

# Defektcharakterisierung in Halbleiterschichten mit Hilfe der Positronenannihilation



## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
Dr. rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

**Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg**

von Herrn Dipl. Phys.

**Frank Börner**

geb. am 23.03.1971 in Merseburg

Gutachter:

- (1) Priv.-Doz. Dr. R. Krause-Rehberg (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
- (2) Prof. Dr. B.K. Meyer (Justus-Liebig-Universität Gießen)
- (3) Prof. Dr. W. Triftshäuser (Universität der Bundeswehr München)

Halle/Saale, 07. Juli 2000



# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	iii
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Defekte in Halbleiterkristallen</b>	<b>4</b>
2.1 Kristallwachstum . . . . .	5
2.2 Deformation . . . . .	7
2.2.1 Punktdefekterzeugung durch Versetzungsbewegung . . . . .	8
2.3 Ionenimplantation . . . . .	9
2.3.1 Theoretische Beschreibung der Ionenimplantation . . . . .	10
2.3.2 Bestrahlungsdefekte . . . . .	12
2.4 Ausheilung . . . . .	13
<b>3 Positronenannihilation</b>	<b>15</b>
3.1 Grundlagen der Positronenannihilation . . . . .	15
3.1.1 Wechselwirkung der Positronen mit dem Festkörper . . . . .	16
3.2 Positronenlebensdauerspektroskopie . . . . .	19
3.3 Dopplerverbreiterungsspektroskopie . . . . .	21
3.3.1 Messung der Dopplerverbreiterung der Annihilationslinie . . . . .	23
3.3.2 Parametrisierung der Dopplerverbreiterung der Annihilationslinie . . . . .	23
3.4 Doppler-Koinzidenzspektroskopie . . . . .	26
3.5 Positronenstrahlmethode . . . . .	29
3.5.1 Bestimmung von Defektprofilen . . . . .	30
<b>4 Oberflächennahe Schädigung von GaAs-Wafern durch mechanische Bearbeitung</b>	<b>33</b>
4.1 Oberflächennahe Schädigung von GaAs-Wafern durch Sägen . . . . .	33
4.1.1 Mikroskopische Struktur der Waferoberfläche . . . . .	34
4.1.2 Bestimmung des Schädigungsprofils . . . . .	34
4.1.3 Einfluß der Oberflächenstruktur . . . . .	38
4.1.4 Charakterisierung der leerstellenartigen Defekte . . . . .	39
4.1.5 Ausheilverhalten der Defekte . . . . .	42
4.1.6 Mikroskopische Struktur der oberflächennahen Schicht . . . . .	44
4.2 Oberflächennahe Schädigung von GaAs-Wafern durch Schleifen . . . . .	45
4.2.1 Mikroskopische Struktur der Waferoberfläche . . . . .	46
4.2.2 Bestimmung des Schädigungsprofils . . . . .	47
4.2.3 Charakterisierung der leerstellenartigen Defekte . . . . .	47
4.2.4 Ausheilverhalten der Defekte . . . . .	48

4.2.5	Mikroskopische Struktur der oberflächennahen Schicht . . . . .	50
4.3	Diskussion . . . . .	51
<b>5</b>	<b>Wachstumsdefekte in epitaktischem CuIn(Ga)Se<sub>2</sub></b>	<b>54</b>
5.1	Ausheilung unter Sauerstoff . . . . .	55
5.1.1	Charakterisierung mittels anderer Untersuchungsmethoden . . . . .	55
5.1.2	Charakterisierung mittels Positronenannihilation . . . . .	57
5.2	Diskussion . . . . .	62
<b>6</b>	<b>Defekte nach Implantation von hochenergetischen Ionen in Si</b>	<b>64</b>
6.1	Verbesserung der Tiefenauflösung der Positronenstrahltechnik . . . . .	65
6.1.1	Abtrag von Oberflächen durch Ionen-Zerstäubung . . . . .	66
6.1.2	Strahlenschäden durch Ionen-Zerstäubung . . . . .	71
6.2	Defektverteilung nach Ausheilung von ionenimplantiertem Si . . . . .	73
6.2.1	Ko-Implantation von Si und P in Si . . . . .	73
6.2.2	Implantation von Si in Si . . . . .	78
6.3	Diskussion . . . . .	84
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>88</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>91</b>
	<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>99</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>101</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>103</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Theoretisch berechnetes Stabilitätsdreieck des Cu-In-Se-Systems in der $\mu_{Cu}$ - $\mu_{In}$ -Ebene	5
2.2	Majoritätsdefekte im Existenzgebiet des ternären Systems CuInSe <sub>2</sub>	5
2.3	Bildungsenergien von $V_{Cu}$ , $V_{In}$ , $Cu_{In}$ , $In_{Cu}$ und $Cu_i$ als Funktion der chemischen Potentiale	6
2.4	Bildungsenergien von $V_{Cu}$ , $V_{In}$ , $Cu_{In}$ , $In_{Cu}$ und $Cu_i$ als Funktion der Fermi-Energie	6
2.5	Schematische Darstellung einer Stufenversetzung	7
2.6	Punktdefekterzeugung durch jog-dragging	9
2.7	Schematische Darstellung des Schneidprozesses zweier Schraubenversetzungen	9
2.8	Qualitativer Verlauf der Bremsquerschnitte $S_e$ und $S_n$	11
2.9	Simulierte Reichweiteverteilungen von in Si implantierten Si-Ionen und der dadurch erzeugten Leerstellen	12
2.10	Schematische Darstellung der Erzeugung eines Frenkel-Paares	13
3.1	Schematische Darstellung der verschiedenen Techniken der Positronenannihilation	16
3.2	Positronenpotentiale für neutrale, negativ und positiv geladene Leerstelle und ein negativ geladenes Ion	18
3.3	Positronenlebensdauerspektren von defektreiem und defektreichem, plastisch deformiertem Silizium	21
3.4	Dopplerverbreiterung der 511 keV-Annihilationslinie	22
3.5	Meßanordnung der Dopplerverbreiterungsspektroskopie	23
3.6	Definition der Linienformparameter $S$ und $W$ am Beispiel von GaAs	24
3.7	Differenz zweier Doppler-verbreiterten Annihilationsspektren	25
3.8	Unterdrückung des Untergrundes im Doppler-Spektrum durch Koinzidenzspektroskopie	27
3.9	Zweidimensionales, koinzidentes Annihilationsspektrum von GaAs:Zn	27
3.10	Doppler-verbreiterte Annihilationsspektren von GaAs, CuIn(Ga)Se <sub>2</sub> , In und Cu	28
3.11	Relative Impulsdichteverteilung der Elektronen von CuIn(Ga)Se <sub>2</sub> , In und Cu	29
3.12	Implantationsprofile $P(z)$ von Positronen in Silizium	31
3.13	Modell-Defektprofil und zugehöriges, simuliertes $S$ -Parameter-Tiefenprofil einer tiefen inneren, defektreichen Schicht	32
3.14	Modell-Defektprofil und zugehöriges, simuliertes $S$ -Parameter-Tiefenprofil einer inneren, defektreichen Schicht nahe der Oberfläche	32
4.1	Typischer Mikro-Riß auf einer GaAs-Waferoberfläche nach dem Sägen	34
4.2	Überblick über eine typische Oberfläche eines GaAs-Wafers nach dem Sägen	34
4.3	$S(E)$ -Kurven der geschädigten Schicht eines GaAs-Wafers nach dem Sägen und drei Ätzschritten	35
4.4	Rekonstruiertes $S$ -Parameter-Profil eines oberflächengeschädigten GaAs-Wafers nach dem Sägen	36
4.5	Rekonstruierte $S$ -Parameter-Profile von GaAs-Wafern nach dem Sägen	37

4.6	Berechnetes Defektprofil eines GaAs-Wafers nach dem Sägen . . . . .	37
4.7	Monte-Carlo-Simulation des Anteils der an einer GaAs-Oberfläche annihilierenden Positronen . . . . .	38
4.8	$S(W)$ -Analyse eines GaAs-Wafers nach dem Sägen . . . . .	39
4.9	Positronenlebensdauer als Funktion der Positronenenergie für einen GaAs-Wafer nach dem Sägen . . . . .	41
4.10	Isochrone Ausheilung der durch Sägen von GaAs-Wafern induzierten leerstellenartigen Defekte . . . . .	43
4.11	$S(W)$ -Analyse der isochronen Ausheilung von GaAs-Wafern nach dem Sägen . . . . .	43
4.12	Positronenlebensdauer als Funktion der Positronenenergie für einen GaAs-Wafer nach dem Sägen und nach Ausheilung des Wafers bei 600 und 800 K . . . . .	44
4.13	TEM-Aufnahme von Versetzungshalbschleifen in GaAs-Wafern nach dem Sägen . . . . .	45
4.14	TEM-Aufnahme von Versetzungsschneiden in GaAs-Wafern nach dem Sägen . . . . .	45
4.15	Oberflächenstruktur eines GaAs-Wafers nach dem Schleifen aufgenommen mittels Raster-Kraft-Mikroskop . . . . .	46
4.16	Kontrast-Analyse einer AFM-Aufnahme eines GaAs-Wafers nach dem Schleifen . . . . .	46
4.17	$S$ -Parameter-Tiefenprofile von GaAs-Wafern nach den Prozeßschritten Schleifen und Sägen . . . . .	47
4.18	$S(W)$ -Analyse für GaAs-Wafer nach den Prozeßschritten Schleifen und Sägen . . . . .	48
4.19	Isochrone Ausheilung der durch Schleifen von GaAs-Wafern induzierten leerstellenartigen Defekte . . . . .	49
4.20	$S(W)$ -Analyse der isochronen Ausheilung von GaAs-Wafern nach dem Schleifen . . . . .	49
4.21	Verbreiterung der $S$ -Parameter-Tiefen-Profile von GaAs-Wafern nach dem Schleifen während der Ausheilung . . . . .	50
4.22	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer im Querschnitt präparierten GaAs-Probe nach dem Schleifen . . . . .	51
5.1	PL-Spektren einer In-reichen unbehandelten, einer unter Ar getemperten und einer an Luft getemperten sowie von einer Cu-reichen $\text{CuInSe}_2$ -Schicht . . . . .	56
5.2	SIMS-Tiefenprofile von $\text{CuIn(Ga)Se}_2$ im Zustand nach dem Wachstum und nach Temperung an Luft . . . . .	57
5.3	$S(E)$ -Kurven und $S(W)$ -Analyse von $\text{CuIn(Ga)Se}_2$ -Schichten im Zustand nach dem Wachstum, nach Temperung an Luft bei 300°C und 400°C und nach Temperung unter Ar-Atmosphäre bei 400°C . . . . .	58
5.4	Mittlere Positronenlebensdauer von $\text{CuIn(Ga)Se}_2$ -Schichten im Zustand nach dem Wachstum und nach Temperung an Luft bei 400°C als Funktion der Positronenenergie im Bereich von 5-9 keV . . . . .	59
5.5	$S(T)$ -Kurven einer CIGS-Schicht im Zustand nach dem Wachstum und nach Temperung an Luft und $S(W)$ -Analyse dieser temperaturabhängigen Messung . . . . .	60
5.6	Normierte Impulsdichte-Verteilungen $f(p_L)$ von unbehandeltem und an Luft getempertem CIGS und von den Einzelementen (Cu, In und Se) der Chalkopyrit-Verbindung . . . . .	61
6.1	$S(E)$ -Kurven nach hochenergetischer Ionenimplantation in Cz-Si . . . . .	65
6.2	a-Si/SiO <sub>2</sub> /c-Si-Schichtstruktur aufgenommen mittels Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	67
6.3	$W(E)$ -Kurve einer a-Si/SiO <sub>2</sub> /c-Si-Schichtstruktur . . . . .	67
6.4	$W(E)$ -Kurven nach schrittweisem Abtrag der Oberfläche einer a-Si/SiO <sub>2</sub> /c-Si-Probe . . . . .	68

6.5	Oberflächenspezifische Annihilationsparameter einer a-Si/SiO <sub>2</sub> /c-Si-Probe als Funktion des Oberflächenabtrages . . . . .	69
6.6	Vergleich der <i>W</i> -Parameter-Tiefenprofile mit konventioneller Positronenstrahlmethode mit der Technik des Oberflächenabtrages . . . . .	70
6.7	TRIM-Simulation der Leerstellenverteilung in Si nach Beschuß mit niederenergetischen Ar-Ionen . . . . .	71
6.8	<i>S(E)</i> -Kurven für Si:P vor und nach Abtrag der Oberfläche mittels Ionen-Zerstäubung	72
6.9	<i>S(E)</i> -Kurven für ausgeheiltes hochenergetisch ionenimplantiertes Cz-Si . . . . .	74
6.10	<i>S</i> - und <i>W</i> -Tiefenprofile und Cu-Verteilung für ausgeheiltes, hochenergetisch ionenimplantiertes Cz-Si . . . . .	75
6.11	<i>S</i> -Tiefenprofil und <i>S(W)</i> -Analyse für Si nach hochenergetischer Ionenimplantation, RTA-Ausheilung bei 900°C und Cu-Kontamination . . . . .	76
6.12	<i>S(W)</i> -Analyse für ausgeheiltes, hochenergetisch ionenimplantiertes Cz-Si im Vergleich zur Hakala-Geraden . . . . .	77
6.13	<i>S</i> - und <i>W</i> -Tiefenprofile und Cu-Verteilung für ausgeheiltes, hochenergetisch Si-implantiertes Cz-Si . . . . .	79
6.14	Vergleich des <i>S</i> - und <i>W</i> -Parameters nach Abtrag der Oberfläche mittels Ionen-Zerstäubung und mittels chemischem Ätzen . . . . .	80
6.15	Vergleich des <i>S</i> - und <i>W</i> -Parameters nach Abtrag der Oberfläche mittels chemischem Ätzen für ausgeheiltes, hochenergetisch ionenimplantiertes Si mit und ohne Cu-Kontamination . . . . .	81
6.16	Vergleich des <i>R</i> -Parameters für hochenergetisch ionenimplantiertes Si im Zustand nach der Implantation und nach RTA-Ausheilung mit und ohne Cu-Kontamination	82
6.17	Normierte Impulsdichte-Verteilung $f(p_L)$ resultierend aus der Positronenannihilation in den Defekten in der $R_p/2$ -Region für hochenergetisch Si-implantiertes Si . .	83
6.18	Normierte Impulsdichte-Verteilung $f(p_L)$ resultierend aus der Positronenannihilation in den Defekten in der $R_p$ -Region für hochenergetisch Si-implantiertes Si . . .	83





# 1. Einleitung

Die Charakterisierung der Stoffe hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit als Leiter und Isolatoren ist seit 1729 (S. Gray) allgemein üblich. Ein Jahrhundert später fand M. Faraday beim Silbersulfid einen negativen Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes und damit eine auffällige Eigenschaft eines Vertreters derjenigen Stoffklasse, die wir heute als Halbleiter bezeichnen.

In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts waren schon vier wesentliche Eigenschaften des halbleitenden Zustandes bekannt. Außer dem oben genannten negativen Temperaturkoeffizienten waren das: Die Gleichrichterwirkung (Braun, 1874), die lichtelektrische Leitung (Smith, 1873) und der Sperrschichtfotoeffekt (Becquerel, 1839). Auch die technische Nutzung der Halbleiter begann in diesem Zeitabschnitt. 1876 wurde von Adams und Day das erste Fotoelement, 1883 der erste Trockengleichrichter von Fritts konstruiert und zu Beginn des 20. Jahrhunderts die Eignung von Halbleitern im Spitzendetektor zum Nachweis hochfrequenter Ströme erkannt.

Die Untersuchungen der lichtelektrischen Leitung der Ionenkristalle durch Joffe (1906), das Bändermodell von Wilson (1931), die Ausarbeitung der Gleichrichtertheorie unabhängig voneinander durch Davydov, Mott und Schottky (1939), die Arbeiten von Frenkel, Nordheim und vieler anderer aus den dreißiger und vierziger Jahren des 20. Jahrhunderts sind nur einige Beispiele für die damalige physikalische Forschung auf dem Halbleitergebiet. Die Entdeckung des Transistoreffektes durch Bardeen, Brattain und Shockley im Jahre 1947 war ein Beitrag zur Halbleiterphysik von herausragender praktischer Bedeutung und gab den entscheidenden Impuls zur raschen und breiten Entwicklung der Halbleiterelektronik, deren Produkte unser heutiges Leben wesentlich mitbestimmen.

Gitterdefekte beeinflussen oder bestimmen sogar die meisten der elektrischen und optischen Eigenschaften der Halbleiter und sind demgemäß von wesentlicher technologischer Bedeutung. Die Charakterisierung solcher Störungen des Kristalls auf atomistischer Skala ist nur mit wenigen Untersuchungsmethoden möglich, von denen eine die Positronenannihilationsspektroskopie mit ihrer Sensitivität auf leerstellenartige Defekte darstellt. Moderne Halbleiteranwendungen basieren oft auf Schichtstrukturen, wie z.B. epitaktisch gewachsene oder implantierte Schichten. Die konventionelle Positronenannihilationsspektroskopie, die Positronen mit einer breiten Energieverteilung nach  $\beta^+$ -Zerfall einer radioaktiven Quelle nutzt, ist nicht geeignet zur Untersuchungen von oberflächennahen Schichten. Dieses Problem konnte mit der Entwicklung der Positronenstrahlmethode überwunden werden. Monoenergetische Positronen, die als Ergebnis einer Moderation gewonnen wurden, werden als Strahl bis zur Probe geführt. Die Variation der in einem Beschleuniger an die Positronen übergebenen Energie ermöglicht die Aufnahme der Annihilationscharakteristika als Funktion der Implantationstiefe der Positronen in das zu untersuchende Material.

