Bulk-Wert für die defektfreie Probe beträgt  $S = 0,62$ . Weiterhin wurde mittels Gleichung 2.2.2 aus den Positronenenergien die jeweilige mittlere Eindringtiefe berechnet.



wodurch 30  $\mu\text{m}$  der Oberfläche entfernt wurden. Aufgrund von temporären Problemen am „Possy“ in Halle (siehe Kap. 5) erfolgte die  $S(E)$ -Messung an der defektfreien Aluminiumprobe an „SPONSOR“ im Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 4.14 für Positronenenergien zwischen  $E_{e^+} = 0,08$  keV und  $E_{e^+} = 35$  keV dargestellt. Die Erhöhung im  $S$ -Parameter für eine Positronenenergie zwischen  $E_{e^+} = 0,5$  keV und  $E_{e^+} = 10$  keV zeigt eindeutig die Existenz einer zusätzlichen Schicht nahe der Oberfläche. Da es sich um eine defektfreie Probe handelt und ebenfalls eine Änderung im  $W$ -Parameter im selben Energiebereich erkennbar ist und die Probe zusätzlich an Luft ausgeheilt und gelagert wurde, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei dieser Schicht um Aluminiumoxid ( $\text{AlO}_x$ ) handelt. Es wurde versucht, dies mittels REM-Untersuchungen zu bestätigen. Dazu wurde die Probe oberflächlich angeritzt und für eine Untersuchung des Querschnitts um  $15^\circ$  gekippt (siehe Abb. 4.15).

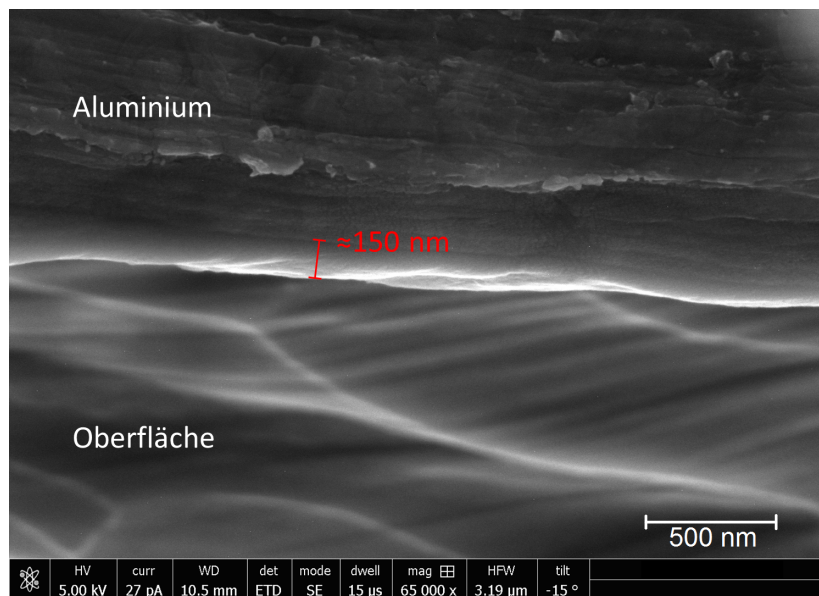


Abbildung 4.15: REM-Aufnahme des Querschnitts der Aluminiumprobe zur Untersuchung der Schichtstruktur. Es lässt sich eine ca. 150 nm dicke Schicht aus Aluminiumoxid auf der Oberfläche erahnen (rot gekennzeichnet).

Anhand dieser Aufnahme ist allerdings keine eindeutige Aussage über die Existenz einer Oxidschicht möglich. Unter Beachtung des Maßstabs deutet diese Aufnahme jedoch zumindest eine ca. 150 nm dicke Schicht an der Oberfläche der Aluminiumprobe an. Eine zusätzlich durchgeführte EDX-Analyse (Tab. 4.5) konnte schließlich die Existenz von Sauerstoff in der Oberflächenschicht nachweisen, was Aluminiumoxid als deren chemische Zusammensetzung bestätigt.

Tabelle 4.5: Ergebnisse der EDX-Analyse der Aluminium Referenzprobe.

Material	Atom %
Aluminium	11,6
Sauerstoff	86,9

Mit dem Wissen, dass die untersuchte Probe ein AlOx/Alu-Schichtsystem ist, konnte das Programm VEPFIT genutzt werden, um aus den in Abb. 4.14 gezeigten Daten die Positronendifusionslänge in Aluminium zu ermitteln. Dabei wurde ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-Schichtsystem mit variablen Schichtdicken angenommen. Als Ergebnis dieser Anpassung erhält man eine Positronendifusionslänge von  $L_+ = 150$  nm und eine AlOx-Schichtdicke von 30 nm. Diese Schichtdicke ist deutlich kleiner als die durch Elektronenmikroskopie bestimmte Dicke von 150 nm, entspricht jedoch genau der Tiefe des Maximums im  $S$ -Parameter in Abb. 4.14. Schließlich wurde noch an dieser Probe mittels PALS im Positronenlabor in Halle die Bulk-Lebensdauer bestimmt. Die Messungen ergaben eine Bulk-Lebensdauer von  $\tau_b = 161$  ps, was dem Literaturwert für defektfreies Aluminium von 165 ps [79] sehr nahe kommt. Anhand der beschriebenen Untersuchungen konnte somit gezeigt werden, dass die Referenzprobe defektfrei ist und eine oberflächliche Oxidschicht besitzt.

Im Anschluss an diese Analyse wurde mit dem Implantationsexperiment begonnen. Hierfür wurde die Probe auf eine Temperatur von  $T = 50$  K abgekühlt. Dies soll eine thermische Stabilität der erzeugten Defektstruktur bewirken, da die Defekte bei höheren Temperaturen von  $T > 200$  K ansonsten wieder ausheilen würden, wie Untersuchungen von Petters aus dem Jahr 1998 gezeigt haben [80]. Zu Beginn erfolgten sechs Messungen der Doppler-Verbreiterung, zunächst ohne gleichzeitige He<sup>+</sup>-Implantation, mit einer Messzeit von je einer Stunde und einer Positronenenergie von  $E_{e^+} = 5$  keV. Im Anschluss daran wurde mit der Ionenimplantation begonnen. Dazu wurden während der simultan laufenden DB-Messung He<sup>+</sup>-Ionen mit einer Energie von  $E_{He^+} = 30$  keV auf die Probe beschleunigt. Während dieses Experimentes betrug die auf die Probenoberfläche treffende Ionenstromdichte  $j_{He^+} \approx 2,0$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Die Messzeit der gleichzeitig ablaufenden PAS betrug dabei je eine Stunde pro Messpunkt. Nach Beendigung der sechsstündigen Implantation wurden abschließend weitere sechs Messungen zur Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der Defektstruktur durchgeführt. Abbildung 4.16 zeigt die Ergebnisse dieses Implantationsexperimentes (schwarz). Dabei sind die Messpunkte der DB-Messung mit gleichzeitiger Implantation rot dargestellt. Es ist zu beachten, dass ein Vergleich der Absolutwerte zwischen dieser Messung und der Messung aus Abbildung 4.14 nicht möglich ist, da jeweils unterschiedliche Messsysteme verwendet wurden und sowohl die Messparameter als auch die Detektorauflösung nicht übereinstimmen. Aus diesem Grund wurde zur Bestimmung des Bulk-Werts des  $S$ -Parameters die Referenzprobe mit einer Positronenenergie von  $E_{e^+} = 21$  keV erneut am „Possy“ in Halle untersucht und das Ergebnis ebenfalls in Abbildung 4.14 eingezeichnet.

Der Einfluss der He<sup>+</sup>-Implantation auf die Doppler-Verbreiterung ist in der Abbildung sehr gut erkennbar, jedoch zeigt sich ein untypisches Verhalten für die Generation von leerstellenartigen Defekten, da sich der  $S$ -Parameter während der gleichzeitigen Implantation verringert. Eine Möglichkeit, dieses kontraintuitive Verhalten des  $S$ -Parameters unter dem Einfluss der Ionenimplantation zu erklären, besteht in der Positronendifusion

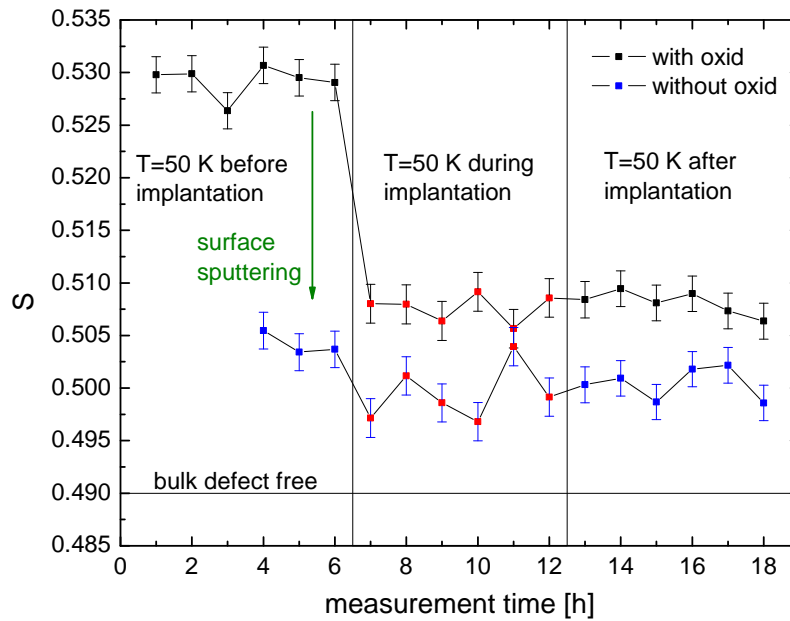


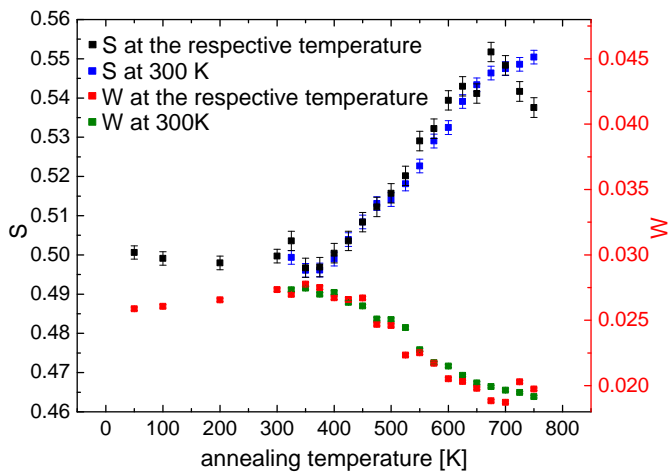
Abbildung 4.16: Ergebnisse der Implantationsexperimente an reinem Aluminium. Bei einer Proben­temperatur von 50 K wurde eine defektfreie Al-Probe mit  $\text{He}^+$ -Ionen einer Energie von  $E_{\text{He}^+} = 30 \text{ keV}$  bestrahlt. Die schwarze Kurve zeigt die Probe mit einer oberflächlichen Aluminiumoxidschicht. Bei der blauen Kurve wurde diese Schicht vor der Messung entfernt. Die roten Messpunkte kennzeichnen die Implantation während der DB-Messung. Der Bulk-Wert der defektfreien Referenzprobe ist durch die waagerechte Linie bei  $S = 0,490$  gekennzeichnet.