Die Entwicklung der relativ jungen Positronenstrahlmethode ist nicht abgeschlossen. So ist es durch elektronische Pulsung des sonst kontinuierlichen Strahls möglich, auch tiefenabhängig Positronenlebensdauern zu bestimmen [Kög88, Aka90]. Bei weiterer Fokussierung des Positronenstrahls ist es sogar möglich das Prinzip eines Positronenmikroskops technisch zu verwirklichen [Gre97, Dav97, Tri97]. Die Hauptanwendung der Positronenstrahlmethode wird auch in der Zukunft in der Charakterisierung von Defekten in einer oberflächennahen Schicht und der Bestimmung

der Verteilung dieser Defekte also des Defektprofils liegen. Es muß allerdings zur Kenntnis genommen werden, daß die Leistungsfähigkeit der Positronenstrahlmethode, wie sie bisher zur Verfügung steht, noch wesentlich verbessert werden kann, z.B. durch Kombination mehrerer Annihilationscharakteristika zur Defektcharakterisierung (Positronenlebensdauer, Doppler-Verbreiterung der Annihilationslinie und deren temperaturabhängiges Verhalten) oder eine Verbesserung der Technik zur Bestimmung von Defektverteilungen.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß mit der Positronenstrahlmethode ein sehr gutes Werkzeug zur Beantwortung physikalischer Fragen technologischer Probleme zur Verfügung steht. Es soll verdeutlicht werden, daß es zur Lösung von physikalischen Problemstellungen der Defektcharakterisierung notwendig ist, nicht nur die Möglichkeiten zur Kombination der verschiedenen Methoden der Positronenannihilation zu nutzen, sondern auch die Ergebnisse dieser Messungen im Zusammenhang mit den Ergebnissen anderer physikalischer Untersuchungsmethoden an gleichen bzw. identischen Proben zu diskutieren. Des weiteren werden Lösungen zur Erweiterung der Technik, die teilweise als Ideen in der Literatur diskutiert wurden, praktisch umgesetzt, so daß es nun möglich ist, genauere Kenntnis über leerstellenartige Defekte in oberflächennahen Schichten zu erlangen, die bisher nur unzureichend charakterisierbar waren. Ziel der Arbeit war es, die Leistungsfähigkeit solcher neueren Techniken der Positronenstrahlmethode an wissenschaftlich und technologisch interessanten Problemstellungen der Halbleiterforschung aufzuzeigen. Dabei wurden Beispiele gewählt, in denen die zu untersuchenden Gitterstörungen in ihrer Entstehung unterscheidbar sind in Defekte nach dem Kristallwachstum, Defekte nach mechanischer Deformation und Defekte nach Ionenimplantation.

Ein Defizit in der Verwendung der Positronenstrahlmethode liegt in der begrenzten Implantationstiefe der Positronen und damit der Tiefe, für die Informationen über eventuell vorhandene Defekte gewonnen werden können. Hier bietet der schrittweise Abtrag der Oberfläche einen Ausweg zur Überwindung dieses Problems [Kau97]. Die technische Umsetzung dieser Idee für das Material Galliumarsenid (GaAs) und die Anwendung dieser Technik auf ein technologienahes Problem konnte im Rahmen dieser Arbeit für mechanisch deformierte, oberflächennahe Schichten von GaAs-Wafern nach Sägen und Schleifen in Zusammenarbeit mit der Freiburger Compound Materials GmbH demonstriert werden.

Die Entscheidbarkeit, auf welchem Untergitter sich ein Punktdefekt in einem Verbindungskristall befindet, zählt zu den wesentlichen Merkmalen der Charakterisierung von Halbleiterdefekten. Solch ein Nachweis kann unter Ausnutzung der chemischen Spezifik der Doppler-verbreiterten Annihilationslinie insbesondere im Vergleich mit theoretisch berechneten Annihilationsspektren gelingen [Geb99b, Geb00]. Für die quarternäre Verbindung Kupferindiumgalliumdiselenid ( $\text{CuIn(Ga)Se}_2$ ) kann in dieser Arbeit gezeigt werden, daß die Verwendung der Doppler-Koinzidenzspektroskopie eine genauere Charakterisierung der leerstellenartigen Defekte nach dem Wachstum von epitaktischen Dünnschichten dieses als Solarzellenmaterial genutzten Verbindungshalbleiters erlaubt. Dazu wurde eine Technik der Anpassung von experimentell bestimmten Annihilationsspektren der Einzellemente (Cu, In, Se) an das Spektrum der Verbindung  $\text{CuIn(Ga)Se}_2$  angewandt, deren praktische Umsetzung so bisher noch nicht zur wissenschaftlichen Diskussion gestellt wurde.

Die Verbesserung der Tiefenauflösung der Positronenstrahlmethode durch Abtragen definierter, dünner Schichten der Oberfläche ist ein angestrebtes Ziel, das zur detaillierteren Charakterisierung von Defektstrukturen führen kann [Fuj93, Col99, Kni98]. Eine neue praktische Verwirklichung dieser Idee, den Abtrag durch Ionen-Zerstäubung zu realisieren, wird in dieser Arbeit präsentiert. Die erhöhte Auflösung dieser neuen Technik wurde genutzt, um die Defektverteilung nach Ausheilung von hochenergetisch ionenimplantiertem Silizium (Si) genauer bestimmen zu können.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: Im Kapitel 2 werden einige grundlegende Mechanismen der Defektentstehung beim Kristallwachstum, bei mechanischer Deformation und bei der Ionenimplantation vorgestellt. Das Kapitel 3 befaßt sich mit den experimentellen Methoden der Positronenannihilation. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse zur Defektcharakterisierung in der oberflächennahen Region von GaAs-Wafern nach den technologischen Prozeß-Schritten Sägen und Schleifen gezeigt. Das Kapitel 5 enthält die Ergebnisse der Untersuchungen an (CuIn(Ga)Se<sub>2</sub>)-Dünnschicht-Solarzellenstrukturen nach dem Wachstum der ternären Verbindung und nach Ausheilung unter Einwirkung von Sauerstoff. Im Kapitel 6 werden die gewonnenen Erkenntnisse zur Defektverteilung nach Ausheilung von hochenergetisch ionenimplantiertem Si dargelegt und im Rahmen bestehender Modelle diskutiert.

## 2. Defekte in Halbleiterkristallen

Der kristallisierte Zustand der Materie ist dadurch charakterisiert, daß die überwiegende Mehrheit der atomaren Bausteine (im Falle von Halbleitern: Atome) über relativ große Bereiche und relativ große Zeitspannen in regelmäßiger, dreidimensional periodischer Weise angeordnet ist und so ein Raumgitter aufgebaut wird.

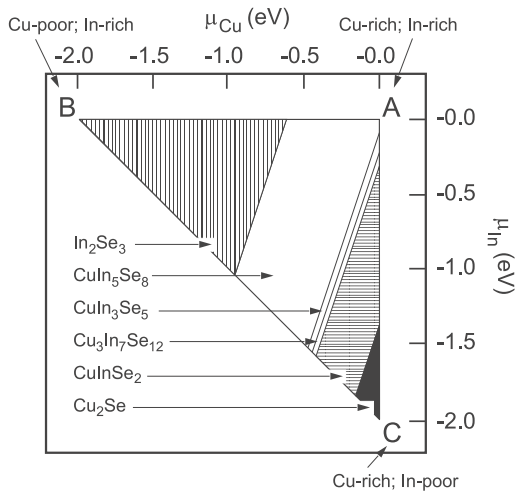
Die Formulierung „überwiegende Mehrzahl der atomaren Bausteine“ weist darauf hin, daß ein gewisser Anteil von fehlgeordneten Bausteinen zum Erscheinungsbild des kristallinen Zustandes gehört. Die „relativ großen Bereiche“ beziehen sich auf die Abmessungen der Bausteine bzw. auf die Gitterkonstanten. Die „relativ großen Zeitspannen“ verstehen sich im Vergleich zu solchen Zeitspannen, in welchen sich die atomaren Bausteine nicht auf einem ihnen zukommenden Gitterplatz befinden (z.B. bei Platzwechsel-, Diffusions- und Gleitvorgängen). Die Anordnung der Bausteine in „regelmäßiger Weise“ schließt gewisse Freiheiten ein, so z.B. Schwingungen um einen Mittelpunkt. Der Idealkristall ist also durch eine streng gesetzmäßige Anordnung, die Kristallstruktur, der Atome bzw. Ionen definiert.

Der Realkristall weicht in vielem von dieser idealen Struktur ab. Er enthält Gitterfehler, die für fast alle makroskopischen Eigenschaften, insbesondere die mechanischen und elektrischen, von entscheidender Bedeutung sind. Diese Defekte können nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht während des Wachstums des Einkristalls als Reaktion des Systems auf eine Stöchiometrieabweichung entstanden sein. Solche Defekte werden im Allgemeinen als native Defekte bezeichnet.

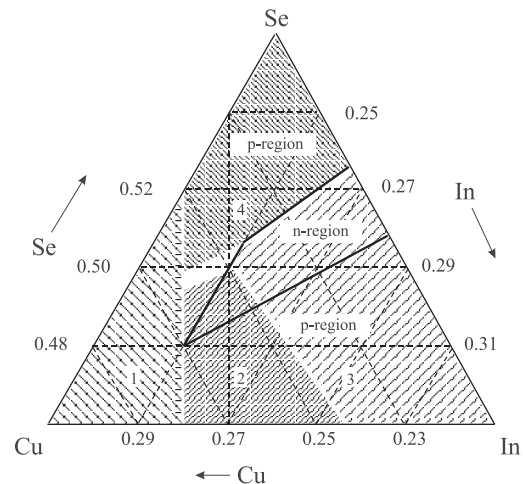
Entstehen Kristallfehler durch Fremdeinwirkung auf den Festkörper, so geschieht dies nicht im thermodynamischen Gleichgewicht und die Defekte werden im Kristallgitter eingefroren. Solche Defekte müssen als Nichtgleichgewichtsdefekte charakterisiert werden. Sie können bei Annäherung des Systems an das thermodynamische Gleichgewicht ausheilen oder zumindest energetisch günstigere Konfigurationen annehmen.

Nichtgleichgewichtsdefekte können ihre Ursache in verschiedenartigen äußeren Störungen auf das System „Kristall“ haben. Zu solchen Störungen zählen vor allem das Wachstum von Kristallen weit ab vom thermodynamischen Gleichgewicht z.B. mittels Molekularstrahlepitaxie. Ist ein Festkörper der Bestrahlung energiereicher Teilchen ausgesetzt, können diese Nichtgleichgewichtsdefekte induzieren. Eine solche Bestrahlung kann bewußt zur Beeinflussung von Materialeigenschaften angewendet werden wie z.B. bei der Ionenimplantation oder aber gewünschte Eigenschaften von Materialien beeinträchtigen wie z.B. Solarzellenschädigung im Weltraum durch kosmische Strahlung. Ein Kristall kann in seiner Struktur auch durch äußere mechanische Kräfte gestört werden und durch Einbau von Defekten auf diesen Einfluß reagieren. Als Beispiel kann hierfür die mechanische Bearbeitung von Einkristallen (z.B. nach der Halbleiterkristallzüchtung) genannt werden. Dazu zählen z.B. das Sägen von Festkörpern oder das Schleifen und Polieren von Festkörperoberflächen.

In den nächsten Abschnitten wird an Hand von Beispielen, die für diese Arbeit relevant sind, das Auftreten und die Natur von Defekten näher erläutert. Dabei wird auf Defekte eingegangen, die während des Wachstums von Kristallen entstehen, wie sie in  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ -Dünnschichten im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Bei der mechanischen Bearbeitung von Einkristallen



**Abbildung 2.1:** Theoretisch berechnetes Stabilitätsdreieck des Cu-In-Se-Systems in der  $\mu_{Cu}$ - $\mu_{In}$ -Ebene [Zha98]. In Abhängigkeit der Variation der Komposition des Systems (hier durch die chemischen Potentiale  $\mu$  von Cu und In, ausgedrückt) bilden sich verschiedene feste Phasen heraus. Das in der Züchtung gewünschte  $CuInSe_2$  kann nicht aus beliebigen Anteilen der drei Spezies Cu, In und Se realisiert werden.



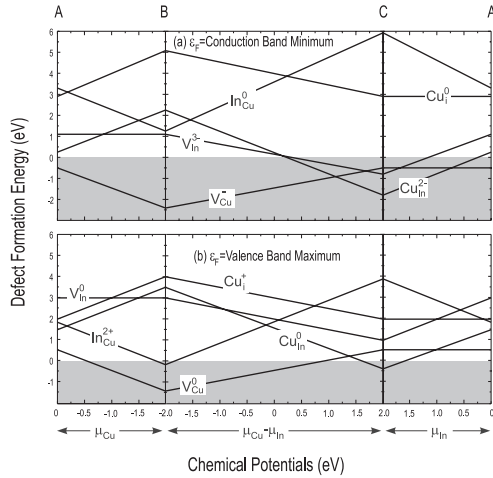
**Abbildung 2.2:** Theoretisch berechnete Majoritätsdefekte im Existenzgebiet des ternären Systems  $CuInSe_2$  [Pol98b]. Im thermodynamisch erlaubten Kompositionsbereich des festen  $CuInSe_2$  wird die Abweichung von der Stöchiometrie in verschiedenen Bereichen durch verschiedene Defektarten dominiert: (1)  $Cu_{Se}^{2+}$ ,  $Cu_{In}^{2-}$ ; (2)  $V_{Se}^{2+}$ ,  $In_{Se}^{2-}$ ,  $Cu_{Se}^{2-}$ ; (3)  $In_{Cu}^{2-}$ ,  $V_{Cu}^-$ ; (4)  $In_{Cu}^{2+}$ ,  $V_{In}^{2-}$ ,  $V_{Cu}^-$ .

werden durch Deformation ebenfalls Fehler in der Kristallstruktur erzeugt. Diese Art von Defekten waren Gegenstand der Untersuchungen an GaAs-Wafern, die die technologischen Prozesse Sägen und Schleifen durchlaufen hatten. Es werden in einem weiteren Abschnitt Bestrahlungsdefekte, wie sie durch Ionenimplantation induziert werden, ausführlicher behandelt. Mit der Charakterisierung solcher Strahlenschäden sollte sich im Rahmen der Untersuchungen an Silizium nach Implantation mit hochenergetischen Ionen auseinander gesetzt werden.

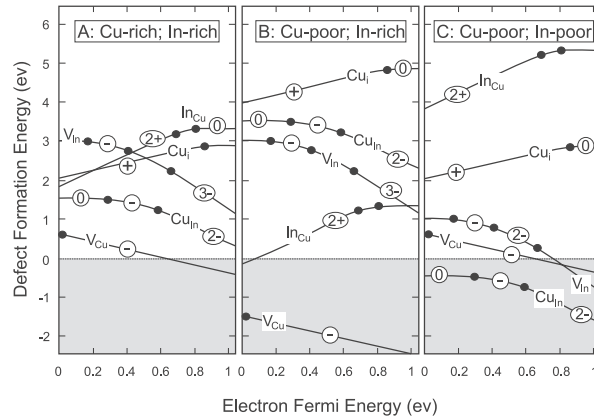
## 2.1 Kristallwachstum

Ein Kristall wächst an der Grenzfläche eines Kristalls mit der Flüssigphase (z.B. Züchtung aus der Schmelze) oder der Dampfphase (z.B. Molekularstrahlepitaxie) durch schrittweise Anlagerung von Atomen, um Einheitszellen des Kristallgitters nacheinander aufzubauen. Nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht wird sich ein Kristall mit einer bestimmten Konzentration an Gitterdefekten herausbilden. Mit größeren Wachstumsraten wird eine höhere Dichte dieser Defekte kinetisch generiert werden. Während des Wachstums bei tieferen Temperaturen werden fehlerbehaftete Atomkonfigurationen in großer Konzentration eingefroren werden.

Reine Halbleiter wie Silizium können keiner Stöchiometrieabweichung unterliegen, da sie nur aus einer Art von Atomen bestehen. Für Verbindungshalbleiter wie GaAs als binäres System oder  $CuInSe_2$  als ternäres System gilt dies nicht. Schwankt die Zusammensetzung der atomaren Bausteine über bestimmte Grenzen hinweg, können sich bei der Züchtung andere als die gewünschte kristalline Phase herausbilden. Dies ist für  $CuInSe_2$  als Beispiel in einem theoretisch ermitteltem Stabilitätsbereich dargestellt (siehe Abb. 2.1). Die erlaubte Stöchiometrieabweichung im Existenz-



**Abbildung 2.3:** Bildungsenergien von  $V_{Cu}$ ,  $V_{In}$ ,  $Cu_{In}$ ,  $In_{Cu}$  und  $Cu_i$  als Funktion der chemischen Potentiale  $\mu_{Cu}$ ,  $\mu_{Cu} - \mu_{In}$  und  $\mu_{In}$  [Zha98]. Im Fall (a) liegt das Fermie-Niveau am Leitungsbandminimum und im Fall (b) am Valenzbandmaximum.



**Abbildung 2.4:** Bildungsenergien von  $V_{Cu}$ ,  $V_{In}$ ,  $Cu_{In}$ ,  $In_{Cu}$  und  $Cu_i$  als Funktion der Fermie-Energie für die Werte der chemischen Potentiale an den Punkten A, B und C (siehe Abb. 2.3) [Zha98]. Der Ladungszustand des Defektes bestimmt den Anstieg der Kurven zwischen den Punkten, die die Werte der Umladungsniveaus der Defekte kennzeichnen.

gebiet der Verbindung ist sehr klein. Jeder Punkt in diesem Existenzgebiet kann nur unter Einstellung bestimmter Parameter realisiert werden. Diese Abhängigkeit ist unmittelbares Resultat der Gibbsschen Phasenregel  $F = C - P + 2$ , wobei  $F$  die Zahl der Freiheitsgrade des Systems,  $C$  die Zahl der enthaltenen Komponenten und  $P$  die Anzahl der Phasen ist. Für das ternäre System  $CuInSe_2$  bedeutet das, daß es drei thermodynamische Freiheitsgrade besitzt.

Eine mögliche Stöchiometrieabweichung muß immer durch Defekte im Raumgitter realisiert werden. Im Falle des  $CuInSe_2$  können dies 12 intrinsische Einfachpunktdefekte sein. Für verschiedene Bereiche des Existenzgebietes dominieren aber meist verschiedene Defekte (siehe Abb. 2.2). Die im Halbleiterkristall enthaltenen intrinsischen Defekte nach der Züchtung müssen aber nicht immer einfacher Natur sein, sondern können auch agglomerieren und kondensierte Systeme wie Leerstellenagglomerate, Versetzungsringe oder Ausscheidungen bilden. Die Defekte in Halbleitern können außerdem in Abhängigkeit von der Lage des Fermi-Niveaus geladen sein.

Welche Art von nativen Defekten sich bildet und welche Konzentration dieser Defekte in dem Kristall nach der Züchtung vorliegt, hängt von der Wahrscheinlichkeit zur Bildung dieses speziellen Defekttyps ab. Parameter, die diese Wahrscheinlichkeit sehr stark beeinflussen, sind die Lage des Fermi-Niveaus bzw. die chemischen Potentiale der beteiligten Atomspezies. Ein Maß für die Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines Defektes unter bestimmten Bedingungen ist dessen Bildungsenergie. Der Defekt mit der niedrigsten Bildungsenergie muß im Gleichgewicht die höchste Konzentration aufweisen. Die Bildungsenergie von Defekten ist experimentell nur schlecht zugänglich. Daher können theoretische Berechnungen herangezogen werden, um Trends vorauszusagen, d.h. welcher Defekttyp wird unter bestimmten Bedingungen dominierend sein. Solche theoretisch ermittelten Bildungsenergien [Zha98] sind für das Beispiel des Chalkopyrites  $CuInSe_2$  in Abhängigkeit vom chemischen Potential (Abb. 2.3) und von der Lage des Fermi-Niveaus (Abb. 2.4) aufgezeigt. Diese Ergebnisse zeigen, daß in In-reichem  $CuInSe_2$  immer die Cu-Leerstelle der dominierende Defekt

sein sollte. Da das theoretisch ermittelte Umladungsniveau ( $-/0$ ) dieses Defektes bei  $E_V + 0.03 \text{ eV}$  [Zha98] liegt, sollte die  $V_{Cu}$  außer in entartetem, hoch p-dotiertem Material immer negativ geladen sein.

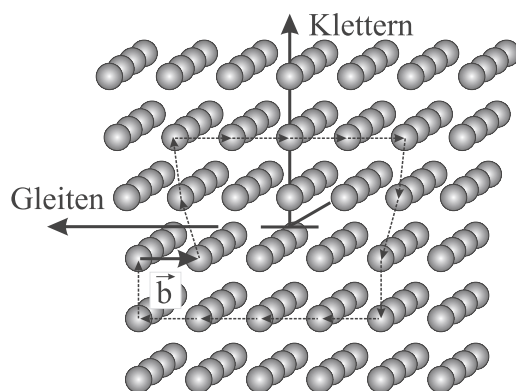
Die Berechnungen von Zhang et al. zeigen aber auch, daß es im  $\text{CuInSe}_2$  nicht nur einfache Defekte geben muß, sondern daß auch Agglomerate aus Einfachpunktdefekten kleine und sogar negative Bildungsenergien haben können. So weist der Komplex  $2V_{Cu}^- + \text{In}_{Cu}^{2+}$  durch seine Coulomb-Wechselwirkung der Einzeldefekte eine Bildungsenergie von  $-4.64 \text{ eV}$  [Zha98] auf. Somit kann von einer spontanen Bildung von solchen Defektanordnungen ausgegangen werden.

## 2.2 Deformation

Wirkt auf bestimmte Festkörper eine ausreichend große mechanische Spannung, d.h. Kraft je Querschnitt, erfahren sie eine bleibende Veränderung in ihrer Form, also eine plastische Deformation. Solche Festkörper bezeichnet man als duktil.

Eine derartige Veränderung in der Form von Festkörpern wird durch die Bewegung von Versetzungen realisiert. Die schematische Darstellung einer Versetzung im Kristallgitter ist in Abb. 2.5 zu sehen. Die Versetzungslinie ist die Linie, die die eingeschobene Kristall-Halbebene berandet. Verbindet man den Start- mit dem Endpunkt eines vollständigen Umlaufes um die Versetzung, spannt sich der Burgers-Vektor  $\vec{b}$  auf. Als Gleitebene wird die Ebene bezeichnet, in der sich die Versetzung durch einfaches Umklappen von Bindungen bewegen kann. Sie wird von der Versetzungslinie und dem Burgers-Vektor aufgespannt. In der Abb. 2.5 steht der Burgers-Vektor senkrecht auf der Versetzungslinie. In diesem Fall spricht man von einer Stufenversetzung, während eine Schraubenversetzung durch einen zur Versetzungslinie parallelen Burgers-Vektor gekennzeichnet ist. Im allgemeinen können der Burgers-Vektor und die Versetzungslinie beliebige Winkel einschließen. Durch das Bewegen der Versetzungslinie ist der Kristallbereich nach deren Durchlaufen gegenüber dem Kristallbereich vor der Versetzungslinie um den Burgers-Vektor verschoben. Auf diese Weise wird die makroskopische Änderung der Form realisiert. Anschaulich ist klar, daß Versetzungen bevorzugt auf den dicht gepackten Ebenen gleiten, da dabei die Gitterverzerrung am geringsten ist.

Für die Bewegung der Versetzung um eine Gittervektor müssen Bindungen im Kristall aufgebrochen werden. Das ist nur unter Energiezufuhr möglich. Zur Beschreibung dieses Vorgangs wurde ein Modell von Peierls eingeführt [Pei40]. Aus der Gleichgewichtslage im Minimum eines Potentials wird die Versetzungslinie über eine Barriere (Peierls-Barriere) in die nächste Gleichgewichtslage verschoben. Aus gittersymmetrischen Gründen ist klar, daß ein solches Potential periodisch (meist



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung einer Stufenversetzung mit Burgers-Umlauf und Gleitebene.  $\vec{b}$  ist der Burgers-Vektor. Die Versetzungslinie, die aus der Zeichenebene heraus zeigt, berandet die von oben eingeschobene Halbebene. Es sind sowohl die Möglichkeiten zur konservativen Bewegung (Gleiten) als auch zur nichtkonservativen Bewegung (Klettern) eingezeichnet.

mit der Periode  $|\vec{b}|$ ) sein muß. Energetisch günstiger als die vollständige Bewegung der Versetzungslinie ist das Verschieben eines Segments über die Peierls-Barriere. Dieses Segment wird von zwei in der Gleitebene liegenden Knicken begrenzt, die als Kinken bezeichnet werden. Weicht ein solcher Knick von der Gleitebene ab, wird er als Jog bezeichnet.

Die Bewegung der Versetzungen kann durch das Vorhandensein von anderen Defekten behindert werden. Zu diesen Defekten können intrinsische Punktdefekte und deren Agglomerate, Fremdatome und Ausscheidungen sowie Versetzungen anderer Gleitebenen gehören. Der Mechanismus der Versetzungsbewegung wird in diesem Fall durch die Gleithindernisse zusätzlich bestimmt. Eine Versetzung kann an mehreren Stellen von solchen Hindernissen festgehalten werden. Durch eine weiterhin wirkende Spannung gleitet die Versetzung zwischen den Hindernissen weiter, wodurch sie sich ausbaucht. Das Hindernis kann überwunden werden, wenn die anliegende Spannung groß genug ist.

Die Versetzungsdichte ist als Versetzungslinienlänge je Volumen definiert. Demnach muß eine Erhöhung der Versetzungsdichte nicht notwendigerweise eine Erhöhung der Zahl der Einzelversetzungen bedeuten. Vielmehr kann ein Ansteigen der Versetzungsdichte auch durch eine Vergrößerung der Linienlänge der vorhandenen Versetzungen realisiert werden. Eine Versetzung kann aus anschaulichen Gründen nicht im Kristall enden. Somit ergeben sich nur zwei mögliche Konfigurationen: die Versetzung bildet einen geschlossenen Ring im Kristall oder sie endet an der Kristalloberfläche. In beiden Fällen kann die Versetzungslinie durch ausbauchen länger werden und damit steigt die Versetzungsdichte an. Solche an der Oberfläche endenden Versetzungshalbringe können z.B. durch mechanische Präparation der Probenoberfläche (Schleifen, Polieren etc.) entstehen.

Die Gleitebene einer Stufenversetzung ist durch den Burgers-Vektor und die senkrecht dazu angeordnete Versetzungslinie eindeutig definiert. Bei der Schraubenversetzung liegt der Burgers-Vektor parallel zur Versetzungslinie. Aus diesem Grund kann eine Schraubenversetzung theoretisch in beliebige Richtungen gleiten. Das Gleiten wird aber, wie oben erwähnt, nur in dicht gepackten Ebenen erfolgen. Durch die Wirkung eines Gleithindernisses (z.B. das Spannungsfeld einer benachbarten Versetzung) kann eine Schraubenversetzung ihre Gleitebene wechseln. Dieses Phänomen wird als Quergleiten bezeichnet. Die Versetzung kann nach dem Überwinden des Hindernisses wieder in die ursprüngliche Gleitebene zurück wechseln. Dabei entstehen Segmente, die eine Gleitebene quer zur ursprünglichen besitzen. Bewegt sich die Versetzung weiter (man spricht dann vom Doppelquergleiten), wirkt das Teilstück der Versetzung zwischen den erwähnten Segmenten als Frank-Read-Quelle (z.B. [Hir82]).

### 2.2.1 Punktdefekterzeugung durch Versetzungsbewegung

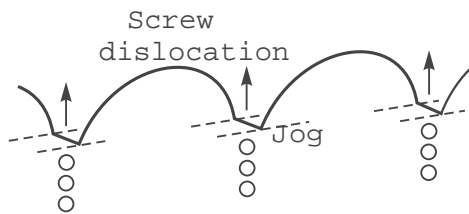
Das Gleiten von Versetzungen wird als konservative Versetzungsbewegung bezeichnet. Versetzungen können sich aber auch nichtkonservativ, d.h., aus der Gleitebene heraus durch Klettern bewegen (siehe Abb. 2.5). Dieser Vorgang ist nur für Versetzungen mit Stufencharakter möglich. Lagern sich z.B. Leerstellen an der eingeschobenen Halbebene einer Stufenversetzung an und setzt sich dieser Prozeß fort, bis eine komplette Reihe vollständig ist, ist die Versetzung um einen Gittervektor senkrecht zur Gleitebene verschoben worden. Prinzipiell kann das Klettern also als eine Quelle oder Senke von Punktdefekten angesehen werden.

1960 wurde von Mott [Mot60] ein Modell vorgeschlagen, bei dem sich eine Sprünge enthaltende Schraubenversetzung unter Emission bzw. Absorption von Punktdefekten bewegt. Dieser Mechanismus wird als jog-dragging<sup>1</sup> bezeichnet und ist in der Abb. 2.6 schematisch dargestellt. Besitzt

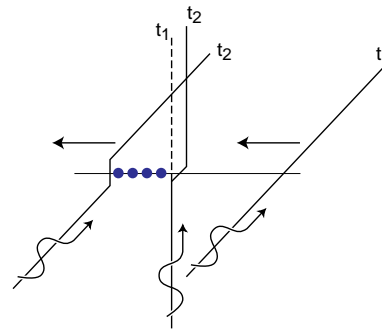
---

<sup>1</sup>engl. für Hinterherziehen von Sprüngen





**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung der Punktdefekterzeugung durch das Hinterherziehen von Sprüngen auf der Versetzungslinie, das sog. jog-dragging [Sta99b]. Gleitet die Schraubversetzung auf ihrer Gleitebene, werden durch das nichtkonservative Mitziehen der Segmente mit Stufencharakter Punktdefekte erzeugt.



**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung des Schneidprozesses zweier Schraubversetzungen (nach [Hüb98]). Bei diesem Vorgang entsteht ein Segment mit Stufencharakter, das nicht in der ursprünglichen Gleitrichtung der Schraubversetzung gleitfähig ist.

eine Schraubversetzung einen Sprung, so stellt dies ein Segment der Versetzung dar, das Stufencharakter hat und dessen Gleitebene senkrecht zu der der Schraubversetzung steht. Beim Gleitvorgang der Schraubversetzung kann dieses Teilsegment nur durch nichtkonservatives Klettern der Bewegung folgen. Dieses Klettern kann durch Emission oder Absorption von Punktdefekten realisiert werden. Wenn im Kristall nur eine geringe Konzentration an Punktdefekten vorhanden ist, wird die Erzeugung von Punktdefekten wahrscheinlicher. Die dazu notwendige Bildungsenergie für diese Defekte wird durch die auf die Versetzungslinie wirkende Spannung aufgebracht. Abhängig von Gleitrichtung, Burgers-Vektor und Richtung des Sprunges werden Leerstellen oder Zwischengitteratome erzeugt.

Die Sprünge auf der Versetzungslinie einer Schraubversetzung können verschiedene Ursachen haben. Fall (i): Sind die beim Doppelquergleiten entstandenen Segmente mit Stufencharakter nur einen Burgers-Vektor hoch, können sie von der Schraubversetzung unter Emission von Punktdefekten mitgezogen werden. Fall(ii): Schneiden sich zwei Schraubversetzungen, entsteht ein Sprung, da der Halbkristall nach dem Durchlaufen einer Versetzung oberhalb der Gleitebene gegenüber dem unteren Halbkristall und damit auch die Versetzungslinie um einen Burgers-Vektor verschoben ist. Dieser Vorgang ist schematisch in Abb. 2.7 gezeigt. Beim Schneiden von Stufenversetzungen entstehen keine nichtgleitfähigen Sprünge.

Beim jog-dragging sollte eine Kette von Punktdefekten entstehen. Eine solche Konfiguration muß nicht notwendigerweise stabil sein. Für GaAs wurde theoretisch berechnet, daß die Bildungsenergie für Agglomerate aus Leerstellen in dreidimensionaler Anordnung kleiner ist als in einer eindimensionalen [Sta99b]. Aufgrund seiner experimentellen Ergebnisse nach plastischer Deformation von GaAs schlägt Hübner [Hüb98] ein alternatives Modell vor, das davon ausgeht, daß direkt beim jog-dragging Leerstellenagglomerate entstehen.

## 2.3 Ionenimplantation

Die Ionenimplantation ist ein übliches technologisches Verfahren in der planaren Halbleitertechnologie. Die eingebrachten Fremdatome können die elektrischen und optischen Eigenschaften des Halbleitermaterials sehr stark beeinflussen. Aus diesem Grund kann die Ionenimplantation zur

oberflächennahen Dotierung sowie auch zur Schaffung isolierender Schichten verwendet werden [Cha97].

Der Beschuß des Targetmaterials mit Ionen führt zu Strahlenschäden. Diese Defekte beeinflussen die Materialeigenschaften des Halbleiters nachhaltig. In einem primären Prozeß werden einfache Defekte generiert. Prozesse wie Defektdiffusion und -reaktion können aber auch zu komplexen Defektstrukturen führen. Die Charakteristika dieser Nichtgleichgewichtsdefekte ist von Parametern wie Massenverhältnis von Implantat- zu Targetatom, Implantationsdosis, Ionenstromdichte und Temperatur abhängig.

### 2.3.1 Theoretische Beschreibung der Ionenimplantation

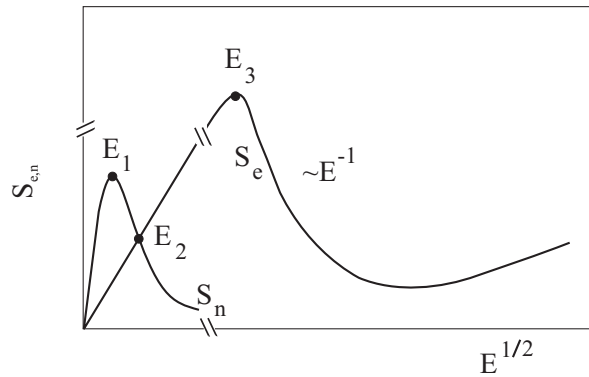
Die Anfänge der Ionenimplantation zur Materialuntersuchung und Materialmodifizierung reichen ca. 45 Jahre zurück. Nach ersten Theorien zur Reichweite der eindringenden Teilchen [Boh13, Boh15] und auch zur Strahlenschädigung von Festkörpern und sogar von Halbleitern [Dav48] wurden 1963 die theoretischen Grundlagen zur Reichweitenverteilung niederenergetischer Ionen in Festkörpern durch Lindhard, Scharff und Schiøtt [Lin63] (LSS-Theorie) aufbauend auf den Arbeiten von Bohr [Boh13] gelegt. Diese Theorie beschreibt aber nur die Wechselwirkung der Ionen mit amorphen Festkörpern, d.h. die Gitterstruktur eines Halbleiterkristalls wird nicht berücksichtigt. Die LSS-Theorie kann auch sekundäre Effekte wie die Diffusion der implantierten Ionen und erzeugten Defekten nicht beschreiben. Die Aussagen der LSS-Theorie sind deshalb nur in erster Näherung richtig. Dies reicht aber für die Lösung vieler praktischer Probleme meist aus [Rys78].

Beim Beschuß von Festkörpern mit schweren, geladenen Teilchen treten ein Reihe von Effekten auf, die die Teilchen abbremsen oder streuen. Inelastische Kernstöße und elastische Stöße mit Elektronen spielen kaum eine Rolle bei der Abbremsung von Ionen. Dominierende Prozesse für die Abbremsung sind inelastischen Stöße mit Elektronen (elektronische Abbremsungen) und elastische Kernstöße [Rys78]. Zur Berechnung werden Bremsquerschnitte für die elektronische ( $S_e$ ) und die nukleare Abbremsung ( $S_n$ ) definiert:

$$S_{e,n} = -\frac{1}{N} \left[ \frac{dE}{dz} \right]_{e,n}. \quad (2.3.1)$$

Dabei ist  $N$  die atomare Dichte,  $E$  die Energie und  $z$  der zurückgelegte Weg. Der prinzipielle Verlauf der beiden Bremsquerschnitte in Abhängigkeit von der Energie ist in Abb. 2.8 dargestellt.  $E_1$ ,  $E_2$  und  $E_3$  repräsentieren dabei markante Energiewerte, die eine Funktion der Masse der Implantationsionen und der Masse der Atome des Targets sind. Unterhalb von  $E_3$  kann die LSS-Theorie angewandt werden, wohingegen oberhalb  $E_3$  die Theorie von Bethe und Bloch [Bet30, Bet32, Blo33] genutzt werden muß. Aus der Abb. 2.8 ist zu erkennen, daß für hohe Energien die elektronische Wechselwirkung dominiert. Die Anzahl der Atomverlagerungen in diesem Energiebereich ist relativ klein. Bei Energiewerten, bei denen die elastische Wechselwirkung mit den Targetatomen effektiv wird, werden Defekte in höheren Konzentrationen erzeugt. Die mathematische Beschreibung der elastischen Kernwechselwirkung und der Streuung der Ionen an Elektronen ist z.B. in [Rys78] näher erläutert.

Mit den Werten für die Bremsquerschnitte  $S_n$  und  $S_e$  gemäß Gl. (2.3.1) läßt sich prinzipiell eine Reichweite  $R$  der implantierten Ionen berechnen (siehe z.B. [Rys78]). Der Gesamtweg  $R$  und dessen Standardabweichung  $\Delta R$  sind im Experiment aber nicht direkt meßbar. Von praktischer Relevanz sind die Projektionen des Gesamtweges auf die Einfallsrichtung des Ionenstrahls, die mittlere projizierte Reichweite  $R_p$  und die ebenso projizierte Standardabweichung  $\Delta R_p$ . Für deren



**Abbildung 2.8:** Qualitativer Verlauf der Bremsquerschnitte  $S_e$  und  $S_n$  für die Implantation von Ionen in Festkörper [Rys78]. Die markanten Energien  $E_1$ ,  $E_2$  und  $E_3$  sind z.B. 17, 140 und  $3 \times 10^4$  keV für Implantation von P-Ionen in Si [May70].