aus dem Aluminium in die oberflächliche Aluminiumoxidschicht. Wie oben beschrieben beträgt die Diffusionslänge der Positronen in Aluminium etwa  $L_+ = 150 \text{ nm}$ . Mit der verwendeten Positronenenergie von 5 keV und der damit verbundenen mittleren Implantationstiefe von ca. 190 nm ist der Anteil der in die Oxidschicht diffundierenden Positronen sehr hoch. Somit ist der  $S$ -Parameter in den ersten 6 Messungen stark durch den Wert der  $\text{AlOx}$ -Schicht bestimmt, welcher gemäß Abbildung 4.14 größer ist als der Wert der Aluminiumschicht. Die durch  $\text{He}^+$ -Implantation unterhalb der  $\text{AlOx}$ -Schicht generierten Defekte verringern die Diffusionslänge und haben zur Folge, dass sich der Anteil an Positronen, welche in Defekten zerstrahlen, erheblich vergrößert, was zu einer Verringerung im  $S$ -Parameter führt. Nach Beendigung der Implantation ist keine Änderung des  $S$ -Parameters erkennbar, was auf eine Stabilität der Defekte bei der Messtemperatur von  $T = 50 \text{ K}$  hindeutet. Insbesondere konnte keine zeitliche Änderung des  $S$ -Parameters während der Implantation gemessen werden. Ein Grund für die zeitliche Konstanz des  $S$ -Parameters könnte eine zu lange Messzeit pro Messpunkt verbunden mit einem zu hohen Ionenstrom sein. Eine Verringerung der Messzeit könnte eine Messung von schnell auftretenden Änderungen des  $S$ -Parameters ermöglichen. Die Realisierung einer kürzeren Messzeit war aufgrund der verwendeten Positronenquelle jedoch nicht möglich, da dies eine signifikante Verschlechterung der Messstatistik zur Folge gehabt hätte.

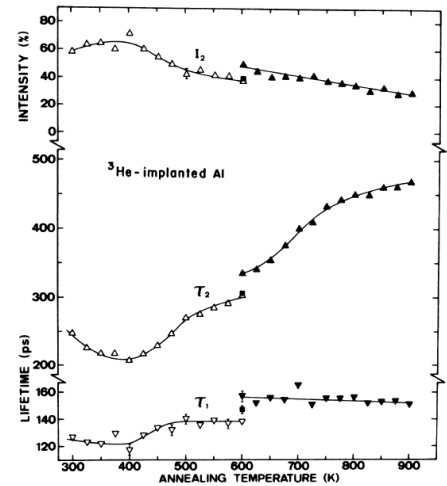
Gemäß der obigen Erklärung ist ein Anstieg des  $S$ -Parameters mit Beginn der Ionenimplantation zu erwarten, wenn die  $\text{AlOx}$ -Schicht entfernt wird. Um dies zu verifizieren,

wurde die Probe zunächst ein weiteres Mal ausgeheilt und anschließend die Probenoberfläche durch Sputtern mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen abgetragen. Im Anschluss daran erfolgte in Analogie zur vorherigen Untersuchung die Implantation von  $\text{He}^+$ -Ionen, Jedoch wurden bei dieser Untersuchung zu Beginn nur drei Messungen ohne Implantation bei einer Positronenenergie von 5 keV durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messung ist ebenfalls in Abbildung 4.16 zu sehen und wurde auf den Startpunkt der Ionenimplantation normiert. Hierbei wird die Entfernung der Oxid-Schicht anhand des verringerten  $S$ -Parameters von  $S = 0,530$  auf  $S \approx 0,505$  deutlich. Auffällig ist, dass analog zum vorherigen Experiment die Implantation eine Abnahme des  $S$ -Parameters nach sich zieht. Diese Änderung beträgt jedoch in diesem Fall lediglich 1% und ist somit nicht signifikant. Ähnlich zu den Ergebnissen der Messung mit der Oxidschicht ist der  $S$ -Parameter mit Beginn der Implantation nahezu konstant. Somit ist auch bei diesem Experiment kein zeitlicher Verlauf einer Defektgeneration messbar. Es ist weiterhin auffällig, dass ohne oberflächliche Oxid-Schicht stets ein niedrigerer  $S$ -Parameter gemessen wurde als bei der vorherigen Messung. Dies widerspricht dem erwarteten Verlauf des  $S$ -Parameters für die Messung von leerstellenartigen Defekten. Somit konnte zwar verifiziert werden, dass die Abnahme des  $S$ -Parameters mit Beginn der Implantation in Abbildung 4.16 (schwarze Kurve) auf den Einfluss der oberflächlichen Aluminiumoxidschicht zurückzuführen ist, es bleibt jedoch unklar, warum sich in keinem der betrachteten Fälle die erwartete Erhöhung des  $S$ -Parameters aufgrund der durch Ionen induzierten Defekte zeigt. Dies legt die Frage nahe, ob in diesem Experiment überhaupt Defekte erzeugt wurden und ob diese mit der Methode messbar sind.

Zur weiteren Defektanalyse nach der  $\text{He}^+$ -Implantation wurde ein Ausheilexperiment an der Al-Probe durchgeführt. Hierzu erfolgte die Messung der Doppler-Verbreiterung mit einer Messzeit von je einer Stunde bei einer schrittweisen Erhöhung der Proben temperatur von 50 K auf 750 K. Bis zur Temperatur  $T = 300$  K wurden die Messungen bei  $T = 50$  K,  $T = 100$  K,  $T = 200$  K und  $T = 300$  K durchgeführt. Ab  $T = 300$  K betrug die Schrittweite der Temperaturerhöhung 25 K. Des Weiteren wurde ab dieser Temperatur die DB zum einen bei der jeweiligen Ausheiltemperatur 30 min lang gemessen, zum anderen erfolgte nach jedem Temperaturschritt eine Abkühlung auf die Untersuchungstemperatur von 300 K mit einer weiteren einstündigen Messung der Doppler-Verbreiterung. Wie bereits in früheren Veröffentlichungen gezeigt wurde, kann eine Erhöhung der Proben temperatur von  $T > 300$  K die Bildung von thermischen Leerstellen in Aluminium bewirken [81, 82]. Hierbei beträgt deren Bildungsenergie in Aluminium  $E_F = 0,66$  eV. Somit hätte eine Proben temperatur von  $T > 300$  K einen Anstieg des  $S$ -Parameters zur Folge, welcher jedoch durch eine Abkühlung der Probe auf  $T = 300$  K reversibel ist [81]. Daher sollte es möglich sein mit der Abkühlung der Probe nach jedem Temperaturschritt eine Existenz von thermischen Leerstellen nachzuweisen, da dadurch beide Messkurven einen unterschiedlichen Verlauf des  $S$ -Parameters zeigen sollten. Das Ergebnis dieses Ausheilexperimentes ist in Abbildung 4.17(a) zu sehen.



(a)  $S$ - und  $W$ -Parameter gemessen mit einer Positronenenergie von 5 keV an Aluminium mit implantierten  $\text{He}^+$ -Ionen für eine Proben­temperatur von 50 K bis 750 K. Zur Bestimmung des temperaturabhängigen  $S$ - bzw.  $W$ -Parameters wurde ab einer Temperatur von  $T = 300$  K die Probe in 25 K Schritten aufge­heizt und gemessen. Anschließend wurde die Probe nach jedem Temperaturschritt auf 300 K abgekühlt und nochmals gemessen, bevor sie auf die nächst höhere Ausheiltemperatur erwärmt wurde. Der Anstieg im  $S$ -Parameter ab  $T \approx 400$  K wird durch die Bildung von dreidimensionalen Leerstellenagglomeraten und Clustern aus He-Leerstellen-Paaren hervorgerufen, welche zur Bildung von He-Blasen im Aluminium führen [83].



(b) Positronenlebensdauer und deren Intensität in Al mit implantierten  $\text{He}^+$ -Ionen bei verschiedenen Ausheiltemperat­uren aus [83]. Der qualitative Verlauf der gemessenen Lebensdauer lässt, analog zur Abhängigkeit zwischen  $S$ -Parameter und Defektkonzentration, Rückschlüsse auf die Änderung der Defektkonzentration zu.

Abbildung 4.17: Ausheilexperimente an einer Al-Probe mit implantierten  $\text{He}^+$ -Ionen.