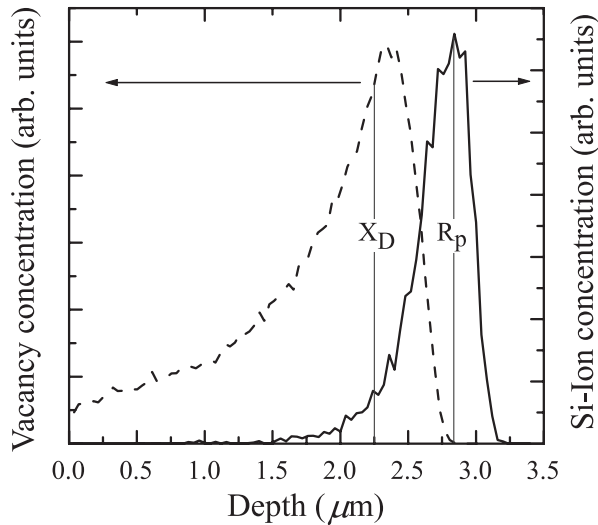
Berechnung ist die Lösung von Integro-Differentialgleichungen, die in der LSS-Theorie [Lin63] abgeleitet wurden, nötig. Als Ergebnis dieser Berechnung ergibt sich die Reichweiteverteilung  $N(z)$ :

$$N(z) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi} \Delta R_p} \exp\left(-\frac{(z - R_p)^2}{2 \Delta R_p}\right). \quad (2.3.2)$$

Hierbei stellt  $\Phi$  die Dosis der implantierten Ionen dar. Die Gl. (2.3.2) ist unter der Annahme abgeleitet, daß das Integral von  $\infty$  bis  $-\infty$  über  $N(z)$  gleich  $\Phi$  ist und der Anteil der rückgestreuten Ionen vernachlässigbar klein ist. Theoretisch ermittelte Reichweiteverteilungen stellen nur grobe Näherungen der Realität dar, da der starke Einfluß sekundärer Effekte (z.B. Diffusion und Channeling) vernachlässigt wird. Zur Bestimmung der Reichweite ist die Näherung einer Gauß-Verteilung in den meisten Fällen ausreichend [Rys78].

Höherenergetische Ionen erleiden zunächst eine Wechselwirkung mit Elektronen, bevor sie am Ende ihrer Bahn an den Kernen des Festkörpers elastisch gestreut werden. Somit kommt es zur ungleichmäßigen Verteilung der Kristalldefekte. Nimmt man eine bestimmte Energie (Schwellenergie  $T_d$ ) für die Bildung von Leerstellen an, so kann deren Verteilungsprofil aus der Tiefenabhängigkeit der deponierten Energie berechnet werden. Theoretische Berechnungen werden auf der LSS-Theorie aufgebaut und beschränken sich wiederum auf amorphe Medien. Nach einer Theorie von Brice [Bri75] besitzt die Verteilung der Strahlenschäden ein unsymmetrisches Profil, entsprechend einer Gauß-Verteilung mit einem flachen Ausläufer zur Targetoberfläche hin (siehe Abb. 2.9). Weil elastische Stöße der Ionen mit den Targetkernen erst für bestimmte Energiewerte wahrscheinlich sind, liegt das Maximum der Strahlenschädendichte im Bereich der Tiefe, in dem die Ionen diese Energien besaßen. Dieser Bereich liegt stets näher zur Oberfläche als das Maximum der Dichte der implantierten Ionen. Damit ist der Wert für  $R_p$  immer größer als der Wert der mittleren projizierten Reichweite  $X_D$  der Strahlenschäden (siehe Abb. 2.9).

Die Wechselwirkungen, die in amorphe Festkörper implantierte Ionen erfahren, können mittels Monte-Carlo-Algorithmen simuliert werden. Ein Computerprogramm, welches auf dieser Grundlage sowohl die Verteilung der implantierten Ionen als auch die mit dem Energieverlust verbundenen Phänomene (Strahlenschäden, Phononen etc.) berechnen kann, ist TRIM (The **T**ransport of **I**ons in **M**atter). Dieses Programm beruht auf den Arbeiten von Ziegler und Biersack [Zie85], die die Simulation auf dem Modell der Binary Collision Approximation aufbauten. Die Bewegung eines Ions oder eines gestoßenen Targetatoms wird als Folge von Einzelstößen zwischen zwei Teilchen behandelt. Dies wird sukzessive und in jedem Schritt simuliert. Der Energieübertrag auf die Atome verursacht Ersetzungsstoßfolgen. Die Verteilung von Defekten folgt aus den berechneten Stoßfolgen, sekundäre Effekte wie die Defektdiffusion und -rekombination werden vernachlässigt. Defektdichten werden deshalb mittels TRIM-Simulationen überschätzt und beschreiben die Rea-



**Abbildung 2.9:** Mittels TRIM (Erläuterung siehe Text) simulierte Reichweiteverteilungen von in Si implantierten Si-Ionen (3.5 MeV) und der dadurch erzeugten Leerstellen. Es wird deutlich, daß die mittlere projizierte Reichweite  $X_D$  der erzeugten Leerstellen kleiner ist als die mittlere projizierte Reichweite  $R_p$  der implantierten Ionen.

lität nur unzureichend.

### 2.3.2 Bestrahlungsdefekte

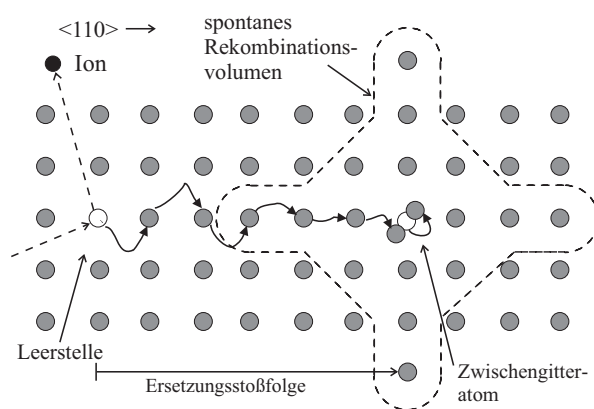
Die Entstehung von Gitterdefekten ist ein entscheidender Punkt, der die Eigenschaften ionenimplantierter Schichten wesentlich mitbestimmt. Durch die Implantation von Ionen entstehen Punktdefekte, die nach Diffusion auch zu ausgedehnteren Objekten bis hin zu Versetzungsringen agglomerieren können. Für hohe Bestrahlungsdosen bilden sich amorphe Schichten. Da diese Prozesse weit ab vom thermodynamischen Gleichgewicht stattfinden, muß man solche Strahlenschäden als Nichtgleichgewichtsdefekte einordnen. Sie können meist ausgeheilt werden, da sie als metastabile Zustände mit einigen eV Bindungsenergie existieren. Die Ionenimplantation erzeugt Schichten, die Strahlenschäden enthalten. Solch ein lokales Gleichgewicht kann durch Diffusion gestört werden, was wiederum das Verhalten während der Ausheilung beeinflusst. Man kann von einem offenem Nichtgleichgewichtssystem sprechen.

Defekte entstehen während der Ionenimplantation nur, wenn es zur Verlagerung von Targetatomen kommt (siehe Abb. 2.10). Eine solche Verlagerung findet immer dann statt, wenn es bei den elastischen Stößen zu Energieüberträgen kommt, deren Beträge größer als die Verlagerungsenergie  $T_d$  eines Gitteratoms sind. Diese Verlagerungsenergie liegt für Halbleiter im Bereich von 10-40 eV. Liegt die übertragene Energie  $T$  im Bereich  $T_d \leq T \leq 2T_d$ , wird nur ein einzelnes Frenkel-Paar<sup>2</sup> erzeugt. Nur wenn die Entfernung zwischen den Frenkel-Partnern groß genug ist, wird ein stabiles Frenkel-Paar im Kristall verbleiben. Der Bereich, in dem die Frenkel-Partner sofort wieder miteinander reagieren, wird spontanes Rekombinationsvolumen (siehe Abb. 2.10) genannt.

Im Fall  $T \gg T_d$ , der für die Ionenimplantation meist erfüllt ist, verzweigen sich die Ersetzungsstoßfolgen in Subkaskaden und es bleibt ein stark gestörtes Gittergebiet zurück. Die Dichte der Schädigung hängt vom Massenverhältnis Ion zu Targetatom, von der Dosis, der Dosisleistung und der Temperatur ab. Sie kann so hoch werden, daß das geschädigte Gebiet armorphisiert ist.

In Silizium werden nach Teilchenbeschuß Leerstellen, Agglomerate aus Leerstellen bzw. Zwischengitteratomen und Komplexe dieser beiden Grundspezies mit Verunreinigungen gefunden. Die Targetverunreinigungen spielen eine große Rolle für die Entstehung sekundärer Defekte, da die Einfachleerstelle in Si schon unterhalb von Raumtemperatur ausheilt [Wat64]. Oberhalb von Raumtemperatur sind größere Defekte wie z.B. Leerstellen-Sauerstoffatom-Komplex (A-Zentrum)

<sup>2</sup>Frenkel-Paar wird das System aus Leerstelle und Zwischengitteratom genannt.



**Abbildung 2.10:** Schematische Darstellung der Erzeugung eines Frenkel-Paares durch Ersetzungsstoßfolge bei Ionenimplantation (nach [Ber92]). Das Frenkel-Paar ist nur stabil, wenn die Leerstelle sich außerhalb des spontanen Rekombinationsvolumens des Zwischengitteratoms befindet. Die Größe des spontanen Rekombinationsvolumens ist temperaturabhängig. Das Zwischengitteratom nimmt eine Hantelkonfiguration an.

in Cz-Si [New65a, New65b, Wat61] oder die Doppelleerstelle (ChengL66, ChengL68, Simp91) stabil. Bei der Ausheilung von ionenimplantierten Silizium können solche Defekte dissoziieren und bei genügend hoher Konzentration thermisch stabilere Konfigurationen annehmen. So konnten viele Autoren die Bildung größerer Leerstellenkomplexe mit Sauerstoffatomen beobachten [Sve86, Tra95a, Tra95b, Fuj95, Fuj96a]. Auch Agglomerate, die nur aus Leerstellen bestehen, besitzen in Abhängigkeit von der Anzahl der beteiligten Leerstellen höhere Bindungs- und damit auch Dissoziationsenergien [Cha88, Gil95, Est97].

Neben leerstellenartigen Defekten entstehen schon aus Bilanzgründen auch Defekte, die sich im Zwischengitter befinden. Isolierte Zwischengitteratome können natürlich auch zu Agglomeraten zusammenlagern, wobei Verunreinigungen eine entscheidende Rolle als Nukleationszentren spielen. Solche Agglomerate können bei der Ausheilung wachsen, bis sich ausgedehntere Defektanordnungen wie z.B. Versetzungsringe oder Stapelfehler bilden [Ben97, Bou99, Lib99].

## 2.4 Ausheilung

Als Ausheilung bezeichnet man allgemein das Verschwinden von Nichtgleichgewichtsdefekten während Temperaturbehandlung. Die Ursache hierfür liegt im Streben des Systems nach dem thermodynamischen Gleichgewicht oder zumindest nach energetisch günstigeren Konfigurationen. Bekannte Ausheilmechanismen [Bou83] sind:

- Wanderung von Defekten zu Senken (z.B. Oberflächen, Versetzungslinien oder Korngrenzen),
- Rekombination von Defekten mit anderen Zentren (z.B. Rekombination einer Leerstelle mit einem Zwischengitteratom) und
- Reaktion mit anderen Defekten und Bildung eines neuen Defekttyps (z.B. Agglomeration, Bildung von Leerstellen-Dotierungsatom-Komplexen, Bildung von Leerstellenringen und Dissoziation).

Die Temperatur und die Kinetik sind für eine solche Ausheilung charakteristisch und es können daraus Schlussfolgerungen über den Prozeß, die Natur und Verteilung der Defekte und eventuell über die Verteilung der Senken gezogen werden. Weiterhin ist die Ausheiltemperatur mitunter der einzige Parameter, um Untersuchungen mit verschiedenen Meßmethoden zu korrelieren.

Eine Ratengleichung [Bou83], in der die zeitliche Änderung der Defektkonzentration proportional zu einer Potenz der Defektkonzentration ist, ist die einfachste Art, das Ausheilverhalten zu

beschreiben:

$$\frac{dC_j}{dt} = -KC_j^\alpha. \quad (2.4.1)$$

Dabei ist  $C_j$  die Konzentration des Defektyps  $j$ . Die Reaktionsordnung  $\alpha$  ist abhängig von der Anzahl der an der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion beteiligten Partner. In einfachen Fällen ist  $\alpha = 1$ . In komplizierten Fällen kann  $\alpha$  auch gebrochene Zahlen annehmen. Die Proportionalitätskonstante  $K$  stellt die Geschwindigkeitskonstante der Defektreaktion dar und folgt allgemein dem Arrhenius-Gesetz:

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right), \quad (2.4.2)$$

$E_A$  ist die Aktivierungsenergie für den Prozeß, der zur Ausheilung des Defektes führt.  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante.  $K_0$  ist eine für den jeweiligen Prozeß spezifische Ratenkonstante, die das Produkt aus der Sprungfrequenz und einem Faktor für die mit dieser Frequenz verbundenen Entropieänderung ist.

Der Wert von  $E_A$  charakterisiert den Ausheilprozeß für einen bestimmten Defekt und kann prinzipiell durch isochrone oder isotherme Ausheilexperimente bestimmt werden [Bou83]. Wegen der temperaturabhängigen Effekte (siehe Abschnitt 3.1) und der im Vergleich zur Temperzeit langen Meßzeiten können bei Nutzung der Positronenannihilationspektroskopie als Meßmethode nicht die konventionellen, kontinuierlichen Meßregimes genutzt werden. Beim isochronen Experiment wird die Probe für die Dauer  $\Delta t$  auf die Temperatur  $T$  gebracht und anschließend die Probe bei Raumtemperatur gemessen. Dieses Verfahren wird dann sukzessive unter Erhöhung von  $T$  angewandt.

# 3. Positronenannihilation

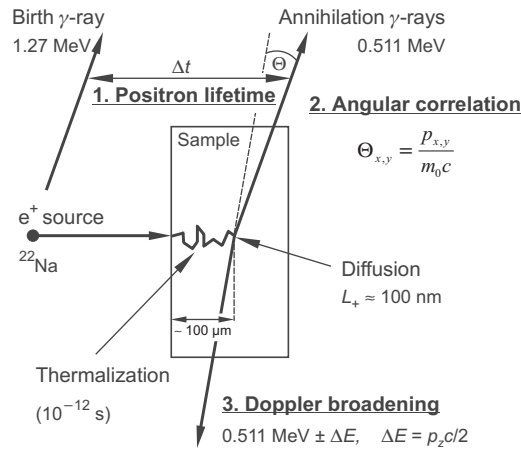
## 3.1 Grundlagen der Positronenannihilation

Die Bewegung von Positronen durch einen Festkörper kann klassisch als Diffusion beschrieben werden. Auf diesem Diffusionsweg können die Positronen in speziellen Zentren eingefangen werden. Zu diesen Zentren zählen vor allem Leerstellen aber auch z.B. Versetzungen. Dieses Verhalten der Positronen kann nicht nur in Metallen, sondern auch in Halbleitern, festgestellt werden [Hau79]. Die Beschreibung des Einfanges von Positronen in Defekte muß quantenmechanisch erfolgen. Die Wellenfunktion eines eingefangenen Positrons ist dabei so lange lokalisiert, bis es mit einem Elektron der direkten Umgebung unter Aussendung von  $\gamma$ -Strahlung annihiliert. Weil die Elektronendichte und die Verteilung der Elektronen in der Nähe eines Defektes gegenüber denen des defektfreien Material verändert ist, kann die Annihilationsstrahlung genutzt werden, um Informationen über den Ort der Lokalisation zu gewinnen. Somit können prinzipiell die Art und die Konzentration solcher Einfangzentren, d.h. Kristallstrukturdefekte, mit Positronen als Sonde untersucht werden. Wird das Positron während seiner Diffusion nicht von Defekten eingefangen, annihiliert es im ungestörten Volumen des Festkörpers mit einem Elektron.

Die verschiedenen Techniken der Positronenannihilation basieren auf der Analyse der Annihilationsstrahlung. In den meisten Fällen zerstrahlt das Elektron-Positron-Paar unter Aussendung von zwei  $\gamma$ -Quanten mit der Energie von je 511 keV. Nur in speziellen Fällen, z.B. an Oberflächen eines Festkörpers, kommt es zur Ausbildung eines gebundenen Zustandes zwischen Positron und Elektron, dem sogenannten Positronium. Die Annihilation des Positroniums kann zur Bildung von zwei oder drei  $\gamma$ -Quanten führen (siehe z.B. in [KR99]).

Die Prinzipien der verschiedenen Techniken der Positronenannihilation sind in der Abb. 3.1 schematisch dargestellt. Sie können prinzipiell in zwei Gruppen eingeteilt werden, die sich durch die Sensitivität auf die Elektronendichte (Positronenlebensdauermessung) und auf die Energie- bzw. Impulsdichteverteilung der Elektronen (Dopplerverbreiterungsspektroskopie und Winkelkorrelation der Annihilationsstrahlung) unterscheiden. Weil sich die Verteilung der Elektronen und die Verteilung deren Energie bzw. Impulsdichte in der Nähe von Defekten, die Positronen einfangen, von den Verteilungen im ungestörten Kristall unterscheiden, stellen die Techniken der Positronenannihilation ein gutes Werkzeug zur Bestimmung der Art und der Zahl dieser Kristalldefekte dar.

Die Positronenlebensdauer ist die Zeitdifferenz zwischen Entstehung des Positrons und der Emission der beiden 511 keV  $\gamma$ -Quanten. Bei Verwendung des als Positronenquelle meistgenutzten  $^{22}\text{Na}$ -Isotopes entsteht gleichzeitig mit dem Positron beim  $\beta^+$ -Zerfall des Na-Kerns ein 1.27 MeV  $\gamma$ -Quant, das als Startsignal zur Lebensdauermessung des Positrons genutzt wird. Die beiden anderen Methoden der Positronenannihilationsspektroskopie basieren auf dem Prinzip der Energie- und Impulserhaltung des Annihilationsprozesses. Die Energie und der Impuls des Elektron-Positron-Paares bleiben in der Annihilationsstrahlung erhalten. Eine Impulskomponente in Ausbreitungsrichtung des  $\gamma$ -Quantums führt zu einer Dopplerverschiebung der Annihilationslinie. Viele Ereignisse werden in einem energiedispersiven Spektrometer dann als Doppler-verbreitertes Spektrum



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der verschiedenen Techniken der Positronenannihilation [KR99]. Positronen einer Isotopen-Quelle, z.B.  $^{22}\text{Na}$ , dringen in die Probe ein, thermalisieren innerhalb einiger Picosekunden und diffundieren bis zur Annihilation mit einem Elektron. Die Positronenlebensdauer kann als Zeitdifferenz  $\Delta t$  zwischen der Emission der 1.27 MeV und 511 keV  $\gamma$ -Quanten bestimmt werden. Die Dopplerverbreiterungsspektroskopie registriert die Verschiebung  $\Delta E$  der 511 keV Annihilationslinie in einem energiedispersiven Spektrometer.  $\Delta E$  kann aus der Impulskomponente des Elektrons in Ausbreitungsrichtung berechnet werden,  $\Delta E = p_z c/2$ . Die Winkelabweichung  $\Theta$  der Annihilationsquanten von der Kollinearität wird mittels der Winkelkorrelation der Annihilationsstrahlung gemessen. Die Winkelabweichungen in  $x$ - und  $y$ -Richtung ( $\Theta_{x,y}$ ) ergibt sich aus den Komponenten ( $p_{x,y}$ ) des Elektronenimpulses:  $\Theta_{x,y} = p_{x,y}/(m_0 c)$ . Hierbei ist  $m_0$  die Ruhemasse des Elektrons und  $c$  ist die Lichtgeschwindigkeit.

der 511 keV-Annihilationslinie registriert. Diese Methode wird als Dopplerverbreiterungsspektroskopie bezeichnet. Die Impulskomponenten der anderen beiden Raumrichtungen resultieren in einer Winkelabweichung  $\Theta$  von der Kollinearität der zwei 511 keV  $\gamma$ -Quanten. Diese Abweichung kann in einer  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenz-Anordnung in einer oder zwei Dimensionen gemessen werden. Diese Methoden werden ein- bzw. zweidimensionale Winkelkorrelation der Annihilationsstrahlung genannt. Die verschiedenen Positronenannihilationstechniken, wovon die Positronenlebensdauerspektroskopie und die Dopplerverbreiterungsspektroskopie im Folgenden ausführlicher beschrieben werden, sind begrenzt auf Untersuchungen in Volumenmaterial mit einer Dicke von einigen  $100 \mu\text{m}$ , weil sie Positronen nutzen, die direkt aus der Isotopenquelle emittiert werden. Die Energie der durch den  $\beta^+$ -Zerfall entstandenen Positronen verteilt sich bis zu einigen  $10^5$  eV (Maximum bei ca. 80 keV). Dementsprechend ist das Implantationsprofil der Positronen im Festkörper sehr breit und die Nutzung der konventionellen Positronenannihilationstechniken ungeeignet zur Untersuchung von oberflächennahen Defekten oder zur Bestimmung von Defektprofilen. Die Positronenstrahlmethode, entwickelt vor ca. 20 Jahren, nutzt monoenergetische Positronen [Sch88c]. Die Implantationsenergie eines solchen Positronenstrahls kann variiert werden, um die Informationstiefe zu verändern und damit oberflächennahe Defektprofile zu bestimmen.

### 3.1.1 Wechselwirkung der Positronen mit dem Festkörper

Ein auf eine Festkörperoberfläche treffendes Positron kann rückgestreut werden oder in das Material eindringen. Beim Streuprozeß des Positrons an den Atomkernen verhält sich das Positron wie ein  $\alpha$ -Teilchen oder ein Elektron. Es wird elastisch gestreut, wobei aber der Streuquerschnitt des



Positrons kleiner im Vergleich zu dem des Elektrons ist [Val84]. Der Anteil der rückgestreuten Positronen steigt mit größer werdender Kernladungszahl des Targets.

Dringt das Positron in kristallines Untersuchungsmaterial ein, kann es wie Elektronen, Protonen und Ionen in niedrig indizierten Kristallrichtungen verhältnismäßig lange Strecken überwinden. Dieses Phänomen wird Channeling genannt und wurde für hochenergetische Positronen für verschiedene Materialien untersucht [And71, Ped72]. Im Hinblick auf die Anwendung von monoenergetischen Positronen im Positronenstrahlssystem wurde auch eine Untersuchung an Si mit 50 keV Positronen durchgeführt, die ein vorrangiges Channeling für niedrig indizierte Kristallrichtungen aufzeigte [Sch88b]. Für magnetisch geführte Positronen in Strahlensystemen kann aber aufgrund der Helixtrajektorien der Teilchen ausgeschlossen werden, daß ein solches Channeling stattfindet.

Die kinetische Energie der in den Festkörper eindringenden Positronen ist viel größer als die thermische Energie. Die Differenz zwischen diesen Energien wird innerhalb weniger ps abgebaut. Diesen Prozeß nennt man Thermalisation. Die Positronen verlieren ihre Energie durch verschiedene Streuprozesse: Streuung an Elektronen und Positron-Phonon-Streuung. Die Verteilung der Positronen nach der Thermalisation kann durch ein Makhov-Profil beschrieben werden (siehe Abschnitt 3.5.1) [Mak61].

Sobald die Positronen im Festkörper thermische Energien erreicht haben, können sie sich durch den Kristall bewegen. Diese Bewegung ist als Diffusion in einem homogenen Medium beschreibbar, da die mittlere freie Weglänge (ca. 100 nm [Sch88c]) viel kleiner als die mittlere Eindringtiefe ist. Die Diffusion kann unter der Voraussetzung einer lateral homogenen Struktur des Festkörpers über eine eindimensionale Diffusionsgleichung beschrieben werden.

$$\frac{\partial}{\partial t} c(z, t) = D_+ \frac{\partial^2}{\partial z^2} c(z, t) - \frac{\partial}{\partial z} (v_d(z) c(z, t)) - \lambda_{\text{eff}} c(z, t) \quad (3.1.1)$$

$c(z, t)$	...	Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Positrons zur Zeit $t$ in Tiefe $z$
$D_+$	...	Positronen-Diffusionskoeffizient
$\lambda_{\text{eff}}$	...	effektive Annihilationsrate
$v_d(z)$	...	Driftgeschwindigkeit (abhängig vom wirkenden elektrischen Feld).

Es soll weiterhin angenommen werden, daß sich nur ein Positron im Festkörper befindet. Der Positronen-Diffusionskoeffizient  $D_+$  ist mit der mittleren Diffusionsweglänge  $L_{+,eff}$  (3.1.2) und über die Nernst-Einstein-Beziehung mit der Beweglichkeit  $\mu_B$  (3.1.3) verknüpft [Pus83]:

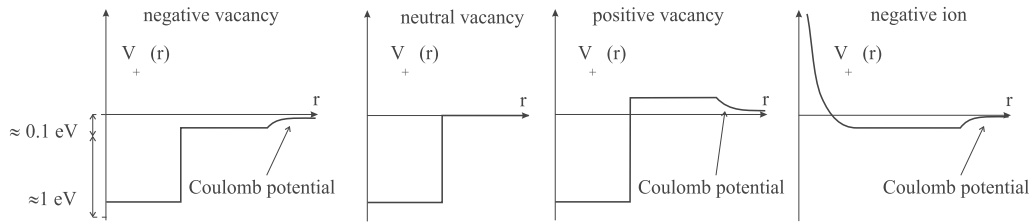
$$D_+ = L_{+,eff}^2 \lambda_{\text{eff}} \quad (3.1.2)$$

$$\mu_B = \frac{eD_+}{k_B T}. \quad (3.1.3)$$

Im defektfreien Material ist  $L_{+,eff} \sim 100$  nm (GaAs:  $\approx 200$  nm, Si:  $\approx 245$  nm [Hak93]). Dieser Wert verringert sich bei Vorhandensein von Defekten und Einfang von Positronen in diese. Die Messung der Diffusionsweglänge erlaubt somit prinzipiell eine Bestimmung der Defektdichte.

Das nach der Thermalisation diffundierende Positron bewegt sich im Zwischengitterbereich des Festkörpers. Gelangt es dabei in den Bereich eines attraktiven Potentials, kann es dort bis zur Annihilation lokalisiert werden. Dieser Vorgang wird als Einfang oder engl.: Trapping bezeichnet. Bei Leerstellen in Halbleitern wird der Einfang von der Übergangswahrscheinlichkeit in den lokalisierten Zustand limitiert. Die Rate des Übergangs in den Defekt  $D$ , die Einfangrate  $\kappa_D$ , ist proportional zur Konzentration  $C_D$  des Defektes [Bra72]:

$$\kappa_D = \mu_D C_D. \quad (3.1.4)$$



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung der Positronenpotentiale für neutrale, negativ und positiv geladene Leerstelle und ein negativ geladenes Ion (nach [Pus90]). Dem Potentialtopf der negativen Leerstelle ist das attraktive Coulomb-Potential der Ladung überlagert. Bei der positiven Leerstelle hingegen wirkt das Coulomb-Potential repulsiv. Die Coulomb-Potentiale werden bei einem bestimmten Radius abgeschnitten, da die Ladung relativ delokalisiert ist [Pus90]. Der Anstieg des Potentials zu kleinen Radien beim negativen Ion hat seine Ursache in der abstoßenden Wirkung des positiven Atomrumpfes.

Der Proportionalitätsfaktor  $\mu_D$  wird als Trappingkoeffizient bezeichnet. Er ist eine Funktion des jeweiligen Defektes und des untersuchten Materials. Der Trappingkoeffizient hängt sehr stark vom Ladungszustand des Defektes ab [Pus90].

In defektfreiem Material ist die Lokalisierung des Positrons nicht sehr stark [Pus94]. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Positrons hat ihre Maxima im Zwischengitterbereich, da die positiven Atomrümpfe abstoßend auf die Positronen wirken. In Defekten mit offenem Volumen (z.B. Leerstellen und Leerstellenagglomerate), in denen die Elektronendichte erniedrigt ist, können Positronen dagegen stark lokalisiert werden. Das Potential kann gut durch einen dreidimensionalen Potentialtopf beschrieben werden (siehe Abb. 3.2).

Bei positiv geladenen Leerstellen ist der Trappingkoeffizient durch die abstoßende Wirkung des positiven Coulombpotentials so klein, daß Positroneneinfang vernachlässigt werden kann. Aus diesem Grund konnten positiv geladene Leerstellen mit Positronen bisher nicht nachgewiesen werden [Pus90, KR97, KR99]. Für neutrale Leerstellen ist der Einfang und damit der Trappingkoeffizient temperaturunabhängig [Pus90]. Er liegt für diese Art von Defekt in einer Größenordnung von einigen  $10^{14} \text{ s}^{-1}$  [KR97]. Bei einer negativ geladenen Leerstelle führt das zusätzliche attraktive Coulomb-Potential zu einem stärkeren Einfang von Positronen bei niedrigen Temperaturen. Der Trappingkoeffizient hat eine funktionelle Abhängigkeit von der Temperatur der Art  $T^{-1/2}$  für den direkten Übergang des Positrons in den lokalisierten Zustand der Leerstelle [Pus90]. Um negative Leerstellen existieren flache Energiezustände. Diese Zustände werden als Rydberg-Zustände beschrieben und können bei tiefen Temperaturen ein Positron als Vorstufe des Übergangs in den tiefen Zustand der Leerstelle binden. Der Einfang in diese Zustände erhöht sich exponentiell mit fallender Temperatur [Pus90]. Der Wert des Trappingkoeffizienten für negative Leerstellen liegt mit  $10^{15} \text{ s}^{-1}$  bei 300 K höher als der Wert für neutrale Leerstellen.

Um ein negativ geladenes Atom bilden sich flache, attraktive Energiezustände für Positronen aus, die typische Werte für die Bindungsenergie zwischen 0.01-0.1 eV besitzen. Der Einfang ist aufgrund der negativen Ladung mit  $T^{-1/2}$  abhängig von der Temperatur [Pus90]. Ein Positron kann aber in Abhängigkeit von seiner thermischen Energie auch aus einem solchen Zustand wieder entweichen. Bei höheren Temperaturen dominiert sogar dieses Entweichen und nur bei tiefen Temperaturen ( $T \lesssim 100 \text{ K}$ ) können Positronen in diesem gebundenen Zustand annihilieren. Solche akzeptorartigen Defekte ohne offenes Volumen mit kleinen Positronenbindungsenergien werden als flache Positronenfallen bezeichnet.

Die Messung der Annihilationsparameter als Funktion der Temperatur kann genutzt werden, um Aussagen über den Ladungszustand der detektierten Defekte zu treffen und sie damit genauer

zu charakterisieren [KR99]. Die Bestimmung der Defektkonzentration hingegen kann aber nur erfolgen, wenn der Trappingkoeffizient für die in der Probe dominierenden Defekte bekannt ist. Dieser Koeffizient muß mittels eines unabhängigen Experiments bestimmt werden.

Aus den theoretischen Berechnungen von Nieminen und Laakkonen [Nie79] folgt, daß Defekte mit größerem offenem Volumen (z.B. Leerstellenagglomerate) Positronen stärker lokalisieren und der Trappingkoeffizient proportional zur Anzahl der agglomerierten Leerstellen steigt.

Ein weiteres Einfangzentrum stellen Versetzungen im kristallinen Festkörper dar. Die Art des Einfangs wurde schon von Brandt und Paulin als diffusionslimitiert diskutiert [Bra72]. Von Smedskajer et al. [Sme80] werden die ungestörten Versetzungen als flache Positronenfallen beschrieben. In diesem Modell könnten dann Defekte, die auf der Versetzungslinie liegen (gebundene Leerstellen oder Jogs), als tiefe Positronenfälle wirken.

Ausscheidungen können auf verschiedene Weise als Positronenfälle wirksam sein. Eine kohärente Ausscheidung kann Positronen lokalisieren, wenn die Positronenaffinität des ausgeschiedenen Materials größer ist als die des Wirtsmaterials. Enthält die kohärente Ausscheidung innere Defekte, z.B. Leerstellen, werden die gebundenen Positronen die für diese Defekte typischen Annihilationsparameter hervorbringen [Dlu83]. Eine inkohärente Ausscheidung wird immer Anpaßdefekte an der Grenzfläche aufweisen, die wiederum als Einfangzentrum für Positronen wirken können [Kra85b, Kra85a].

Auch die Oberfläche eines Festkörpers kann eine Positronenfälle darstellen. Werden Positronen nur mit geringer Energie implantiert, können sie auf ihrem Diffusionsweg die Oberfläche erreichen und in Oberflächendefekten oder in einer dünnen Schicht einer Oberflächenbelegung mit Adsorbaten lokalisiert werden.

Die quantitative Beschreibung des Positroneneinfangs erfolgt über phänomenologische Modelle. Die Aufstellung eines solchen Modells erfolgte von Bertolaccini und Dupasquier [Ber70] und von Connors et al. [Con71] und wurde später verallgemeinert (z.B. [Bra72, Fra74]). Dieses Modell wird als Trapping-Modell bezeichnet. Die Voraussetzungen für das konventionelle Trappingmodell sind folgende: (i) Es findet kein Einfang von Positronen in Defekte während der Thermalisation statt. (ii) Es existiert keine Wechselwirkung der Positronen untereinander. (iii) Die Defekte sind homogen verteilt. Die Beschreibung des Positroneneinfangs und des möglichen Entweichens aus flachen Zuständen erfolgt über Ratengleichungen für jeden möglichen Defekt. Für  $N$  Defekte ergeben sich somit  $(N + 1)$  gekoppelten Differentialgleichungen. Das Aufstellen und Lösen dieser Gleichungssysteme ist für verschiedene Kombinationen von Defekttypen z.B. in [KR99] gezeigt.

## 3.2 Positronenlebensdauerspektroskopie

Die Positronenlebensdauer  $\tau$  ist eine Funktion der Elektronendichte am Annihilationsort. Das Inverse von  $\tau$ , die Annihilationsrate  $\lambda$  ergibt sich aus dem Überlapp der Positronendichte  $n_+(\vec{r}) = |\psi^+(\vec{r})|^2$  mit der Elektronendichte  $n_-(\vec{r})$  [Nie79]:

$$\lambda = \frac{1}{\tau} = \pi r_0^2 c \int |\psi^+(\vec{r})|^2 n_-(\vec{r}) \gamma d\vec{r}. \quad (3.2.1)$$

Dabei sind  $r_0$  der klassische Elektronenradius,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und  $\vec{r}$  der positionsbeschreibende Vektor.  $\gamma$  ist der enhancement-Faktor, der die Erhöhung der Elektronendichte am Ort des Positrons durch Coulomb-Anziehung zwischen Positron und Elektron beschreibt.

In einer Leerstelle ist die Elektronendichte lokal erniedrigt und ein in diesem offenen Volumen lokalisiertes Positron wird eine erhöhte Lebensdauer gegenüber der im defektfreien Material aufweisen. Ziel der Positronenlebensdauerspektroskopie ist es, solche Lebensdauern und ihre Intensitäten

zu bestimmen. Im Experiment muß die Zeitdifferenz zwischen dem Eintritt des Positrons in die Probe und seiner Annihilation ermittelt werden. Bei der konventionellen Methode ist die Messung der Positronenlebensdauer möglich, da zeitgleich mit der Entstehung des Positrons im Isotop  $^{22}\text{Na}$  ein 1.275 MeV  $\gamma$ -Quant ausgesandt wird, das als Startsignal einer Zeitmessung genutzt werden kann. Im Falle der Positronenlebensdauerermessung unter Verwendung von monoenergetischen Positronen niedriger Energie werden gepulste Positronenstrahlsysteme genutzt, bei denen das Startsignal elektronisch erzeugt wird [Sch88a, Suz91]. Eines der beiden 511 keV Annihilationsquanten dient als Stoppsignal dieser Messung. Bei der konventionellen Methode der Positronenlebensdauer-spektroskopie werden meist Standard-Geräte genutzt, die nach dem sogenannten Fast-Fast-Prinzip arbeiten. Als  $\gamma$ -Detektoren dienen Plastik-Szintillatoren kurzer Abklingzeit, die an Photovervielfacher gekoppelt sind. Start- und Stop-Ereignis können aufgrund ihrer verschiedenen Energien unterschieden werden. Hierzu werden schnelle Constant-Fraction-Diskriminatoren verwendet. Die Zeitdifferenz zwischen Start- und Stoppsignal wird in einem Zeit-Impulshöhen-Konverter in einen zeitproportionalen Spannungspuls gewandelt. Solch ein Signal wird in einem Vielkanalanalysator gespeichert. Die Summation über viele Ereignisse ergibt ein zeitabhängiges Positronenzerfallsspektrum  $D(t)$ :

$$D(t) = \sum_{i=1}^{k+1} I_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right). \quad (3.2.2)$$

$k$  ist dabei die Anzahl an Positronen lokalisierenden Potentialen, die eine jeweilige Positronenlebensdauer  $\tau_i$  mit der Intensität  $I_i$  aufweisen. Sind keine Positronenfallen wirksam, reduziert sich Gl. 3.2.2 zu  $D(t) = \exp(-t/\tau_{\text{bulk}})$ , wobei  $\tau_{\text{bulk}}$  die materialtypische Positronenlebensdauer im defektfreien Volumen der Probe ist. Das experimentell beobachtbare Positronenlebensdauerspektrum  $N(t)$  ist der Absolutwert der Ableitung von  $D(t)$ :

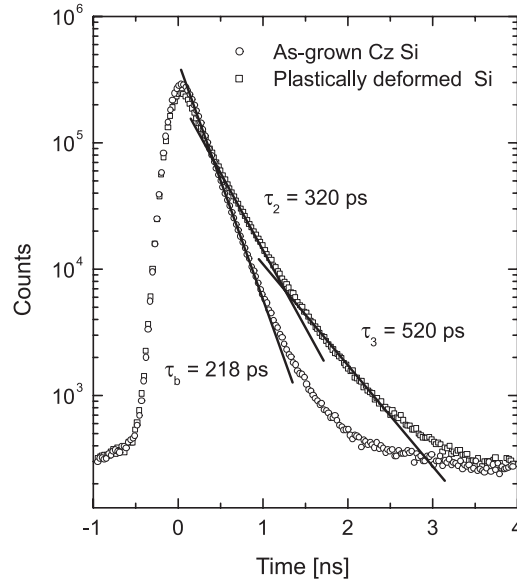
$$N(t) = \sum_{i=1}^{k+1} \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right). \quad (3.2.3)$$

Typische Positronenlebensdauerspektren für Silizium nach dem Wachstum und defektreiches, plastisch deformiertes Silizium sind in Abb. 3.3 zu sehen.