In der linken Abbildung werden der temperaturabhängige  $S$ - und  $W$ -Parameter für die Messungen bei der jeweiligen Ausheiltemperatur schwarz bzw. rot und die Ergebnisse für  $T = 300$  K blau bzw. grün dargestellt. Der Verlauf der beiden Parameter ist im Temperaturbereich zwischen 50 K und 375 K konstant, was eine Stabilität der Defektkonzentration bedeutet. Ab  $T \approx 400$  K ist eine stetige Erhöhung im  $S$ -Parameter und eine Verringerung im  $W$ -Parameter zu sehen. Diese Änderungen sind bis zur Beendigung des Experimentes bei  $T = 750$  K erkennbar. Ein Interpretationsansatz der Messergebnisse basiert auf einer Untersuchung von Rajainmäki et al. aus dem Jahr 1988 [83]. In dieser wurden mit  $\text{He}^+$ -Ionen ( $E_{\text{He}^+} = 26,5$  MeV) bestrahlte Aluminium-Proben mittels PALS bei einer Proben­temperatur zwischen  $T = 20$  K und  $T = 900$  K untersucht (Abb. 4.17(b)). Die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer­komponente  $\tau_2$  zeigt dabei einen qualitativ ähnlichen Verlauf wie die Messkurve des  $S$ -Parameters. Da eine Zunahme der Positronenlebensdauer und des  $S$ -Parameters verglichen mit den Werten in einem defektfreien Material, mit einer Erhöhung der Defektkonzentration und der Größe der Defektstruktur einhergeht, lässt sich der Verlauf des  $S$ -Parameters in Abb. 4.17(a) gut mit den Ergebnissen aus den Untersuchungen von Rajainmäki et al. begründen. Dieser hatte gefunden, dass ab  $T \approx 425$  K Helium beginnt, durch Substitution der He-Leerstellen-Paare Keime zu bilden und so He-Blasen formt [83]. Diese Blasenbildung wird durch den Einfang von

Helium in wachsende Leerstellenagglomeraten bzw. He-Leerstellen-Cluster hervorgerufen und führt zu einem starken Anstieg von  $S$  mit zunehmender Temperatur. Ab  $T = 600$  K nimmt das Wachstum der He-Blasen zu, was zu einem langsameren Anstieg der Blasenanzahl führt [83]. Dies hat zur Folge, dass aufgrund des verringerten Leerstellenkonzentrationsanstieges  $S$  weniger stark ansteigt. Weiterhin ist ab  $T = 550$  K ein Unterschied zwischen der schwarzen und blauen Messkurve erkennbar, was auf die Existenz von thermischen Leerstellen hindeutet. Des Weiteren konnte mit zunehmender Proben temperatur keine Abnahme des  $S$ -Parameters, welcher aufgrund der Ausheilung von Defekten zu erwarten wäre, gemessen werden. Hierzu wäre vermutlich eine Proben temperatur nahe der Schmelztemperatur von Aluminium ( $T = 933$  K [84]) notwendig, jedoch ließen sich mit dem verwendeten Messaufbau Temperaturen von mehr als 800 K nicht realisieren. Diese Ergebnisse erklären jedoch nicht, warum bei dem Implantationsexperiment an der Al-Probe ohne Oxidschicht (siehe Abb. 4.16 blaue Kurve) keine signifikante Änderung der Doppler-Verbreiterung gemessen wurde. Eine Möglichkeit könnte darin bestehen, dass der vor der Messung durchgeführte Temperschnitt nicht zur Ausheilung der Defekte sondern zur Bildung von He-Blasen geführt hat. Dies könnte einen konstanten  $S$ -Parameter insofern erklären, dass eine weitere Ionenbestrahlung dieser Probe keine messbare Änderung der Defektkonzentration hervorgerufen hat.

Durch den Vergleich der experimentellen Daten aus Abb. 4.17(a) mit der Veröffentlichung von Rajainmäki et al. konnte somit nachgewiesen werden, dass aufgrund der durchgeführten Ionenimplantation leerstellenartige Defekte im Aluminium generiert wurden. Diese bildeten durch den Einfang von Helium bei einer Erhöhung der Proben temperatur sogenannte He-Blasen. Die Ergebnisse in Abschnitt 4.3.1 haben somit verdeutlicht, dass es mit der Erweiterung des experimentellen Aufbaus gelungen ist, eine Ionenimplantation mittels  $\text{He}^+$ -Ionen bei simultaner Positronen-Annihilations-Spektroskopie durchzuführen und erfolgreich Defekte in der untersuchten Probe zu generieren. Jedoch wurde mit Beginn der Implantation eine abrupte Änderung des  $S$ -Parameters, verglichen mit der defektfreien Probe, ermittelt. Somit war es an der Aluminiumprobe nicht möglich, die Änderung der Defektkonzentration mit hinreichend guter Zeitauflösung während der Implantation zu messen. Hierzu wäre eine stärkere Positronenquelle notwendig um die Messzeit für die einzelnen DB-Messung zu verringern, was die zeitliche Auflösung verbessert.

### 4.3.2 Implantation in Silizium

In Analogie zur  $\text{He}^+$ -Implantation in defektfreies Aluminium (Abschnitt 4.3.1) werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse aus dem Implantationsexperiment an einer mit Phosphor dotierten Siliziumprobe gezeigt. Dabei liegt die Dotierdichte in der Größenordnung von  $1 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ . Zur Ermittlung der Referenzparameter wurde eine energieabhängige DB-Messung an dem n-dotierten Silizium bei Raumtemperatur durchgeführt (Abb. 4.18).

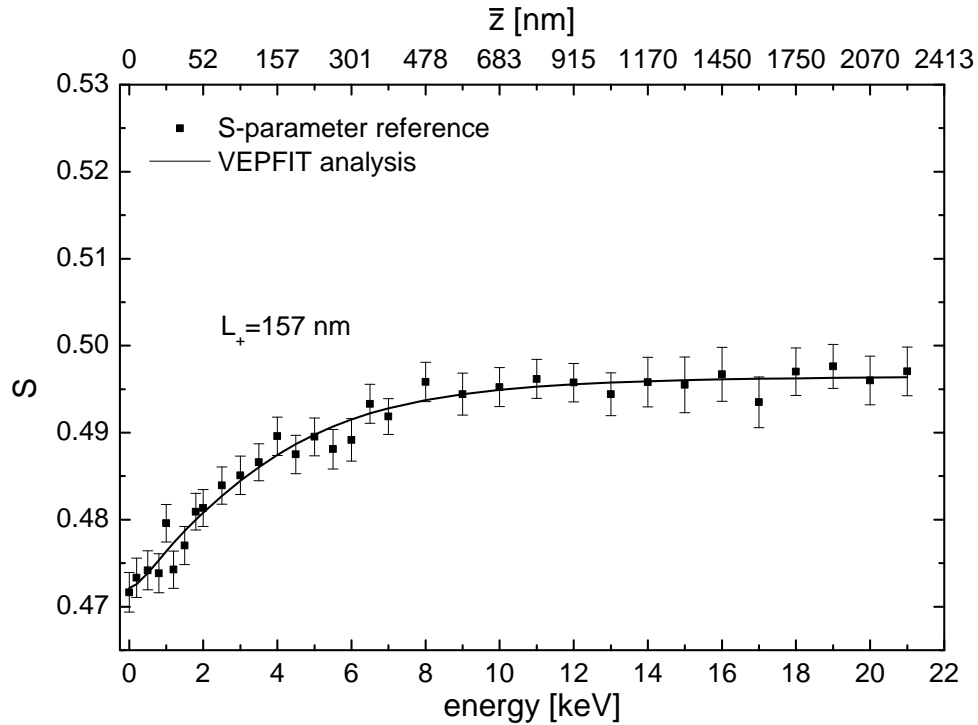


Abbildung 4.18:  $S(E)$ -Referenzmessung an n-dotiertem Silizium. Mittels VEPFIT wurde eine Diffusionslänge von  $L_+ = 157$  nm ermittelt. Diese ist geringer als die in defektfreiem Silizium, was auf die Dotierung zurückzuführen ist, da sonst keine weitere Defektschicht existiert.

Dabei variierten die Werte der Positronenenergie zwischen  $E_{e^+} = 0,03$  keV und  $E_{e^+} = 21$  keV. Der Kurvenverlauf in Abb. 4.18 zeigt einen monotonen Anstieg des  $S$ -Parameters vom Oberflächenwert ( $S \approx 0,470$ ) bis zum Bulk-Wert ( $S \approx 0,497$ ). Dieser Wert wird bei einer Positronenenergie von 8 keV erreicht, was einer mittleren Eindringtiefe von ca. 475 nm entspricht. Aufgrund des monotonen Anstiegs des  $S$ -Parameters und der Tatsache, dass der Bulk-Wert gleichzeitig dem Maximalwert entspricht, kann man schlussfolgern, dass keine messbaren Defekte in dieser Probe existieren. Zusätzlich wird dies durch die VEPFIT-Analyse bestätigt, in der eine Diffusionslänge der Positronen in der Si-Probe von  $L_+ = 157$  nm ermittelt wurde. Diese ist geringer als der Wert in undotiertem Silizium ( $L_+ \approx 240$  nm [71]), dessen Berechnung in Abschnitt 4.2.1 erfolgte, was auf die Dotierung zurückgeführt werden könnte. Des Weiteren wurde mit SRIM die zu erwartende Defektverteilung durch implantierte  $\text{He}^+$ -Ionen mit einer Implantationsenergie von  $E_{\text{He}^+} = 30$  keV simuliert (Abb. 4.19). Die Tiefe des Maximums dieser Verteilung beträgt für die gewählte Ionenenergie ca. 160 nm. Die für die simultane PAS verwendete Positronenenergie von  $E_{e^+} = 5$  keV ergibt eine mittlere Eindringtiefe der Positronen von ca. 225 nm. Wie aus Abbildung 4.19 ersichtlich wird, werden somit die Positronen direkt in die erzeugte Defektschicht implantiert, wodurch ein Effekt etwaiger Änderungen der Defektkonzentration auf die Doppler-Verbreiterung zu erwarten ist.