Das Positronenlebensdauerspektrum ist im Experiment mit der Gauß-förmigen Auflösungsfunktion der Meßapparatur überfaltet. Diese Auflösungsfunktion muß bekannt sein, damit eine Analyse des Positronenlebensdauerspektrums erfolgen kann.

Die Positronenlebensdauern  $\tau_i$  hängen nur von den Defekttypen ab, d.h. ihre Bestimmung liefert ein defektspezifisches Signal. Die Defektkonzentrationen spiegeln sich hingegen in den Intensitäten  $I_i$  wider. Durch die voneinander unabhängige numerische Bestimmung der Lebensdauerkomponenten und Intensitäten lassen sich demnach prinzipiell unabhängige Informationen zu Defekttyp und -dichte gewinnen. Dazu muß eine Auswertung des Spektrums erfolgen. Ein Modellspektrum wird mit der Auflösungsfunktion überfaltet und an das gemessene Spektrum angepaßt. Dabei werden die Lebensdauern und Intensitäten als Ergebnis dieser Anpassung geliefert. Die Anzahl der im Spektrum enthaltenen Lebensdauerkomponenten ist vorzugeben. In der Praxis sind meist nur maximal drei Lebensdauerkomponenten aufzulösen. Numerische Simulationen zeigten, daß eine Separation verschiedener Komponenten nur dann möglich ist, wenn diese mindestens 50 ps auseinander liegen [Som96]. Außerdem sind für eine numerisch sichere Zerlegung wenigstens 6 Mio Ereignisse notwendig [Som96].

Ein sehr wichtiger Parameter der Positronenlebensdauerspektroskopie ist die mittlere Positronenlebensdauer  $\tau_{\text{av}}$ . Sie stellt den Schwerpunkt des Positronenlebensdauerspektrums dar und ergibt



**Abbildung 3.3:** Positronenlebensdauerspektren von defektfreiem Czochralski-Silizium (Cz-Si) nach dem Wachstum und defektreichem, plastisch deformiertem Cz-Si [Geb97b]. Das Spektrum der plastisch deformierten Probe besitzt für größere Zeiten als 0.5 ns einen flacheren Abfall als das des defektfreien Siliziums. Dies zeigt die längeren Lebensdauerkomponenten an. Die in der Zerlegung der Spektren erhaltenen Komponenten sind in der Abbildung als durchgezogene Linien dargestellt. Im Silizium nach dem Wachstum zeigt sich nur die Lebensdauer für defektfreies Silizium von  $\tau_{\text{bulk}} = 218$  ps. Im deformierten Silizium sind drei Komponenten auflösbar ( $\tau_1$  ist nicht eingezeichnet). Die Gauß-funktionsartige Form der Kurve für Zeiten kleiner als 0 ns spiegelt die Auflösungsfunction der Spektrometeranordnung wider.

sich nach:

$$\tau_{\text{av}} = \int_0^{\infty} N(t) dt = \sum_{i=1}^{k+1} I_i \tau_i. \quad (3.2.4)$$

Der Vorteil dieses Parameters liegt in seiner statistischen Sicherheit, da diese Lebensdauer direkt meßbar und kein Resultat einer numerischen Zerlegung eines Meßspektrums ist. Es läßt sich zeigen, daß wenn die mittlere Positronanlebensdauer größer als die Lebensdauer des ungestörten Materials ist ( $\tau_{\text{av}} > \tau_{\text{bulk}}$ ), dies ein eindeutiger Nachweis für das Vorhandensein von leerstellenartigen Defekten in der untersuchten Probe ist.

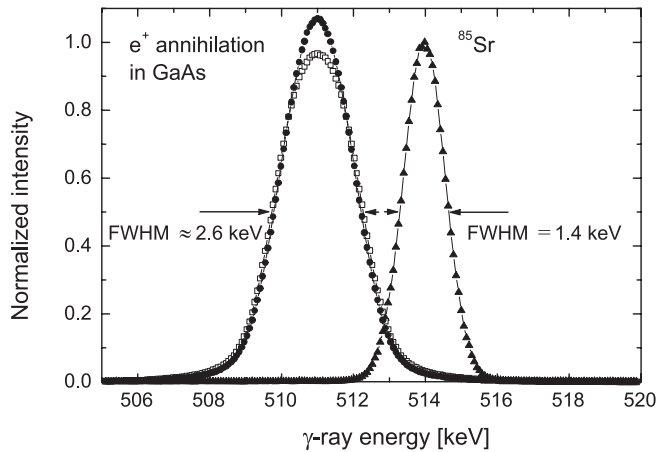
### 3.3 Dopplerverbreiterungsspektroskopie

Die Gültigkeit der Impulserhaltung ist der Grund dafür, daß die Annihilationsstrahlung Informationen über die Elektronenimpulsdichteverteilung am Zerstrahlungsort enthält. Dies kann zur Untersuchung der Elektronenstruktur in Festkörpern und zur Defektuntersuchung genutzt werden.

Das Photonenpaar besitzt den gleichen Impuls  $\vec{p}$  wie das Elektron-Positron-Paar vor der Annihilation. Die Impulskomponente  $p_z$  in Ausbreitungsrichtung  $z$  eines Annihilationsquants bewirkt eine Dopplerverschiebung  $\Delta E$  der Energie der  $\gamma$ -Strahlung:

$$\Delta E = p_z c/2. \quad (3.3.1)$$

Es werden sehr viele ( $> 5 \times 10^5$ ) Annihilationsereignisse für ein Dopplerspektrum registriert. Deshalb ist die Annihilationslinie mit dem Zentrum bei 511 keV durch die einzelnen Energieverschie-

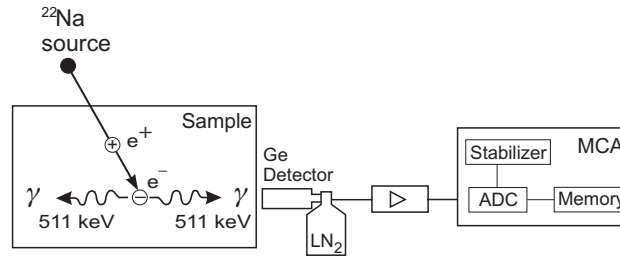


**Abbildung 3.4:** Doppler-verbreiterte Spektren von GaAs direkt nach der Züchtung (o) und von plastisch deformiertem GaAs (●) [Geb97b]. Diese Kurven sind verbreitert im Vergleich zu einer  $\gamma$ -Referenzlinie (▲) des Isotopes  $^{85}\text{Sr}$ . Die Linienbreite (FWHM=1.4 keV; von engl. „full width half maximum“ - Halbwertsbreite) dieser Referenz charakterisiert die Auflösungsfunktion der Spektrometeranordnung. Die Doppler-verbreiterten Kurven sind auf gleiche Flächen normiert und dann auf die Höhe der Strontium-Linie.

bungen in paralleler und antiparalleler Ausbreitungsrichtung der  $\gamma$ -Quanten verbreitert. Dieser Effekt wird in der Dopplerverbreiterungsspektroskopie zur Defektuntersuchung genutzt.

Die Messung und Interpretation der Dopplerverbreiterung gestattet Aussagen zur Impulsdichteverteilung der Elektronen des Festkörpers. Der Impuls des Positrons nach der Thermalisation ist sehr viel kleiner als der der Elektronen. Der Grund hierfür ist das Pauli-Prinzip und die daraus resultierende Verteilung der Impulse der Elektronen bis zu Fermi-Impulsen. Im Festkörper ist immer nur ein Positron. Deshalb kann das Positron, das ebenfalls ein Fermi-Teilchen ist, seine Energie bis thermischen Werten abgeben und den Grundzustand einnehmen. Somit erlaubt die Dopplerverbreiterungsspektroskopie die Ermittlung der Impulsdichteverteilung der Elektronen. Weil Positronen in Kristalldefekten lokalisiert werden können, ist eine solche Untersuchung nicht nur im ungestörten Bereich eines Festkörpers möglich, sondern auch in Defekten mit offenem Volumen.

Wenn der Annihilationsprozeß von Positron und Elektron im ungestörten, defektfreien Bereich des Festkörpers stattfindet, wird sich eine bestimmte Verteilung an Elektronen mit niedrigem Impuls (Valenzelektronen) und solchen mit höherem Impuls (Rumpfelektronen) feststellen lassen. Wenn ein Positron in einem attraktiven Potential eines Defektes mit offenem Volumen lokalisiert ist und damit die Annihilation aus diesem Zustand erfolgt, wird die Impulsverteilung der Elektronen in der Nähe dieses Defektes verschieden vom ungestörten Volumen sein und damit ist auch die Dopplerverbreiterung des Annihilationspeaks eine andere. Der Anteil der Valenzelektronen am Annihilationsprozeß verglichen mit dem der Rumpfelektronen wird sich erhöhen und damit wird die Dopplerverbreiterung des 511 keV-Signals gegenüber dem defektfreien Fall abnehmen. Die Kurve von defektreichem Material ist somit höher und schmaler gegenüber der von defektfreiem Material, wenn beide Kurven auf gleiche Flächen normiert werden. Diesen Effekt kann man am Beispiel von defektreichem, deformiertem GaAs und identischem Material ohne Deformation in Abb. 3.4 erkennen. Weil die deformierte Probe leerstellenartige Defekte enthält, ist die Kurve höher und schmaler. Diese Tatsache kann ausgenutzt werden, um qualitative und quantitative Aussagen über diese Defekte zu treffen. Beide Doppler-verbreiterten Kurven sind zum Vergleich mit einer nichtverbreiterten  $\gamma$ -Linie des Isotopes  $^{85}\text{Sr}$  der Energie 514 keV zusammen dargestellt. Diese  $\gamma$ -Linie ist nur mit der Auflösungsfunktion des Meßsystems überfaltet.



**Abbildung 3.5:** Schematische Darstellung der Meßordnung der Dopplerverbreiterungsspektroskopie (nach [KR99]). Die Energieverteilung der Annihilationslinie wird mittels eines Germanium-Detektors gemessen, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Das Signal des Detektors wird durch einen im Detektor integrierten Vorverstärker verarbeitet. Ein Spektroskopieverstärker stellt die notwendigen Impulse für einen Analog-Digital-Umsetzer (ADC) bereit. Die Ereignisse werden im Speicher des Vielkanal-Analysators (MCA) gesammelt.

### 3.3.1 Messung der Dopplerverbreiterung der Annihilationslinie

Die Energieverbreiterung der 511 keV-Annihilationslinie wird mittels eines energiedispersiven Detektorsystems gemessen (siehe Abb. 3.5). Dazu dient ein hochreiner Ge-Detektor. Der Ge-Kristall des Detektors besteht aus einer p- und einer n-leitenden Schicht, zwischen denen sich ein intrinsisches Gebiet befindet. Bei der Arbeitstemperatur von 77 K, des mit flüssigem Stickstoff gekühlten Detektors, existieren in der intrinsischen Zone keine Ladungsträger. Ein einfallendes  $\gamma$ -Quant erzeugt in dieser Schicht Ladungsträger, die bei angelegter Hochspannung (ca. 2.5 keV) einen energieproportionalen Stromimpuls liefern. Die nachgeschaltete Verstärkereinheit transformiert den Impuls, der in einem Vielkanalanalysator gespeichert wird. Das Meßprinzip und das Blockschaltbild der Detektoranordnung zeigt die Abb. 3.5.

### 3.3.2 Parametrisierung der Dopplerverbreiterung der Annihilationslinie

Die Form des Annihilationsspektrums  $N_D = f(E)$  hängt von dem Vorhandensein von leerstellenartigen Defekten bzw. dem Einfang von Positronen in diese ab. Dies ist am Beispiel von zwei unterschiedlichen Spektren in Abb. 3.6 zu ersehen. Um die Änderung der Form der Annihilationslinie zu quantifizieren, werden spezielle Parameter definiert. Der  $S$ -Parameter<sup>1</sup> ist definiert als die Fläche  $A_S$  des Zentralbereiches des Spektrums normiert auf die Gesamtfläche unter der Kurve  $A_0$  nach Abzug des Untergrunds

$$S = \frac{A_S}{A_0}, \quad A_S = \int_{E_0 - E_S}^{E_0 + E_S} N_D dE. \quad (3.3.2)$$

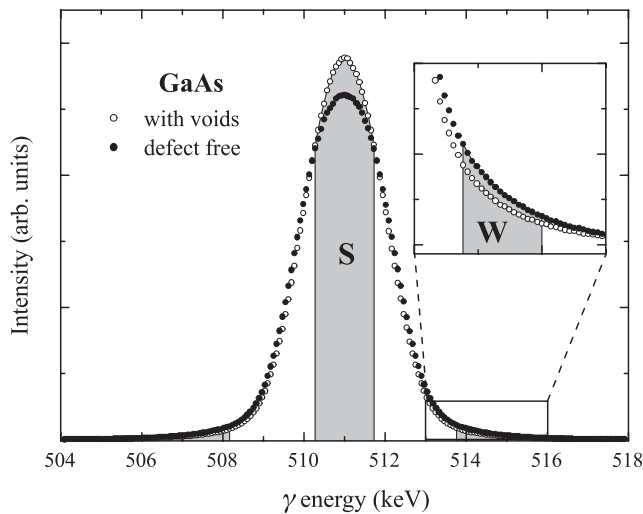
Der  $W$ -Parameter<sup>2</sup> berücksichtigt die Bereiche der Kurve, die ihren Ursprung in der Annihilation des Positrons mit Elektronen höherer Impulse haben. Er wird als das Verhältnis der Flächen in den Ausläufern der Kurve zur Gesamtfläche berechnet.

$$W = \frac{A_W}{A_0}, \quad A_W = \int_{E_2}^{E_1} N_D dE \quad (3.3.3)$$

Die Energiebereiche werden symmetrisch um das Zentrum des Annihilationsspektrums bei 511 keV gewählt. Am Beispiel von plastisch deformiertem GaAs und GaAs ohne Einfang in Defekte in Abb. 3.6 sind die relevanten Bereiche  $A_S$  und  $A_W$  eingezeichnet.

<sup>1</sup>von engl. „shape“ = Gestalt; auch Valenz-Annihilations-Parameter

<sup>2</sup>von engl. „wing“ = Flügel; auch Core-Annihilations-Parameter



**Abbildung 3.6:** Dopplerverbreiterungsspektren von GaAs [Geb97b]. Gezeigt sind die Spektren von Zink-dotiertem Material nach der Züchtung und von undotiertem Material nach plastischer Deformation, das sehr viele Defekte enthält. Die Flächen  $A_S$  und  $A_W$ , die zur Definition des  $S$ - und  $W$ -Parameters genutzt werden, sind als graue Bereiche eingezeichnet. Die Kurven sind auf gleiche Flächen normiert.

Die Festlegung der Grenzen für die Flächen  $A_S$  und  $A_W$  muß material- bzw. effektabhängig erfolgen, da die Impulsdichteverteilung der Elektronen Funktion des Materials und der darin enthaltenen Defekte ist. Für die zu vergleichenden Spektren müssen diese Bereiche dann konstant gehalten werden. Die Grenzen lassen sich am besten an Hand eines Differenzspektrums einer defektreichen Probe und einer Probe gleichen Materials, möglichst ohne Einfang von Positronen in Defekte, definieren. Solch eine Differenz zweier Spektren ist in Abb. 3.7 dargestellt. Es ergeben sich bei der Verwendung von gleichem Material in der Regel zwei Nulldurchgänge symmetrisch um 511 keV. Ein Energiebereich zwischen diesen Schnittpunkten mit  $y = 0$  wird üblicherweise als Intervall für  $A_S$  genutzt. Die Grenzen für  $A_W$  müssen so gewählt werden, daß der  $W$ -Parameter keine Korrelation zum  $S$ -Parameter aufweist. Das bedeutet, man muß die Grenze, die näher zum Zentrum des Annihilationsspektrum liegt, ausreichend weit vom Nulldurchgang der Differenzkurve setzen. Die andere Grenze für  $A_W$  sollte in einen solchen Bereich gesetzt werden, wo die Differenzkurve sich noch vom Untergrund unterscheidet.

Im gezeigten Falle des plastisch deformierten GaAs und des GaAs:Zn ohne Positroneneinfang in Defekte wurden die Grenzen für  $S$  zu  $(511 \pm 0.8)$  keV und für  $W$  zu  $(2.76 \text{ keV} < |E_\gamma - 511 \text{ keV}| < 4 \text{ keV})$  bestimmt.

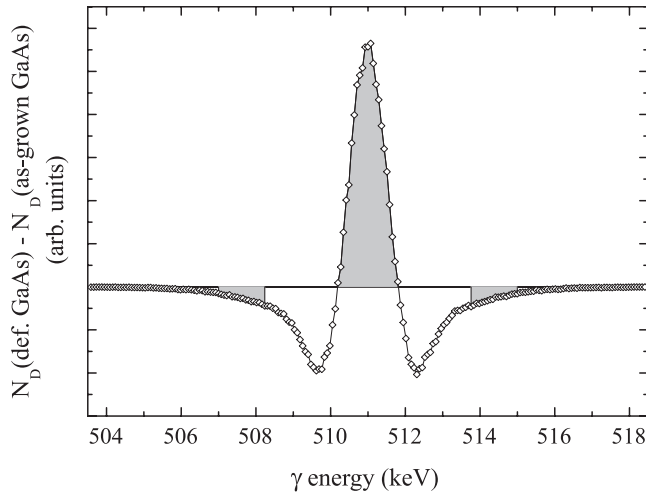
Die Linienformparameter  $S$  und  $W$  werden üblicherweise auf die für defektfreies Material erhaltenen Werte  $S_{\text{bulk}}$  und  $W_{\text{bulk}}$ <sup>3</sup> normiert.