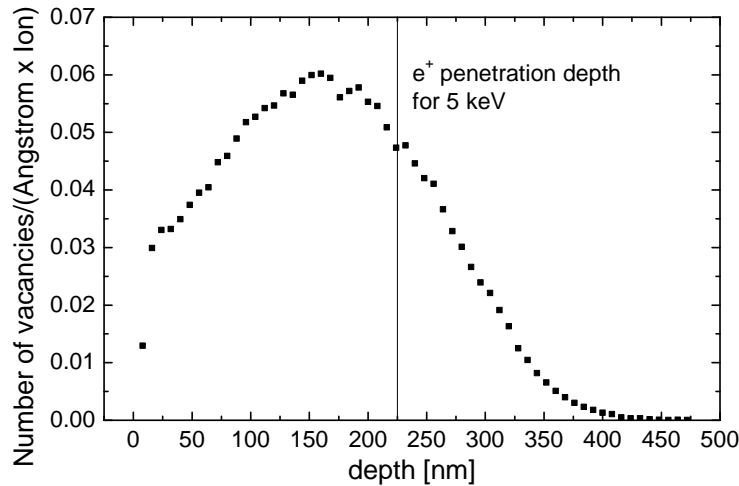


Abbildung 4.19: Simulierte Verteilung der Defektgenerationsrate in Silizium generiert durch  $\text{He}^+$ -Ionen mit einer Energie von  $E_{\text{He}^+} = 30$  keV. Positronen mit einer Implantationsenergie von  $E_{e^+} = 5$  keV thermalisieren innerhalb der erzeugten Defektverteilung.

Um Ausheileneffekte der implantierten Defekte zu vermeiden, wurde die Probe auf eine Messtemperatur von  $T = 50$  K abgekühlt, da Einfachleerstellen im Silizium nur bis zu einer Temperatur von 150 K stabil sind [72]. Vor dem Start der Implantation erfolgten zwei Messungen mit je einer Stunde Messdauer und  $E_{e^+} = 5$  keV Positronenenergie. Hiermit wurde eine Statistik von  $1 \cdot 10^5$  gezählten Ereignissen im Doppler-Peak erzielt, welche im Laufe des Experimentes unverändert blieb. Im Anschluss daran erfolgte die Implantation der  $\text{He}^+$ -Ionen mit einer Ionenstromdichte von  $j_{\text{He}^+} \approx 2,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  bei simultaner Messung des Doppler-Spektrums mit je einer Stunde Messzeit pro Messpunkt. Nach Beendigung der Implantation wurden fünf weitere Messungen durchgeführt. Der Verlauf des  $S$ -Parameters während des Implantationsexperimentes wird in Abbildung 4.20 gezeigt. Bei der Betrachtung der Ergebnisse fällt unmittelbar auf, dass der  $S$ -Parameter mit Beginn der  $\text{He}^+$ -Implantation vom Bulk-Niveau auf einen Wert von ca.  $S = 0,520$  ansteigt. Diese signifikante Erhöhung um ca. 4,5% ist ein Indiz für die mehrheitliche Generation von Doppelleerstellen und kleineren Leerstellen-Clustern [40, 41] während der Implantation. Des Weiteren zeigt sich nach diesem sprunghaften Anstieg eine zeitliche Konstanz des  $S$ -Parameters während und nach der Implantation. Somit kann anhand dieses Experimentes nur die Existenz von Defekten, nicht jedoch der zeitliche Verlauf deren Bildung sichtbar gemacht werden. Der Grund hierfür ist vermutlich, wie bei der Untersuchung der Aluminiumprobe bereits erläutert wurde, die Messzeit von einer Stunde pro Messpunkt. Außerdem wurde keine Änderung der Defektstruktur nach dem Ende der Implantation gemessen.

In Analogie zu Abschnitt 4.3.1 erfolgte die Aufnahme einer Ausheilkurve für Temperaturen von  $T = 50$  K bis  $T = 775$  K, um die Temperaturabhängigkeit der durch die Ionenimplantation generierten Defekte zu ermitteln. Hierbei wurde ab einer Temperatur von 300 K für jeden Temperaturschritt eine Messung mit einer Dauer von 30 Minuten



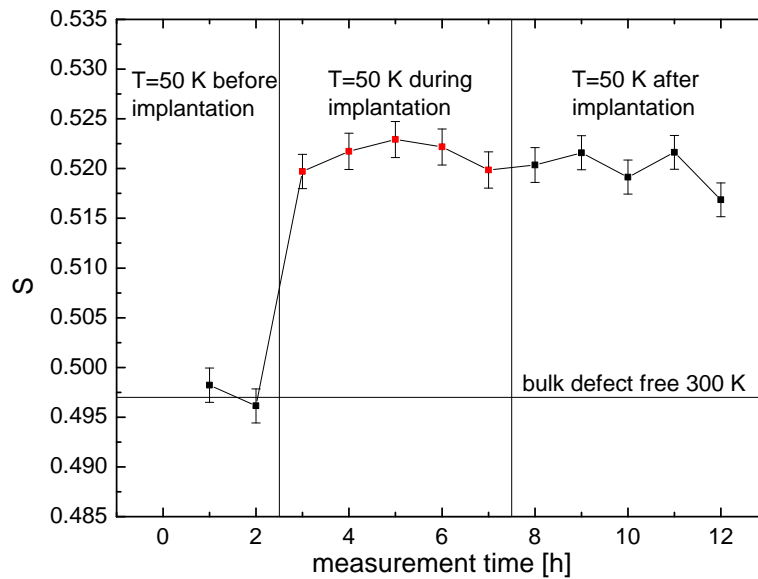
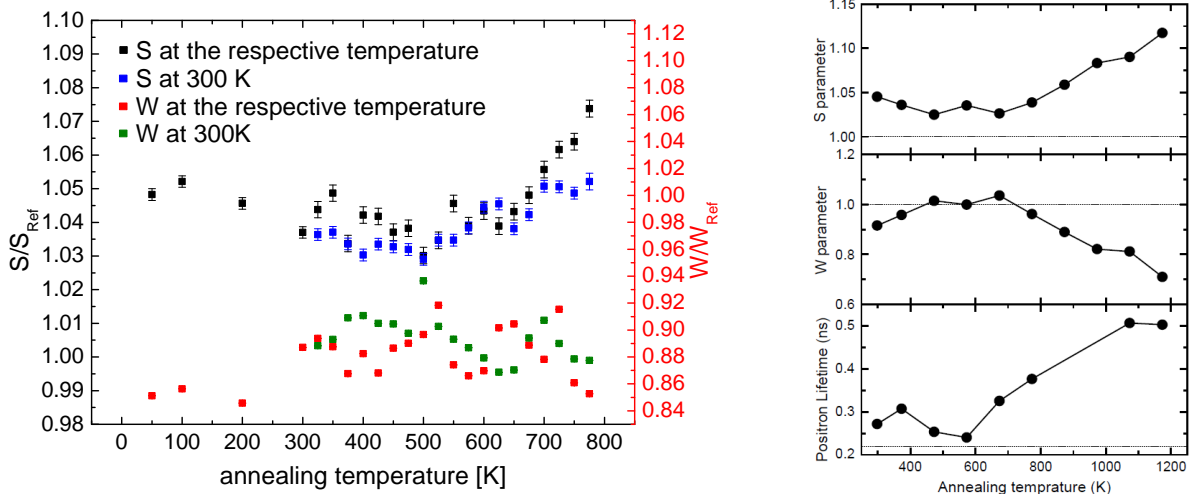


Abbildung 4.20: Doppler-Spektrum in Silizium bei simultaner  $\text{He}^+$ -Implantation. Bei einer Probentemperatur von 50 K wurde eine n-dotierte Si-Probe mit  $\text{He}^+$ -Ionen der Energie  $E_{\text{He}^+} = 30$  keV bestrahlt und gleichzeitig mit einer Positronenenergie von 5 keV untersucht. Dabei sind Messungen während der Implantation rot dargestellt. Als Vergleichswert symbolisiert die horizontale Linie den Bulk-Wert der Referenzmessung bei  $T = 300$  K. Der Referenzwert für eine defektfreie Siliziumprobe ist der Bulk-Wert aus der  $S(E)$ -Messung in Abbildung 4.18.

durchgeführt. Nach jeder Messung wurde die Probe auf 300 K abgekühlt und erneut für 60 Minuten gemessen, bevor die Probe wieder auf die nächst höhere Temperatur erwärmt wurde. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 4.21(a) dargestellt; dabei wurden die Ergebnisse auf den jeweiligen Bulk-Wert der Referenzmessung bei 300 K normiert. Bei der Betrachtung der schwarzen Messkurve fällt auf, dass sich der  $S$ -Parameter zwischen  $T = 100$  K und  $T = 300$  K verringert. Wie weiter oben in diesem Abschnitt bereits erläutert wurde führt eine Temperaturerhöhung über 150 K zur Ausheilung von Einfachleerstellen, was die Verringerung des  $S$ -Parameters bewirken könnte. Des Weiteren zeigt der Vergleich zwischen dem blauen und schwarzen Graphen ab einer Temperatur von  $T = 700$  K einen Unterschied im Verlauf des  $S$ -Parameters. Dies deutet auf die Existenz von thermischen Leerstellen hin, da nach der Abkühlung der Probe auf 300 K der  $S$ -Parameter verglichen mit dem Ergebnis des jeweiligen Temperaturschritts abnimmt. Es wurde jedoch von Seeger und Swanson im Jahr 1968 eine theoretische Leerstellenkonzentration in Si nahe des Schmelzpunktes zwischen  $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  und  $9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  abgeleitet, was dem unteren Limit der Positronensensitivität entspricht [86]. Eine mögliche Detektion dieser Leerstellen mit Positronen ist daher unwahrscheinlich. Außerdem wurde in den Veröffentlichungen von Würschum et al. und Throwe et al. aus dem Jahr 1989 kein Beweis für die Existenz von thermischen Leerstellen gefunden. Hierfür wurden Untersuchungen der Doppler-Verbreiterung an Silizium bis zu einer Temperatur nahe des Schmelzpunktes von  $T_M = 1414$  °C durchgeführt [87, 88]. Somit ist die in Abbildung 4.21(a) gemessene Differenz im  $S$ -Parameter für  $T > 700$  K nicht auf thermische Leerstellen zurückzuführen.



(a) Ausheilexperiment an n-Typ Silizium mit implantiertem  $\text{He}^+$  für eine Probentemperatur von 50 K bis 775 K. Zur Bestimmung des temperaturabhängigen  $S$ - bzw.  $W$ -Parameters wurde ab einer Temperatur von  $T = 300$  K die Probe in 25 K Schritten aufgeheizt und gemessen. Anschließend wurde die Probe nach jedem Temperaturschritt auf 300 K abgekühlt und nochmals untersucht, bevor sie auf die nächst höhere Ausheiltemperatur erwärmt wurde.

(b) Ausheilkurven einer Si-Probe mit implantiertem  $\text{He}^+$  aus [85]. Gemessen wurde dabei bei der jeweiligen Ausheiltemperatur. Die Temperaturabhängigkeit der  $S$ - und  $W$ -Parameter in (a) verläuft ähnlich zu diesen Ergebnissen.

Abbildung 4.21: Ausheilexperimente an einer n-dotierten Silizium-Probe mit implantierten  $\text{He}^+$ -Ionen.

Zur weiteren Interpretation der Ergebnisse werden nur noch die Graphen für die Messungen bei dem jeweiligen Temperaturschritt (schwarz bzw. rot) betrachtet. Diese können mithilfe früherer Untersuchungen von Maekawa und Kawasuso [85] erklärt werden, in welchen sie Si-Proben mit  $\text{He}^+$ -Ionen einer Energie von bis zu 200 keV bestrahlten und anschließend mit Positronen untersuchten. Dabei erfolgten nach der Implantation bei Raumtemperatur mehrere Ausheilschritte bis zu einer Temperatur von 1173 K. Bei jeder Ausheiltemperatur wurde sowohl die Doppler-Verbreiterung als auch die Positronenlebensdauer gemessen. Der temperaturabhängige Verlauf der Lebensdauer und des  $S$ - und  $W$ -Parameters ist in Abbildung 4.21(b) dargestellt. Vergleicht man den Verlauf der schwarzen Kurve aus Abb. 4.21(a) mit der Temperaturabhängigkeit des  $S$ -Parameters aus Abb. 4.21(b) sieht man, dass beide Graphen ähnlich verlaufen. Analog verhält es sich mit dem  $W$ -Parameter. Aufgrund dessen werden die Erklärungsansätze der Ergebnisse aus der Veröffentlichung von Maekawa und Kawasuso auf die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit übertragen. Demnach kann die Verringerung des  $S$ -Parameters bis zu einer Temperatur von 500 K durch den Einfang der Positronen in He-Blasen erklärt werden, welche sich mit wenigen Nanometern Durchmesser durch die Besetzung von Doppelleerstellen mit mobilen He-Atomen bilden. Außerdem ist bekannt, dass sich nach einem Beschuss mit He-Ionen und einer Ausheiltemperatur von bis zu 1200 K gut geordnete Mikroporen bilden [85, 89], deren Quelle wahrscheinlich die zuvor gebildeten He-Blasen sind [85]. Da das in dieser Arbeit durchgeführte Ausheilexperiment an Silizium nur bis zu einer Temperatur von 775

K durchgeführt wurde, konnte der in Abbildung 4.21(b) gezeigte drastische Anstieg im  $S$ -Parameter nicht nachvollzogen werden. Nichtsdestoweniger ist eine steigende Tendenz bis zum Ende der Messung erkennbar.

Die Ergebnisse zeigen somit, dass die Generation von Defekten in Silizium mittels  $\text{He}^+$ -Implantation erfolgreich verlaufen ist. Die Problematik bei diesem Experiment ist, ähnlich wie beim Implantationsexperiment in Abschnitt 4.3.1, der zeitliche Verlauf der Implantation. Die Änderung der Defektstruktur während der simultanen Implantation verläuft zu schnell im Vergleich zur Messzeit der PAS.

### 4.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zur simultanen Ionenimplantation

In Abschnitt 4.3 konnte gezeigt werden, dass sich die Erweiterung des bestehenden Positronenstrahlsystems um eine Ionenquelle auch zur Implantation von Ionen mit einer Energie von bis zu 30 keV bei simultaner PAS eignet. Die Ergebnisse in den Abschnitten 4.3.1 und 4.3.2 verdeutlichten jeweils die Defektgeneration durch die Implantation mit  $\text{He}^+$ -Ionen in dem untersuchten Aluminium bzw. Silizium. Eine zeitabhängige Änderung der Defektkonzentration konnte bei beiden Proben nach Beginn der  $\text{He}^+$ -Implantation nicht festgestellt werden. Eine Interpretation dieser Ergebnisse, bezogen auf die generierten Defekttypen, war erst nach der Aufnahme einer Ausheilkurve möglich. Hierbei ist sowohl in der Aluminiumprobe als auch im untersuchten Silizium die Existenz von He-Blasen, hervorgerufen durch die Bestrahlung mit  $\text{He}^+$ -Ionen und anschließender Erhöhung der Proben temperatur, eine mögliche Erklärung der Ergebnisse.



# 5 Stabilitätsverbesserung des Positronenstrahlsystems

Während der Experimente kam es häufig vor, dass die Messsignale von externen Störungen beeinflusst wurden, was sich durch eine Instabilität der Zählrate zeigte. Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die identifizierten Störungen und der Strategien zu deren Vermeidung. Dabei wird unterschieden zwischen der Beeinflussung der Messsignale durch externe Felder (Abschnitt 5.1) und dem Einfluss der Temperatur auf die Energieverteilung der Messkurve (Abschnitt 5.2).

## 5.1 Störung der Messsignale durch externe Felder

In Abbildung 5.1 wird der Unterschied zwischen einer ungestörten Messkurve und einer durch externe Störungen beeinflussten Kurve exemplarisch für eine Positronenenergie von  $E_+ = 5$  keV gezeigt.

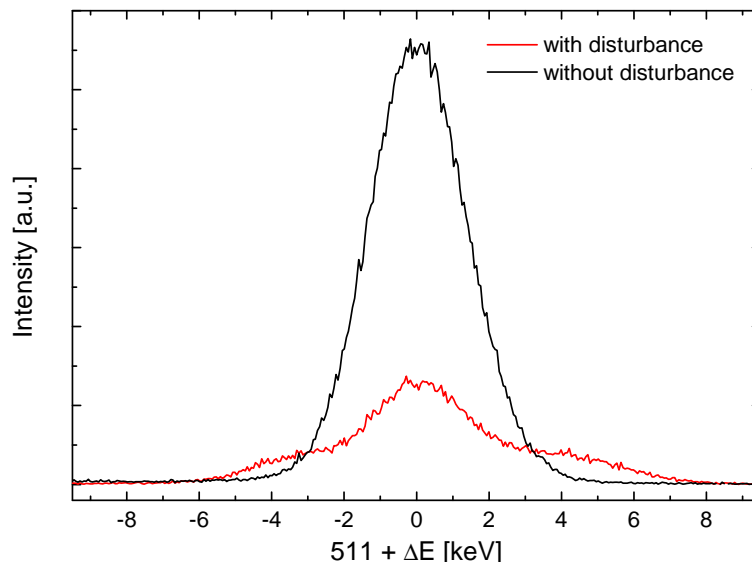


Abbildung 5.1: Vergleich der Doppler-Verbreiterungs-Spektren zwischen gestörter (rot) und ungestörter (schwarz) Messung. Die Störung führt zu einer Verbreiterung der Kurvenform und einer signifikanten Verringerung der Zählrate.

Es ist eine signifikante Abnahme des Intensitätsmaximums und eine Verbreiterung der Kurvenform erkennbar. Des Weiteren weicht die Form der gestörten Messkurve, durch

zusätzlich auftretende Nebenmaxima, von einer Gaußkurve ab, was zu einer Erhöhung der Halbwertsbreite der Messkurve führt. Dieser Effekt macht die generierten Messergebnisse unbrauchbar. Da es sich um eine zeitlich veränderliche Störung zu handeln schien, wurde mithilfe eines Oszilloskops an den Ausgängen der einzelnen Bauteile der Messelektronik die Signale analysiert. Diese Untersuchung ergab ein Signal mit einer Frequenz von  $f = 13$  MHz, welches dem Messsignal vom Hauptverstärker überlagert ist. Nach weiteren Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass die Schaltnetzteile der Steuerspulen des Positronenstrahlensystems die Quelle des Störsignals sind. Diese Effekte waren nach einem Neustart des Systems nicht messbar und führten zu einer Normalisierung der Messkurvenform. Zur Reduzierung des hochfrequenten Störsignals wurden Gleichtaktdrosseln an den Ausgängen der Schaltnetzteile verwendet. Eine vollständige Lösung dieser Störsignalproblematik gelang jedoch erst durch eine räumliche Trennung der Messelektronik und Steuermodule. Hierbei ist der wichtigste Faktor die Trennung der jeweiligen Kabelverläufe. Zu Beginn verliefen die Signal- und Versorgungskabel parallel in einem Kabelkanal. Durch die dadurch auftretende kapazitive Kopplung erfolgte eine Übertragung der hochfrequenten Störungen auf die Signalkabel, wodurch die Messergebnisse negativ beeinflusst wurden. Ein besseres Kabelmanagement ermöglichte, dass die jeweiligen Kabelverläufe an keinem Punkt des Systems Kontakt haben, wodurch eine störungsfreie Messung gewährleistet ist.

## 5.2 Temperatureinfluss auf die Energieverteilung der Messkurve

Es ist hinreichend bekannt, dass die analogen Bauteile der Messelektronik empfindlich auf Temperaturschwankungen von wenigen Kelvin reagieren [26]. Aus diesem Grund besitzt beispielsweise der verwendete Vielkanalanalysator der Firma „ORTEC“ eine Stabilisierungsfunktion, wodurch die Lage der Messkurve konstant bleibt [90].

Bei verschiedenen Experimenten hat sich jedoch herausgestellt, dass eine Temperaturerhöhung in der Probenkammer von Raumtemperatur auf bis zu 180 °C eine Verschiebung der Messkurvenlage von bis zu 30 Kanälen trotz Stabilisation zur Folge hat; dies entspricht einer Energieänderung von ca. 1,7 keV. Hierdurch mussten zur Analyse der Ergebnisse die notwendigen Intervallgrenzen  $E_0$ ,  $E_S$ ,  $E_1$  und  $E_2$  aus den Gleichungen 2.3.6 und 2.3.7 um denselben Wert verschoben werden. Der vermutliche Grund für die Verschiebung der Messkurve ist eine Erwärmung des Ge-Detektors. Die Temperaturerhöhung könnte einen Einfluss auf die erzeugte Raumladungszone im Germanium haben. Die Breite dieser Zone ist, neben der Abhängigkeit von einer angelegten Spannung, auch temperaturabhängig. Eine Lösung dieses Problems war die Verwendung einer Aluminiumfolie als Hitzeschild um den Detektortopf. Diese schirmte den Detektor nahezu vollständig von der Wärmestrahlung ab, wodurch sich die Lage der Messkurve stabilisierte.