Der Vergleich zwischen Parametern, die an unterschiedlichen Meßapparaturen gewonnen wurden, ist nur sehr eingeschränkt möglich, da die Werte der Linienformparameter von der Auflösungsfunktion des Spektrometers und von der Wahl der Grenzen der Flächen  $A_S$  und  $A_W$  abhängen. Einzelheiten dieser Abhängigkeiten sind bei Eichler und Krause-Rehberg [Eic99] aufgeführt. Ein direkter Vergleich von Parametern ist nur für Ergebnisse des gleichen Meßsystems und bei gleich gewählten Auswertungsintervallen für  $S$  und  $W$  möglich.

Der  $W$ -Parameter ist sensitiver auf die chemische Umgebung eines Annihilationsortes als der  $S$ -Parameter. Dies liegt darin begründet, daß die Rumpfelektronen, die den Annihilationsort umgebenden Atome, einen gegenüber den Valenzelektronen höheren Impuls aufweisen und somit den Hauptanteil des Spektrums im Bereich der höheren Energieverschiebungen ausmachen. Diese Impulsverteilung von kernnahen Elektronen ist sehr charakteristisch für die jeweilige Spezies von Atom.

<sup>3</sup>engl. „bulk“ = Volumen, d.h. ungestörter, defektfreier Bereich einer Probe





**Abbildung 3.7:** Differenz der Dopplerverbreiterten Annihilationsspektren von GaAs:Zn ohne Positroneneinfang in Defekte und von plastisch deformiertem SI-GaAs (Spektren siehe Abb. 3.6). Die Bereiche die zur Definition der Flächen  $A_S$  und  $A_W$  ausgewählt wurden, sind grau unterlegt.  $A_S$  wird im positiven Bereich um das Zentrum der Differenzkurve festgelegt.  $A_W$  muß so gewählt werden, daß keine Korrelation zwischen  $S$ - und  $W$ -Parameter existiert. Das bedeutet, daß die Grenze ausreichend weit von den Nulldurchgängen der Kurve festgelegt werden muß.

Beide Parameter,  $S$  und  $W$ , sind Linearkombinationen aus den spezifischen Parametern  $S_i$  der Annihilationsorte gewichtet mit dem jeweiligen Anteil der Positronen, die an diesem Ort annihilieren. So gilt z.B. für den  $S$ -Parameter:

$$S = I_{\text{bulk}}S_{\text{bulk}} + I_{\text{surf}}S_{\text{surf}} + \sum I_{\text{def},j}S_{\text{def},j}. \quad (3.3.4)$$

Dabei sind die  $I_i$  ( $\sum I_i = 1$ ) die Annihilationsanteile des Volumens ( $I_{\text{bulk}}$ ), der Oberfläche ( $I_{\text{surf}}$ ) und der Defekttypen  $j$  ( $I_{\text{def},j}$ ). Aus der Messung des  $S$ -Parameters allein können nur sehr eingeschränkt Rückschlüsse auf Art und Konzentration des detektierten Defektes gezogen werden, da die spezifischen Parameter  $S_i$  und deren Intensitäten  $I_i$  nicht unabhängig bestimmt werden können. Der gleiche Schluß gilt auch für den  $W$ -Parameter.

$S$ - und  $W$ -Parameter liefern beide defektkonzentrationsabhängige Informationen. Es läßt sich ein  $R$ -Parameter mit Bezug auf die defektfreien Zustände  $S_{\text{bulk}}$  und  $W_{\text{bulk}}$  definieren. Unter der Voraussetzung des Vorhandenseins eines Defekttypes und der vollständigen Annihilation aus dem ungestörten Volumen und dem Defekt ( $I_{\text{def}} + I_{\text{bulk}} = 1, I_{\text{surf}} = 0$ ) hängt der  $R$ -Parameter (siehe Gl.(3.3.5)) nur noch von der Defektart ab, aber nicht von der Defektkonzentration [Man78].

$$\left| \frac{S - S_{\text{bulk}}}{W - W_{\text{bulk}}} \right| = \left| \frac{S_{\text{def}} - S_{\text{bulk}}}{W_{\text{def}} - W_{\text{bulk}}} \right| = R. \quad (3.3.5)$$

Anstelle der numerischen Berechnung von  $R$  aus Gl.(3.3.5) ergibt sich in der graphischen Darstellung  $S = S(W)$   $R$  im Falle des Vorhandenseins von nur einem Defekt als der Anstieg einer Gerade durch den Punkt für defektfreies Volumenmaterial ( $W_{\text{bulk}}, S_{\text{bulk}}$ ) und den Punkt für die defektspezifischen Annihilationsparameter ( $W_{\text{def}}, S_{\text{def}}$ ) [Lis94]. Da positive und negative Anstiege mit gleichen Beträgen in der Darstellung  $S(W)$  ein markantes Anzeichen für verschiedenartige Annihilationsorte sind, wird der  $R$ -Parameter im Unterschied zur Definition in Gl. (3.3.5) [Man78] in dieser Arbeit nicht nur als Betrag, sondern auch mit seinem Vorzeichen betrachtet.

### 3.4 Identifizierung der chemischen Umgebung des Annihilationsortes mit Doppler-Koinzidenzspektroskopie

Stark gebundene Rumpfelektronen behalten ihre Eigenschaften auch wenn das Atom im Festkörper gebunden ist. Diese Eigenschaft kann genutzt werden, um Informationen über die chemische Umgebung eines Annihilationsortes eines Positrons zu erhalten. Solche Rumpfelektronen besitzen, verglichen mit Valenzelektronen, hohe Impulse. Nimmt man mittels der Dopplerverbreiterungsspektroskopie (siehe Abschnitt 3.3) diese Impulsverteilung auf, enthält der Teil mit großen Dopplerverschiebungen spezifische Informationen über die chemische Natur der die das Positron umgebenden Atome [Ala95, Ala96, AK96, Ala98]. Im lokalisierten Zustand des Positrons überlappt die Positronenwellenfunktion hauptsächlich mit den Elektronenwellenfunktionen der Valenzelektronen der benachbarten Atome.

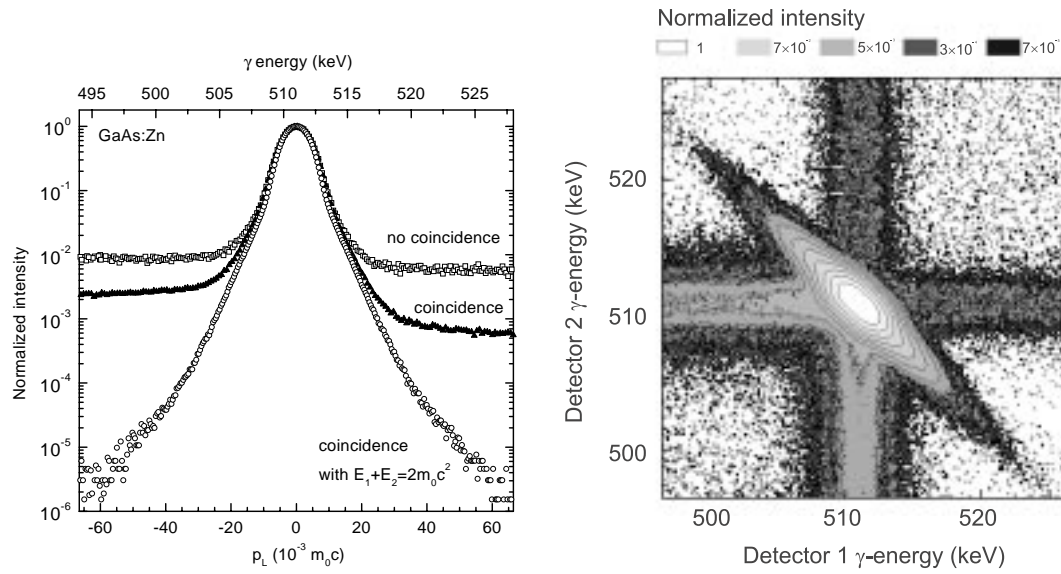
In der konventionellen Dopplerverbreiterungsspektroskopie wird das Spektrum mit einer Ein-Detektor-Anordnung aufgenommen (siehe Abschnitt 3.3.1). Die so erhaltenen Spektren sind stark vom Untergrund überlagert (Signal-Untergrund-Verhältnis ist ca. 200). Dieser Untergrund dominiert das Spektrum für Energiewerte der Dopplerverschiebung außerhalb des Bereiches 507-515 keV. Genau dieser Bereich enthält die elementspezifischen Informationen, die somit nur sehr eingeschränkt ausgewertet werden können.

Um einen besseren Zugang zu diesen Informationen zu erlangen, kann die Doppler-Koinzidenzspektroskopie genutzt werden. Diese Methode reduziert den Untergrund der Spektren. Hierzu werden beide 511 keV  $\gamma$ -Quanten, die nahezu kollinear vom Annihilationsort abstrahlen, mit einer Zwei-Detektor-Anordnung registriert. Da beide  $\gamma$ -Quanten zeitgleich entstehen, kann man bei der Diskriminierung von Ereignissen, die nicht koinzident detektiert werden, die gewünschten Signale vom Untergrund trennen. Dazu kann neben dem Ge-Detektor hoher Energieauflösung ein zweiter Detektor mit geringer Energieauflösung (z.B. ein NaJ-Szintillator) genutzt werden [Lyn77, Mac78]. Mit dieser Anordnung kann das Signal-Untergrund-Verhältnis auf der Seite des Spektrums mit  $E > 511 \text{ keV}$  um mehr als eine Größenordnung verbessert werden.

Nutzt man zwei Ge-Detektoren mit hoher Energieauflösung, kann der Untergrund des Spektrum noch stärker reduziert werden. Dazu werden die Energien beider  $\gamma$ -Quanten gemessen. Es wird eine grafische Auftragung der Art  $E_{\text{Detektor 1}} = f(E_{\text{Detektor 2}})$  gemacht (siehe Abb.3.9). Führt man die Bedingung  $E_1 + E_2 = 2m_0 c^2 = 1022 \text{ keV}$  ein, die dem Energieerhaltungssatz des Annihilationsvorganges entspricht, erhält man nur noch Ereignisse, die dem Annihilationsprozeß entstammen. Führt man eine Summation entlang  $E_1 = E_2$  innerhalb der Breite der Auflösungsfunktion durch, erhält man ein symmetrisches Spektrum mit einem Signal-Untergrund-Verhältnis, das besser ist als  $10^5$  (siehe Abb. 3.8) [Lyn77, Mac78, Kru97]. Damit kann die Impulsverteilung  $p_L$  bis zu Werten von ca.  $45 \times 10^{-3} m_0 c$  aufgenommen und ausgewertet werden.

In der in dieser Arbeit verwendeten Meßanordnung werden zwei Ge-Detektoren hoher Energieauflösung genutzt, deren verstärkte Signale in einem Analog-Digital-Wandler digitalisiert und dann einer Koinzidenzelektronik der Firma FAST zugeführt werden [AK96, Kru97, Geb99a]. Koinzidente und damit gültige Signale werden in einer zweidimensionalen Matrix gespeichert. Nach der oben beschriebenen Anwendung der Energieerhaltungsbedingung und Summation werden die Spektren auf die Fläche 1 normiert. Für ein typisches Meßspektrum wurden  $1 - 4 \times 10^7$  Ereignisse summiert, um auch für den Hochimpulsteil des Spektrums eine ausreichend hohe statistische Sicherheit zu haben. Weiterreichende experimentelle Details können [Geb99a] entnommen werden.

Mit Hilfe der Koinzidenzspektroskopie kann in vielen Fällen die chemische Umgebung des Annihilationsortes des Positrons identifiziert werden. Dies liegt vor allem daran, daß der Hochimpulsteil

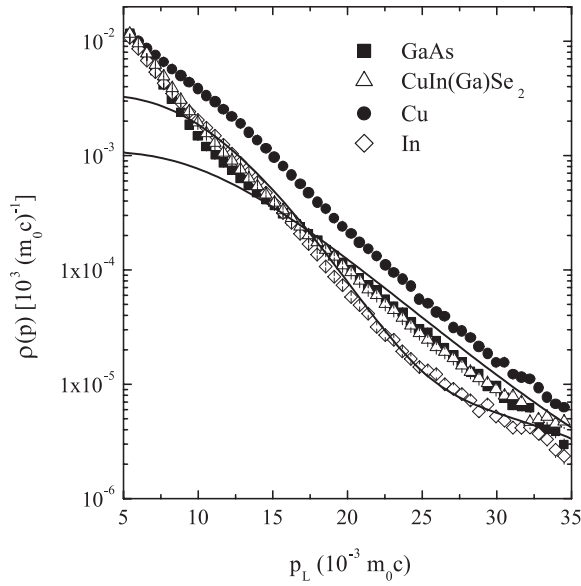


**Abbildung 3.8:** Unterdrückung des Untergrundes im Doppler-Spektrum von GaAs:Zn durch die Anwendung der Koinzidenzspektroskopie. Die Aufnahme der beiden  $\gamma$ -Quanten in Koinzidenz reduziert den Untergrund um ca. eine Größenordnung. Bei Einführung der Bedingung der Energieerhaltung verbessert sich das Signal-Untergrund-Verhältnis auf ca.  $10^5$ . Alle Spektren sind auf dieselbe Höhe normiert

**Abbildung 3.9:** Zweidimensionales, koinzidentes Annihilationsspektrum von GaAs:Zn. Ereignisse in der elliptischen, diagonalen Region erfüllen die Energieerhaltungsbedingung des Annihilationsprozesses. Die vier breiten vom Zentrum des Spektrums ausgehenden horizontalen bzw. vertikalen Bänder entstehen durch zufällige Gleichzeitigkeit eines Untergrundsignals mit einem Annihilationsquant. Die Diagonalfunktion  $E_1 = E_2$  repräsentiert die Auflösungsfunktion der Spektrometernormung mit  $FWHM=1.03$  keV.

der Spektren im Vergleich zu anderen theoretischen Beschreibungen der Festkörperphysik relativ leicht berechnet werden kann [Ala95]. Es werden dabei die Elektronenwellenfunktionen der gebundenen Atome im Festkörper durch die Wellenfunktionen freier Atome angenähert [Ala95, Ala96]. Diese Näherung kann für die Valenzelektronen gebundener Atome nicht gemacht werden. Für die Rumpfelektronen ist diese Vereinfachung ausreichend und die berechneten Spektren beschreiben die experimentellen Ergebnisse für den Impulsbereich  $p_L > 15 \times 10^{15} m_0 c$  meist sehr gut [Ala96]. Es muß für jedes Material entschieden werden, welches Elektronenniveau als erstes mit Rumpfelektronen besetztes gewertet wird. Die Elektronen dieses Niveaus nehmen somit nicht an der Bindung teil und die Näherung des freien Atoms wäre erfüllt.

In der Abb. 3.10 sind die Doppler-verbreiterten Annihilationsspektren, gemessen im Koinzidenzmodus, für GaAs, CuIn(Ga)Se<sub>2</sub>, In und Cu dargestellt. Die Spektren der einzelnen Materialien unterscheiden sich für unterschiedliche Impulswerte sehr stark voneinander. Die Unterschiede in der Elektronenstruktur und der Bindung, also die chemische Information, zeigen sich als Unterschied in Gestalt und Intensität der Annihilationsspektren, die ein Maß der Impulsverteilung der Elektronen am Annihilationsort sind. Die durchgezogenen Linien zeigen die theoretische Berechnung der Spektren für GaAs und In [Sta99a]. Man erkennt sehr deutlich, daß die getroffene Näherung der freien Atome sich nur für hohe Impulswerte von  $p_L \gtrsim 15 \times 10^{-3} m_0 c$  als sinnvoll erweist. Die Form des berechneten Spektrums für GaAs stimmt relativ gut, wohingegen die Inten-

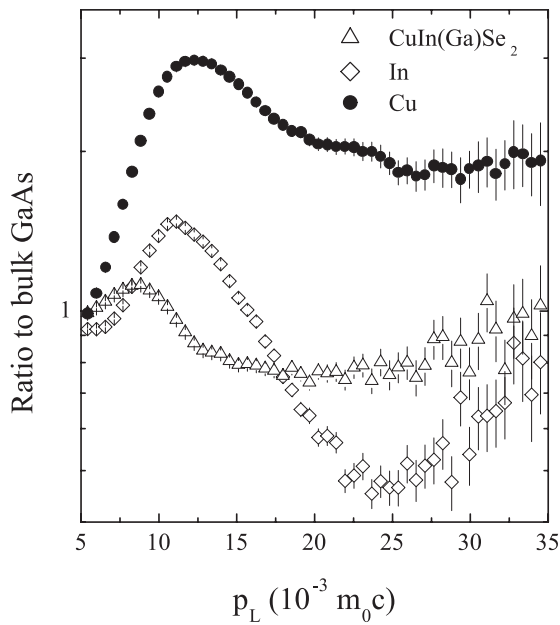


**Abbildung 3.10:** Doppler-verbreiterte Anihilationsspektren von GaAs, CuIn(Ga)Se<sub>2</sub>, In und Cu aufgenommen mittels der Koinzidenztechnik. Für die Proben aus Cu, In und GaAs wurde mittels Positronenlebensdauer festgestellt, daß keine Leerstellen enthalten sind. Die Spektren sind alle auf eine Fläche von 1 normiert. Die Spektren von In und GaAs sind zusammen mit theoretisch berechneten Spektren (durchgezogene Linien) [Sta99a] dargestellt.

sität des berechneten Spektrums größer ist als in der Realität [Ala96]. Die Näherung freier Atome für die Wellenfunktionen beschreibt die Wirklichkeit für die 3d-Elektronen von As und Ga nur unzureichend. Beim In dominiert hingegen der Beitrag der 4d-Elektronen. Deshalb beschreibt die Approximation die Realität genauer und das berechnete Spektrum stimmt besser mit dem Experiment überein. Die theoretische Bestimmung der Hochimpulsteile der Doppler-Spektren findet ihre Grenze dort, wo die Näherung der Elektronenwellenfunktion freier Atome nicht mehr ausreichend gut die Wirklichkeit beschreibt. Dies ist z.B. für das Spektrum von Cu der Fall. Die Berechnung des Hochenergieiteils des Spektrums mit 3p-Elektronen als Rumpfelektronen unterschätzt die Intensitäten der Impulsdichteverteilung [Ala96]. Werden die 3d-Elektronen als Rumpfelektronen in die Rechnung mit einbezogen, sind die berechneten Intensitäten größer als in der Realität [Ala96]. Weil sich das Spektrum von Cu theoretisch nur unzureichend mit der Näherung atomarer Wellenfunktionen beschreiben läßt, sind auch die theoretischen Spektren für Verbindungen, die Cu enthalten, sehr fehlerhaft.