## 6 Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung von tiefenabhängigen Defektprofilen mittels Positronen-Annihilations-Spektroskopie bei gleichzeitiger Bestrahlung der untersuchten Proben mit Ionen variabler Implantationsenergien. Vorbereitend dazu musste das bestehende Positronenstrahlensystem „Possy“ durch ein Vakuumsystem mit Ionenquelle erweitert werden. Diese Ionenquelle ermöglichte somit zum einen den Oberflächenabtrag der Probe und zum anderen, durch die Erhöhung der Ionenenergie bis auf  $E = 30 \text{ keV}$ , die Defektgeneration innerhalb der Probe.

Im ersten Teil der Arbeit wurden  $\text{Ar}^+$ -Ionen mit einer Energie von  $E \leq 920 \text{ eV}$  auf die Probe beschleunigt, wodurch die Probenoberfläche sukzessive abgetragen wurde. Durch eine gleichzeitige Messung der Doppler-Verbreiterung bei geringer und konstanter Positronenenergie konnte durch diese simultan ablaufende Technik der  $S$ -Parameter tiefenaufgelöst gemessen werden. Da dieser Parameter sowohl vom untersuchten Material, als auch von der Defektkonzentration abhängt, können mit dieser Methode Defektprofile in unterschiedlichen Materialsystemen tiefenabhängig identifiziert werden. Unter Verwendung der konventionellen energieabhängigen Messung der Doppler-Verbreiterung ist, aufgrund der zunehmenden Verbreiterung des Positronenimplantationsprofils mit steigender Positronenenergie, eine genaue Tiefenauflösung von Defektstrukturen ab einer Probentiefe von ca.  $500 \text{ nm}$  nicht gewährleistet. Mithilfe von Messungen an einem Cr-Au-Schichtsystem konnte gezeigt werden, dass der simultane Oberflächenabtrag eine bedeutende Methode zur Verbesserung der Tiefenauflösung der Positronenstrahltechnik ist. Hiermit wurden innerhalb einer Probendicke von  $d = 400 \text{ nm}$  vier unterschiedliche Schichten klar aufgelöst. Somit konnte eine Tiefenauflösung unabhängig von der Probentiefe von weniger als  $100 \text{ nm}$  erreicht werden. Hierbei ist der limitierende Faktor der Auflösung nicht das Implantationsprofil der Positronen, sondern die Positronendiffusionslänge in dem untersuchten Material.

Motiviert von diesen Ergebnissen erfolgte die Untersuchung einer Probenserie bestehend aus CIGSe-Dünnschichtsolarzellen mit variiertem Selen-Gehalt. Anhand dieser Serie sollte die Defektstruktur innerhalb der Absorberschicht in Abhängigkeit von der Probentiefe und dem Selen-Gehalt analysiert werden. Die Messungen ergaben jedoch weder ein tiefenabhängiges Defektprofil noch eine Änderung der Defektkonzentration in Abhängigkeit vom Selen-Gehalt. Da jedoch diese Konzentrationsänderung hervorgerufen

durch eine Selen-Variation bereits von Sakurai et al. [74] experimentell bestätigt wurde, war die Schlussfolgerung dieses Experimentes, dass die Defektkonzentration über dem Sättigungswert der Positronensensitivität von  $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  liegt, was die Analyse einer Defektkonzentrationsänderung mit Positronen unmöglich macht. Eine Bestätigung dieses Ergebnisses liefert die Veröffentlichung von Elsharkawy et al. [75].

Da es mit den ersten zwei Experimenten zwar gelungen war, die Schichtstruktur der Proben sichtbar zu machen, nicht jedoch Defektprofile innerhalb der einzelnen Schichten, sollten in einem dritten Experiment systematische Defektprofile in eine Siliziumprobe eingebaut und diese mittels der simultanen Sputter-Technik untersucht werden. Hierfür wurden die Proben mittels Ionenimplantation so präpariert, dass zwei Defektverteilungen in unterschiedlichen Probentiefen existieren. Die hierfür notwendigen Ionenenergien wurden mithilfe des Simulationsprogramms SRIM vorab ermittelt. Um die Differenzen zwischen theoretischen und experimentellen Defektverteilungen zu verdeutlichen wurde zusätzlich die Ionendosis, welche die Defektkonzentration beeinflusst, variiert. Mithilfe einer  $S(E)$ -Untersuchung der gesamten Probenserie konnte gezeigt werden, dass die Defektkonzentrationen, welche innerhalb des PAS-Sensitivitätsbereichs ( $c = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  -  $c = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) liegen, mit einer Ionendosis von  $\Phi_1 = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  bis  $\Phi_1 = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  erreicht werden konnten. Die mit diesen Ionendosen berechneten Defektkonzentrationen waren um einen Faktor 10000 größer als die experimentell ermittelten Defektkonzentration. Weiterhin wurde mit der energieabhängigen Untersuchung ein erhöhter  $S$ -Parameter zwischen einer Probentiefe von  $d \approx 500 \text{ nm}$  und  $d \approx 4 \text{ }\mu\text{m}$  gemessen, was auf die Existenz einer Defektverteilung in diesem Bereich hindeutete. Bei der Durchführung der simultanen Sputter-Experimente an dieser Probenserie stellte sich heraus, dass aufgrund der Positronendifusionsweglänge in Silizium die durch den  $\text{Ar}^+$ -Beschuss oberflächennah erzeugte Defektschicht einen negativen Einfluss auf die Messung der Doppler-Verbreiterung hatte, da eine Unterscheidung zwischen dem defektfreien Material und der Defektverteilung anhand des  $S$ -Parameters nicht gelang. Aus diesem Grund war es nicht möglich, den Oberflächenabtrag und die Messung der Doppler-Verbreiterung simultan ablaufen zu lassen. Durch eine Erweiterung des Sputter-Experimentes um einen Oxidationsschritt konnte das erzeugte tiefenabhängige Defektprofil dennoch qualitativ wiedergegeben werden. Dafür wurde der Oberflächenabtrag wiederholt unterbrochen. In jeder Pause wurde die Probenoberfläche oxidiert und anschließend mittels DBS gemessen. Durch diesen Übergang von einer simultanen Messung zu einem sequentiellen Experiment verlängert sich die Messzeit jedoch erheblich.

Dennoch konnte mithilfe der beschriebenen Experimente an drei verschiedenen Materialsystemen die Kombination von PAS und Sputter-Technik, was die erste von zwei konzeptionellen Fragestellungen in dieser Arbeit war, erfolgreich gezeigt werden. Die Zeitersparnis im Vergleich zur schrittweisen Messung, welche durch die gleichzeitige Verwendung von Ionenstrahl und PAS gegeben ist, fällt erheblich größer aus, wenn die Leistung der



---

Ionenquelle und die Aktivität der Positronenquelle gesteigert werden kann. Am Messplatz „AIDA“ des HZDR sind, mit Zählraten von 10000 Ereignissen pro Sekunde, Messzeiten von wenigen Minuten für eine Statistik von  $10^6$  gezählten Ereignissen leicht zu verwirklichen. Hierfür wäre eine Erhöhung des Ionenstroms für einen schnelleren Oberflächenabtrag notwendig, um Proben mit einer größeren Schichtdicke in kurzer Zeit zu untersuchen. Außerdem ist diese Experimentiertechnik auch für Untersuchungen der Positronenlebensdauer anwendbar.

Für den zweiten Teil der Arbeit wurde die installierte Erweiterung mit einer hochspannungssicheren Hülle abgeschirmt. Dieser Aufbau ermöglicht die systematische Erzeugung von Defekten innerhalb einer Probe durch die Implantation von Ionen; in dieser Arbeit wurden speziell  $\text{He}^+$ -Ionen mit einer Energie  $E = 30$  keV verwendet. Simultan zu dieser Implantation konnte wieder die Doppler-Verbreiterung gemessen werden. Mit diesem Implantationsexperiment wurde die zeitliche Entwicklung der Defektstruktur innerhalb von Aluminium bzw. Silizium während und nach der Implantation untersucht. Diese Messungen ergaben in beiden Materialien mit Beginn der Implantation eine sprunghafte Änderung des  $S$ -Parameters, welcher ein Maß für die Konzentrationsänderung der Defekte ist. Bei der Untersuchung von Aluminium konnte diese Änderung jedoch nur an einer Probe mit einer oberflächlichen Oxidschicht gemessen werden. Die Ergebnisse der Untersuchung ohne diese Oxidschicht ergaben keine signifikanten Änderungen des  $S$ -Parameters. Im weiteren Verlauf dieser Experimente konnten keine weitere signifikante Änderung der Defektkonzentration sowohl im Aluminium als auch im Silizium gemessen werden. Daraufhin wurden zur Überprüfung der generierten Defektart Ausheilkurven beider Proben aufgenommen. Aus der Übereinstimmung dieser Kurven mit veröffentlichten Ergebnissen konnte auf die Existenz von Helium-Blasen im untersuchten Material geschlossen werden. Ein zentrales Vorhaben dieser Arbeit, die zeitliche Entwicklung der Defektkonzentration während des Implantationsexperimentes mittels simultaner Positronen-Annihilations-Spektroskopie darzustellen, konnte somit nicht verwirklicht werden. Hierfür waren die gemessenen Änderungen des  $S$ -Parameters verglichen mit der Dauer der Einzelmessungen zu abrupt oder nicht existent. Die Gründe dafür liegen wahrscheinlich in der Zeitauflösung des verwendeten Messaufbaus von etwa einer Stunde. Eine Verringerung des Ionenflusses, was eine Reduzierung der Defektgenerationsgeschwindigkeit zur Folge hätte, war nicht möglich, da der verwendete Ionenstrom bereits das untere Limit darstellt. Alternativ könnte auch eine Positronenquelle mit einer größeren Aktivität verwendet werden, was dazu führen würde, dass mit derselben Messstatistik mehr Messpunkte in der gleichen Zeit aufgenommen werden können, was eine Verbesserung der Zeitauflösung bewirkt. Somit wäre es vielleicht möglich, eine zeitliche Änderung der Defektkonzentration innerhalb der ersten 60 min der Implantation sichtbar zu machen.

Aufgrund der Resultate der Sputter- und Implantationsexperimente lautet das Fazit dieser Arbeit, dass es grundsätzlich möglich ist, mit Laborsystemen Defektprofile mit einer verbesserten Tiefenauflösung zu untersuchen; für weiterführende Untersuchungen ist es jedoch empfehlenswert, Großgeräte zur Erzeugung von Positronen, wie beispielsweise die Messplätze „AIDA“ im HZDR oder „NEPOMUC“ in München zu verwenden. In Analogie zur vorliegenden Arbeit könnten diese Messplätze durch eine Ionenquelle erweitert werden, wodurch simultane Sputter- und Implantationsexperimente leicht und mit signifikant kürzeren Messzeiten realisierbar wären.

# Literatur

- [1] I. Y. Dekhtyar, V. S. Mikhalenikov und S. G. Sakharova. „Effect of plastic deformation on the angular distribution of photons associated with positron annihilation in germanium and silicon single crystals“. In: *Fizika Tverdogo Tela* 11.11 (1969), S. 3322–3325.
- [2] Alfred Seeger, D. Schumacher und W. Schilling. „Vacancies and interstitials in metals“. In: *Proceedings of the International conference held at Jülich, Germany, 23-28 sept 1968* (1970).
- [3] Reinhard Krause-Rehberg und Hartmut S. Leipner. *Positron annihilation in semiconductors: defect studies*. Bd. 127. Springer Science & Business Media, 1999.
- [4] A.F. Makhov. „The penetration of electrons into solids. 1. The intensity of an electron beam, transverse paths of electrons“. In: *Soviet Physics-Solid State* 2.9 (1961), S. 1934–1941.
- [5] H. Kauppinen u. a. „Divacancy and resistivity profiles in n-type Si implanted with 1.15-MeV protons“. In: *Physical Review B* 55.15 (1997), S. 9598.
- [6] A. P. Knights u. a. „Open-volume defect tails in Ge-implanted Si probed by slow positrons“. In: *Applied Physics Letters* 73.10 (1998), S. 1373–1375.
- [7] A. P. Knights u. a. „Self ion irradiated Si probed with enhanced depth resolution positron annihilation spectroscopy“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 148.1 (1999), S. 340–344.
- [8] Frank Börner. „Defektcharakterisierung in Halbleiterschichten mit Hilfe der Positronenannihilation“. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2000.
- [9] Michael Nastasi, James Mayer und James K. Hirvonen. *Ion-solid interactions: fundamentals and applications*. Cambridge University Press, 1996.
- [10] Heiner Ryssel und Ingolf Ruge. *Ionenimplantation*. Springer-Verlag, 2013.
- [11] A. Uedono u. a. „Annealing properties of vacancy-type defects in ion-implanted GaN studied by monoenergetic positron beams“. In: *Journal of Applied Physics* 102.8 (2007), S. 084505.
- [12] R. S. Brusa u. a. „He-implantation induced defects in Si studied by slow positron annihilation spectroscopy“. In: *Journal of Applied Physics* 85.4 (1999), S. 2390–2397.
- [13] Maik Butterling. „Application of high-energy photons for positron annihilation spectroscopy and positronium chemistry“. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2014.

- [14] J.W. Motz, Haakon A. Olsen und H.W. Koch. „Pair production by photons“. In: *Reviews of Modern Physics* 41.4 (1969), S. 581.
- [15] M. Jungmann. „Konzeption und Aufbau des Positronenstrahlsystems MePS, PAS-Messungen an porösen low-k-Schichten“. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2014.
- [16] I. J. Rosenberg, Alex H. Weiss und K. F. Canter. „Low-energy positron diffraction from a Cu (111) surface“. In: *Physical Review Letters* 44.17 (1980), S. 1139.
- [17] Peter J. Schultz und Kelvin G. Lynn. „Interaction of positron beams with surfaces, thin films, and interfaces“. In: *Reviews of Modern Physics* 60.3 (1988), S. 701.
- [18] Bent Nielsen, K. G. Lynn und Yen-C. Chen. „Study of solids by use of nonthermalized positrons“. In: *Physical Review Letters* 57.14 (1986), S. 1789.
- [19] Stefan Eichler. „Untersuchungen zu leerstellenartigen Kristalldefekten nach Ionenimplantation in Halbleitern“. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1998.
- [20] A. Perkins und J.P. Carbotte. „Effect of the positron-phonon interaction on positron motion“. In: *Physical Review B* 1.1 (1970), S. 101.
- [21] J. Oliva. „Inelastic positron scattering in an electron gas“. In: *Physical Review B* 21.11 (1980), S. 4909.
- [22] Seppo Valkealahti und R.M. Nieminen. „Monte-Carlo calculations of keV electron and positron slowing down in solids“. In: *Applied Physics A* 32.2 (1983), S. 95–106.
- [23] Seppo Valkealahti und R.M. Nieminen. „Monte Carlo calculations of keV electron and positron slowing down in solids. II“. In: *Applied Physics A* 35.1 (1984), S. 51–59.
- [24] A. Vehanen u. a. „Profiling multilayer structures with monoenergetic positrons“. In: *Physical Review B* 35.10 (1987), S. 4606.
- [25] Martti J. Puska und Risto M. Nieminen. „Theory of positrons in solids and on solid surfaces“. In: *Reviews of Modern Physics* 66.3 (1994), S. 841.
- [26] M. Haaks. „Materialforschung mit Positronen: Von der Doppler-Spektroskopie zur Vorhersage des Ermüdungsbruchs“. Habilitation. Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität Bonn, 2009.
- [27] Martti J. Puska, C. Corbel und Risto M. Nieminen. „Positron trapping in semiconductors“. In: *Physical Review B* 41.14 (1990), S. 9980.
- [28] Lars C. Smedskjaer, Matti Manninen und Michael J. Fluss. „An alternative interpretation of positron annihilation in dislocations“. In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 10.10 (1980), S. 2237.
- [29] St. Mohorovičić. „Möglichkeit neuer elemente und ihre bedeutung für die astrophysik“. In: *Astronomische Nachrichten* 253.4 (1934), S. 93–108.
- [30] Martin Deutsch. „Evidence for the formation of positronium in gases“. In: *Physical Review* 82.3 (1951), S. 455.

- 
- [31] Theo Mayer-Kuckuk. *Atomphysik: Eine Einführung*. Springer-Verlag, 2013.
- [32] A. H. Al-Ramadhan und D. W. Gidley. „New precision measurement of the decay rate of singlet positronium“. In: *Physical Review Letters* 72.11 (1994), S. 1632.
- [33] Roy Neil West. „Positron studies of condensed matter“. In: *Advances in Physics* 22.3 (1973), S. 263–383.
- [34] Richard Sterling Vallery, P. W. Zitzewitz und D. W. Gidley. „Resolution of the orthopositronium-lifetime puzzle“. In: *Physical Review Letters* 90.20 (2003), S. 203402.
- [35] R. M. Nieminen und M. J. Manninen. „Positrons in imperfect solids: theory“. In: *Positrons in Solids*. Springer, 1979, S. 145–195.
- [36] P. Hautojärvi und A. Vehanen. „Introduction to positron annihilation“. In: *Positrons in solids*. Springer, 1979, S. 1–23.
- [37] M. Alatalo u. a. „Identification of vacancy defects in compound semiconductors by core-electron annihilation: Application to InP“. In: *Physical Review B* 51.7 (1995), S. 4176.
- [38] B. Korff. „Simulation von Parametern der Positronenannihilation in Aluminium-Legierungen“. Dissertation. Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2007.
- [39] P. Asoka-Kumar, K. G. Lynn und D. O. Welch. „Characterization of defects in Si and SiO<sub>2</sub> - Si using positrons“. In: *Journal of Applied Physics* 76.9 (1994), S. 4935–4982.
- [40] Pekka J. Hautojärvi. „Defects in semiconductors: recent progress in positron experiments“. In: *Materials Science Forum*. Bd. 175. Trans Tech Publ. 1995, S. 47–58.
- [41] O. Moutanabbir u. a. „Experimental elucidation of vacancy complexes associated with hydrogen ion-induced splitting of bulk GaN“. In: *Physical Review B* 81.11 (2010), S. 115205.
- [42] Hu Yi-Fan, C. D. Beling und S. Fung. „Variable energy positron annihilation spectroscopy of GaN grown on sapphire substrates with MOCVD“. In: *Chinese Physics Letters* 22.5 (2005), S. 1214.
- [43] S. Mantl und W. Triftshäuser. „Defect annealing studies on metals by positron annihilation and electrical resistivity measurements“. In: *Physical Review B* 17.4 (1978), S. 1645.
- [44] H. Ryssel und I. Ruge. *Ionenimplantation*. B. G. Teubner Stuttgart, 1978.
- [45] Bernd Schmidt und Klaus Wetzig. *Ion beams in materials processing and analysis*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [46] Rainer Behrisch und K. Wittmaack. *Sputtering by particle bombardment*. Bd. 1. Springer Berlin, 1981.
- [47] Niels Bohr. „II. On the theory of the decrease of velocity of moving electrified particles on passing through matter“. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 25.145 (1913), S. 10–31.
- [48] Jens Lindhard, Morten Scharff und Hans E. Schiøtt. *Range concepts and heavy ion ranges*. Munksgaard Copenhagen, 1963.

- [49] Hans Bethe. „Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie“. In: *Annalen der Physik* 397.3 (1930), S. 325–400.
- [50] Hans Bethe. „Bremsformel für Elektronen relativistischer Geschwindigkeit“. In: *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 76.5 (1932), S. 293–299.
- [51] Felix Bloch. „Zur Bremsung rasch bewegter Teilchen beim Durchgang durch Materie“. In: *Annalen der Physik* 408.3 (1933), S. 285–320.
- [52] R. Grötzschel u. a. „Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Silizium nach Ionenimplantation durch eine SiO<sub>2</sub>-Deckschicht mit Hilfe der Reaktion  $^{18}\text{O}(\text{p}, \alpha)^{15}\text{N}$ “. In: *Journal of Radioanalytical Chemistry* 28.1-2 (1975), S. 53–57.
- [53] J. Frenkel. „Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern“. In: *Zeitschrift für Physik* 35.8-9 (1926), S. 652–669.
- [54] G. D. Watkins und J. W. Corbett. „Defects in irradiated silicon. I. Electron spin resonance of the Si-A center“. In: *Physical Review* 121.4 (1961), S. 1001.
- [55] J. Lindhard und M. Scharff. „Energy dissipation by ions in the keV region“. In: *Physical Review* 124.1 (1961), S. 128.
- [56] D. E. Eastman u. a. „Surface core-level binding-energy shifts for GaAs (110) and GaSb (110)“. In: *Physical Review Letters* 45.8 (1980), S. 656.
- [57] Lothar Bischoff und Jochen Teichert. „Focused ion beam sputtering of silicon and related materials“. In: *Manuskript, Forschungszentrum Rossendorf* (1998).
- [58] Rudi Albert Hakvoort. *Applications of positron depth profiling*. Interfacultair Reactor Instituut, Technische Universiteit Delft, 1993.
- [59] James F. Ziegler und Jochen P. Biersack. „The stopping and range of ions in matter“. In: *Treatise on Heavy-Ion Science* (1985), S. 93–129.
- [60] Mark T. Robinson und Ian M. Torrens. „Computer simulation of atomic-displacement cascades in solids in the binary-collision approximation“. In: *Physical Review B* 9.12 (1974), S. 5008.
- [61] Roger Smith. *Atomic and ion collisions in solids and at surfaces: theory, simulation and applications*. Cambridge University Press, 2005.
- [62] A. van Veen u. a. „Analysis of positron profiling data by means of “VEPFIT”“. In: *AIP Conference Proceedings*. Bd. 218. 1. AIP. 1991, S. 171–198.
- [63] A. Van Veen u. a. „VEPFIT applied to depth profiling problems“. In: *Applied Surface Science* 85 (1995), S. 216–224.
- [64] Jacques Bourgoin. *Point defects in semiconductors II: experimental aspects*. Bd. 35. Springer Science & Business Media, 2012.
- [65] E. Hirschmann. „Optimierung der Positronen-Annihilation-Lebensdauer-Spektroskopie durch die Einführung eines digitalen Messsystems und dessen Anwendung zur Untersuchung der Frühstadien in Aluminiumlegierungen“. Masterarbeit. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2016.

- [66] Mohamed Elsayed. *The appearance of vacancies during Cu and Zn diffusion in III-V compound semiconductors*. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2011.
- [67] Harold R. Kaufman und Raymond S. Robinson. *Ion source design for industrial applications*. Colorado State University, Department of Physics, 1982.
- [68] Andrew M Gabor u. a. „High-efficiency  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  solar cells made from  $(\text{In}_x, \text{Ga}_{1-x})_2\text{Se}_3$  precursor films“. In: *Applied Physics Letters* 65.2 (1994), S. 198–200.
- [69] Nowshad Amin. „Promises of  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  thin film solar cells from the perspective of material properties, fabrication methods and current research challenges“. In: *Journal of Applied Sciences* 11.3 (2011), S. 401–410.
- [70] Bent Nielsen u. a. „ $\text{SiO}_2/\text{Si}$  interface probed with a variable-energy positron beam“. In: *Applied Physics Letters* 51.13 (1987), S. 1022–1023.
- [71] S. Dannefaer. „Defects and oxygen in silicon studied by positrons“. In: *Physica Status Solidi (a)* 102.2 (1987), S. 481–491.
- [72] J. Mäkinen u. a. „Positron trapping at vacancies in electron-irradiated Si at low temperatures“. In: *Physical Review B* 39.14 (1989), S. 10162.
- [73] K. Saarinen u. a. „Identification of vacancy-impurity complexes in highly n-type Si“. In: *Physical Review Letters* 82.9 (1999), S. 1883.
- [74] T. Sakurai u. a. „Dependence of Se beam pressure on defect states in CIGS-based solar cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95.1 (2011), S. 227–230.
- [75] M. R. M. Elsharkawy u. a. „Characterization of vacancy defects in  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  by positron annihilation spectroscopy“. In: *AIP Advances* 6.12 (2016), S. 125031.
- [76] P. Mascher, S. Dannefaer und D. Kerr. „Positron trapping rates and their temperature dependencies in electron-irradiated silicon“. In: *Physical Review B* 40.17 (1989), S. 11764.
- [77] Takeo Iwai, Yasuo Ito und Masanori Koshimizu. „Vacancy-type defect production in iron under ion beam irradiation investigated with positron beam Doppler broadening technique“. In: *Journal of Nuclear Materials* 329 (2004), S. 963–966.
- [78] A. Kinomura u. a. „In-situ positron lifetime spectroscopy of radiation damage by simultaneous irradiation of slow-positron and ion beams“. In: *Journal of Physics: Conference Series*. Bd. 443. 1. IOP Publishing, 2013, S. 012043.
- [79] J. M. Campillo Robles, E. Ogando und F. Plazaola. „Positron lifetime calculation for the elements of the periodic table“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 19.17 (2007), S. 176222.
- [80] K. Petters. „Untersuchung des Bildungs- und Ausheilverhaltens von bestrahlungsinduzierten Defekten in Metallen“. Diplomarbeit. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1998.
- [81] B. T. A. McKee, W. Triftshäuser und A. T. Stewart. „Vacancy-formation energies in metals from positron annihilation“. In: *Physical Review Letters* 28.6 (1972), S. 358.

- [82] C. L. Snead Jr., Thomas M. Hall und A. N. Goland. „Vacancy-Impurity Binding Energy in Aluminum—1.7 at.% Zinc Using Positron-Annihilation Lifetimes“. In: *Physical Review Letters* 29.1 (1972), S. 62.
- [83] H. Rajainmäki u. a. „Nucleation and growth of helium bubbles in aluminum between 20 and 900 K“. In: *Physical Review B* 38.2 (1988), S. 1087.
- [84] Arnold F. Hollemann, E. Wiberg und N. Wiberg. „Lehrbuch der Anorganischen Chemie (91.-100.)“. In: *Auflage (W. de Gruyter, Berlin 1985) p 621* (1985).
- [85] M. Maekawa und A. Kawasuso. „Characterization of helium bubbles in Si by slow positron beam“. In: *Journal of Physics: Conference Series*. Bd. 225. 1. IOP Publishing. 2010, S. 012032.
- [86] A. Seeger und M. L. Swanson. „Vacancies and diffusion mechanisms in diamond structure semiconductors“. In: *Lattice Defects in Semiconductors* (1968), S. 93–130.
- [87] Roland Würschum. „Untersuchung von Fehlstellen in Halbleitern mit der Positronenstrahlung“. Diss. Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart, 1989.
- [88] J. Throwe u. a. „Search for thermally generated monovacancies in silicon using monoenergetic positrons“. In: *Physical Review B* 40.17 (1989), S. 12037.
- [89] V. M. Vishnyakov u. a. „Helium bubble growth in silicon: ripening or bubble motion and coalescence?“ In: *Solid State Phenomena*. Bd. 82. Trans. Tech. Publ. 2002, S. 267–272.
- [90] J. Nissilä u. a. „The stabilization of a positron lifetime spectrometer with a high-accuracy time reference“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 466.3 (2001), S. 527–537.



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Erstellung meiner Dissertation unterstützt haben.

Danken möchte ich ganz herzlich Prof. Dr. Reinhard Krause-Rehberg für die Möglichkeit das interessante Thema in seiner Arbeitsgruppe zu bearbeiten, sowie für die Unterstützung bei offenen Fragen.

Außerdem danke ich den Gutachtern für die Übernahme der Bewertung meiner Dissertation.

Des Weiteren bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt und der Elektronikwerkstatt. Ein besonderer Dank gebührt dabei Andreas Müller, der mich bei aufgetretenen Fragen oder Problemen stets mit Rat und Tat unterstützte.

Ein großer Dank geht an das Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik und der FG Photovoltaik in Halle, sowie an das Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf für die Präparation der in dieser Arbeit untersuchten Proben. Weiterhin danke ich Wolfgang Anwand, Dr. Andreas Wagner und Dr. Maciej Oskar Liedke für die Durchführung von Messungen im Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf.

Außerdem danke ich allen Kollegen der Arbeitsgruppe Positronenannihilation für das angenehme Arbeitsklima und die anregenden Diskussionen.

Sehr dankbar bin ich Florian Rittweger und Dr. Matthias Maiberg für die Hilfe bei der Korrektur meiner Arbeit.

Ein großer Dank gilt meiner Familie. Vielen Dank für die Unterstützung und Geduld während der gesamten Zeit.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Freundin Olga Wid bedanken. Sie gab mir den Rückhalt und die moralische Unterstützung in allen schwierigen Situationen.



## Eidesstattlicher Erklärung

Hiermit versichere ich, Marco John, dass ich die vorliegende Arbeit, „**Untersuchung tiefenabhängiger Defektprofile mittels monoenergetischen Positronenstrahl-systems bei simultanem Ionenbeschuss**“, selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Stellen in der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form in keiner anderen Fakultät vorgelegt.

Halle, den 29. August 2017

# Lebenslauf

## Persönliche Angaben:

Vor- und Nachname: Marco John  
Anschrift: Ernst-Kromayer-Straße 11, 06112 Halle (Saale)  
E-Mail: marco\_john@gmx.de  
Geburtsdatum: 06.02.1988  
Geburtsort: Halle (Saale)  
Staatsangehörigkeit: Deutsch

## Ausbildung:

Seit Januar 2014 Promotionsstudium an der MLU Halle-Wittenberg  
Okt. 2011 – Dez. 2013 Master Physik an der MLU Halle-Wittenberg  
Masterarbeit: „Untersuchungen an Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen bei Variation der Absorberdicke“  
Okt.2007 – Sep. 2011 Bachelor Physik an der MLU Halle- Wittenberg  
Bachelorarbeit: „Aufbau eines Streuexperimentes zur Untersuchung von Mikroresonatoren“  
Aug. 2000 – Jul. 2007 „Christian-Wolff-Gymnasium“, Halle (Saale)  
Abschluss: Abitur

Halle (Saale), 29.August 2017