Die Intensität der Impulsverteilung hängt im wesentlichen vom Überlapp der Elektronen- und Positronenwellenfunktionen (z.B. vom Vorhandensein von Leerstellen) ab. Die Verteilung der Impulse selbst, also die Form des Spektrums, ändert sich dagegen nur unwesentlich [Ala98]. Deshalb kann dieses Kriterium zur Identifikation der chemischen Umgebung des Anihilationsortes des Positron herangezogen werden.

Die Analyse der der Spektren bei hohen Impulsen gestaltet sich in der Darstellungsform wie in den Abb. 3.8 und 3.10 als schwierig, da die Intensität der Impulsverteilung mehrere Größenordnungen überstreicht und damit kleine, aber signifikante, Unterschiede schwer erkennbar macht. Aus diesem Grund wurde die Darstellung eines Verhältnisses eingeführt [AK96, Myl96, Szp96]. Es wird das Spektrum von Interesse durch ein Referenzspektrum geteilt, wobei beide vorher auf gleiche Fläche normiert worden sind. Als Referenz sollten hierbei defektfreie und gut charakterisierte Proben dienen. Solche relativen Impulsverteilungen werden für CuIn(Ga)Se<sub>2</sub>, In und Cu in der Abb. 3.11 gezeigt. Als Referenz wurde GaAs:Zn verwendet, für das mittels Positronenlebensdauerspektroskopie nachgewiesen wurde, daß kein Einfang von Positronen in Defekte erfolgt. Die Unterschiede in den relativen Impulsverteilungen zwischen den unterschiedlichen Materialien werden sehr deutlich. Myler et al. [Myl96] zeigten, daß solche



**Abbildung 3.11:** Relative Impulsdichteverteilung der Elektronen von  $\text{CuIn(Ga)Se}_2$ ,  $\text{In}$  und  $\text{Cu}$ . Die Spektren wurden vor der Verhältnisbildung zum Spektrum von  $\text{GaAs}$  auf eine Fläche von 1 normiert. Die angegebenen Fehler entsprechen den statistischen Fehlern.

markante Strukturen wie für  $\text{In}$  und  $\text{Cu}$  bei  $p_L \simeq 11 \times 10^{15} \text{ m}_0 c$  elementspezifisch sind.

Die Koinzidenzspektroskopie zeigt sich als eine Methode, die zur Identifizierung der chemischen Umgebung des Annihilationsortes der Positronen geeignet ist. Somit stellt sie ein Werkzeug zur Defektidentifizierung dar. Es ist also prinzipiell möglich, zu entscheiden, auf welchem Untergitter sich z.B. eine Leerstelle in einem Verbindungshalbleiter befindet oder ob eine Leerstelle im Komplex mit einem Fremdatom vorliegt [Geb99b, Geb00].

### 3.5 Nutzung von monoenergetischen Positronen niedriger Energie zur Untersuchung oberflächennaher Defekte und zur Bestimmung von Defektprofilen

Bei der konventionellen Proben-Quelle-Anordnung in Sandwich-Struktur treten die aus der Quelle emittierten Positronen direkt in die Probe ein. Dadurch ist eine relativ einfache Meßanordnung an Luft möglich. Die sehr breite Energieverteilung der austretenden Positronen, bis zu 540 keV bei  $^{22}\text{Na}$ -Quellen, hat eine relativ hohe und breit verteilte Eindringtiefe (in  $\text{GaAs}$  bis ca.  $330 \mu\text{m}$ , in  $\text{Si}$  bis ca.  $760 \mu\text{m}$ ) zur Folge. Viele Problemstellungen in der Untersuchung von Halbleitern liegen in der Charakterisierung von Schichtstrukturen mit ihren Defekten oder in der Charakterisierung von Defekten nahe der Oberfläche oder innerer Grenzflächen. Wenn man monoenergetischen Positronen kleiner Energien in einem Beschleuniger eine gezielte Energie übergibt, kann man die Informationstiefe beeinflussen, aus der dann die aufgenommenen Annihilationsparameter stammen. Somit ist es möglich, Defekte als Funktion der Tiefe zu detektieren, wenn man die Energie der Positronen im Bereich zwischen einigen eV bis zu einigen 10 keV variiert. Monoenergetische Positronen werden durch Moderation erzeugt. Hierbei wird der Umstand ausgenutzt, daß Materialien mit negativer Austrittsarbeit für Positronen existieren. In den meisten Fällen wird eine dünne Moderatorfolie vor eine Positronenquelle gebracht. Die Dicke der Folie ist kleiner als die Hauptimplantationstiefe der aus der Quelle austretenden Positronen. Deshalb ist der Anteil der thermalisierten und dann durch den Moderator diffundierenden Positronen klein. Wird die Ober-

fläche während der Diffusion von Positronen erreicht, werden sie spontan aus der Moderatorfolie mit einer Energie gleich der Austrittsarbeit emittiert. Die Dichte des Materials sollte relativ hoch sein, damit das Verhältnis der mittleren Diffusionsweglänge zur Thermalisationslänge größer wird. Das am häufigsten verwendete Material ist eine Einkristallfolie aus Wolfram in (100)-Orientierung mit einigen  $\mu\text{m}$  Dicke. Die Austrittsarbeit für Positronen eines (100)-orientierten Wolfram-Einkristalls wurde zu  $-3.0$  eV bestimmt und eine Moderator-Effektivität von  $\approx 3 \times 10^{-3}$  kann erreicht werden [Veh83]. Die Moderator-Effektivität ergibt sich aus dem Verhältnis der Anzahl der moderierten Positronen zur Anzahl der in den Moderator eintretenden Positronen. Die Effektivität solcher Moderatoren liegt in der Größenordnung von  $10^{-4}$ . Der kleine Anteil der moderierten Positronen muß von dem unmoderierten Anteil getrennt werden. Dies kann mittels eines Energiefilters erfolgen. Die unmoderierten Positronen werden an einem Kollimator von den moderierten, monoenergetischen Positronen getrennt. Der Transport der Positronen muß im Vakuum (ca.  $10^{-5}$  Pa) erfolgen, damit die mittlere freie Weglänge dieser Teilchen größer als die Länge der Anordnung ist. Die moderierten Positronen müssen möglichst verlustfrei auf die Probe geführt werden. Ein magnetisches System ist hierfür einfacher handhabbar als ein elektrisches und hat den Vorteil, daß Positronen mit geringem Winkel zur geradlinigen Bewegungsrichtung zur Gyration gezwungen werden und somit im Strahl genutzt werden können.

### 3.5.1 Bestimmung von Defektprofilen

Wenn man Defektprofile aus den gemessenen Annihilationsparametern bestimmen will, die als Funktion der Positronenenergien gemessen worden sind, ist es notwendig, das Profil der implantierten Positronen zu kennen. Das Implantationsprofil der Positronen  $P(z)$  kann näherungsweise durch Makhov-Profile [Mak61] beschrieben werden [Val83]:

$$P(z) = \frac{m z^{m-1}}{z_0^m} e^{-(z/z_0)^m}. \quad (3.5.1)$$

$P(E, z)dz$  ist jener Teil von Positronen gleicher Energie, der in einer Tiefe zwischen  $z$  und  $z + dz$  gestoppt wird. Die Abhängigkeit von der Energie geht über  $z_0$  in die Gleichung ein:

$$z_0 = \frac{\bar{z}}{\Gamma(1 + \frac{1}{m})}. \quad (3.5.2)$$

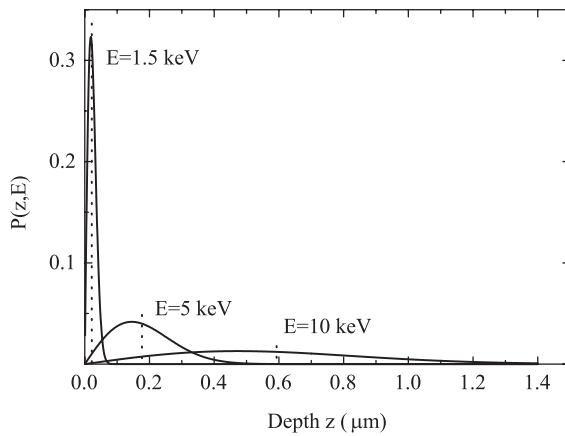
$\bar{z}$  ist die mittlere Eindringtiefe der Positronen:

$$\bar{z} = \frac{A}{\rho} E^n. \quad (3.5.3)$$

Dabei bedeutet:

$E$	...	Implantationsenergie in [keV]
$A, n, m$	...	empirische Parameter
$\rho$	...	Dichte des Targetmaterials in [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
$z$	...	Tiefenskala in [ $\text{\AA}$ ]
$\Gamma$	...	$\Gamma$ -Funktion.

Weithin verwendete empirische Parameter sind  $A = 4.0 \mu\text{g cm}^{-2} \text{keV}^{-n}$ ,  $m = 2$  und  $n = 1.6$  [Veh87]. Die zur Berechnung der Eindringtiefen der Positronen verwendeten Parameter stammen zumeist aus Monte-Carlo-Simulationen [Val83, Val84]. Ghosh [Gho95] zeigte mittels Monte-Carlo-Simulation, daß die Implantationsprofile materialabhängig sind. Positronen besitzen nach der



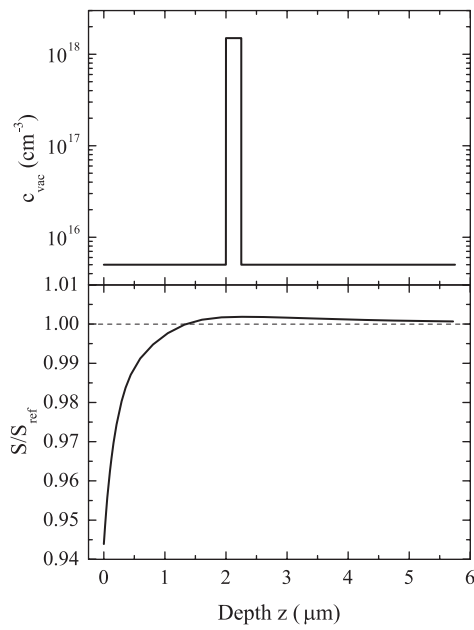
**Abbildung 3.12:** Für drei Positronenenergien nach Gl. 3.5.1 berechnete Implantationsprofile  $P(z)$  in Silizium. Es wurden die Parameter  $A = 2.75 \mu\text{g cm}^{-2} \text{keV}^{-n}$ ,  $m = 2$  und  $n = 1.7$  verwendet [Geb97d]. Die gestrichelten Linien zeigen die mittleren Implantationstiefen  $\bar{z}$  nach Gl. 3.5.3.

Thermalisation eine Tiefenverteilung gemäß Gl. 3.5.1. Beispiele für solche Makhov-Profile zeigt die Abb. 3.12. Die verwendeten Parameter von  $A = 2.75 \mu\text{g cm}^{-2} \text{keV}^{-n}$ ,  $m = 2$  und  $n = 1.7$  entstammen einer experimentellen Bestimmung, die an Si/SiO<sub>2</sub>-Schichtstrukturen durchgeführt wurde [Geb97d].

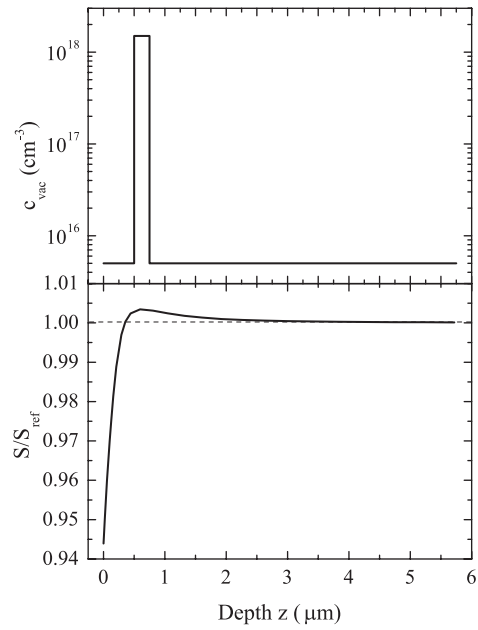
Die Grenze der Tiefenauflösung von Defektprofilen für größere Positronenenergien wird anhand Abb. 3.12 deutlich. Das Eindringprofil der Positronen ist für niedrige Energien relativ scharf, verbreitert sich aber für höhere Energien der Positronen stark und so werden eventuell vorhandene scharfe Defektstrukturen in tieferen Regionen der Probe in den aufgenommenen Annihilationsparametern verschmiert. Dieser Umstand läßt sich an einem berechneten  $S(\bar{z})$ -Profil einer Modell-Defektstruktur in Abb. 3.13 zeigen. In Silizium wurde eine defektreiche Schicht angenommen. Diese Schicht kann im  $S$ -Parameter-Tiefenprofil nicht erkannt werden, da die Unsicherheiten der Messung größer als der zu bestimmende Effekt wären. Das Profil wurde mit dem Programm VEPFIT berechnet [vV95]. Dieses Programm wurde zur Berechnung bzw. Anpassung von experimentellen Daten der Positronenstrahlmethode entwickelt. Es überfaltet ein Defektprofil mit dem Implantationsprofil der Positronen (Gl. 3.5.1) für die verschiedenen Positronenenergien und berücksichtigt die Diffusionsgleichung der Positronen durch numerische Berechnung.

Zum Vergleich zu der Modellstruktur mit der defektreichen Zone bei  $2 \mu\text{m}$  wurde eine weitere  $S(\bar{z})$ -Kurve (siehe Abb. 3.14) für eine andere Struktur berechnet. Hier liegt die Schicht mit gleichen Dichte von Defekten näher zur Oberfläche. Da das Implantationsprofil der Positronen für niedrigere Energien schmäler ist, kann diese Defektschicht mittels der Positronenstrahlmethode detektiert werden. Dies ist an der Erhöhung des  $S$ -Parameters bei einer Tiefe von  $0.2\text{-}1.0 \mu\text{m}$  über den Wert für defektfreies Material von  $S = 1$  zu erkennen.

Dieses Beispiel macht deutlich, daß bei der Defektprofilbestimmung mittels Positronenannihilation unter Nutzung von langsamen, monoenergetischen Positronen Probleme bei der Detektion der Defekte und damit bei der genauen Bestimmung der Struktur des Profiles auftreten, wenn das Defektprofil bis zu Tiefen im untersuchten Material reicht, bei denen Implantationsenergien der Positronen benutzt werden müssen, die größer als ca.  $15 \text{keV}$  sind. Wie das Beispiel zeigt, ist es unter bestimmten Voraussetzungen unmöglich, Defekte mittels Positronenannihilation zu sondieren, wenn sie nur in einer schmalen verborgenen Schicht im Untersuchungsmaterial vorhanden sind. Um dieses Problem zu lösen, gibt es nur eine Möglichkeit. Man muß die Oberfläche der Probe definiert schrittweise und dabei geeignet abtragen und die Probe nach jedem Schritt mittels der Positronenstrahlmethode unter Verwendung von Positronenenergien im Bereich von  $0\text{-}15 \text{keV}$  messen. Trägt man dann die Annihilationscharakteristika (Positronenlebensdauer oder  $S$ - und



**Abbildung 3.13:** Für ein modelliertes Defektprofil in Silizium (oberer Teil) wurde mittels dem Programm VEPFIT ein  $S$ -Parameter-Tiefenprofil (unterer Teil) berechnet. Für die defektreiche Schicht wurde eine Dichte an größeren Leerstellenclustern ( $S$ -Parameter von  $S = 1.04$ ) von  $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  angenommen. Das entspricht einer effektiven Diffusionsweglänge von  $L_{+,eff} = 100 \text{ nm}$ . Für die defektfreien Bereiche wurden übliche Werte für Referenz-Silizium  $S = 1.0$  und eine Defektdichte unter  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ( $L_+ = 240 \text{ nm}$ ) benutzt. Die defektreiche Schicht wäre im Experiment nicht nachweisbar.



**Abbildung 3.14:** Defektprofil in Silizium entsprechend Abb. 3.13, nur die Defektschicht liegt bei  $0.5 \mu\text{m}$ . Die  $S(\bar{z})$ -Kurve wurde mit dem Programm VEPFIT unter Verwendung der selben Parameter wie für Abb. 3.13 berechnet. Es wird deutlich, daß eine solche Defektschicht mit der Positronenstrahltechnik detektierbar wäre.

$W$ -Parameter) über der Abtragstiefe auf, erhält man ein Defektprofil, dessen Fehler in Form und Tiefe durch das weniger verbreiterte Implantationsprofil der Positronen bei niedrigen Energien viel kleiner sind. Die Auflösung dieser neuen Technik ist nur durch die Diffusionsweglänge der Positronen begründet. Ist der Weg, den die Positronen während der Diffusion zurücklegen können zum Beispiel aufgrund von fehlenden Einfangzentren wesentlich größer als die Breite des Implantationsprofils der Positronen, können nur sehr eingeschränkt Aussagen über Vorhandensein von Defekten und ihre Verteilung getroffen werden.



# 4. Schädigung der oberflächennahen Schicht von GaAs-Wafern durch mechanische Bearbeitung

GaAs ist ein sehr wichtiges Halbleitermaterial für die Anwendung in Hochfrequenz-Elektronik-Bauelementen. Diese Bauelemente werden aus Wafern gefertigt. Diese dünnen einkristallinen Scheiben müssen vom gezüchteten Einkristall mittels Sägen getrennt werden. Das Sägen erzeugt aber verschiedenartig Defekte in der oberflächennahen Schicht des Wafers, die die elektrischen und optischen Eigenschaften des GaAs-Materials sehr stark ändern [Fan93, Hig95, Swa85]. Diese Schicht muß vollständig durch Schleifen, Polieren und Ätzen entfernt werden, um den für die Herstellung der elektronischen Bauelemente geforderten Qualitätsansprüchen gerecht zu werden.

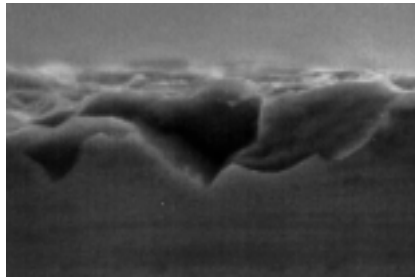
Das Schleifen trägt die durch das Sägen geschädigte Schicht ab, erzeugt aber wiederum durch das mechanische Einwirken des Schleifmittels Defekte nahe der Waferoberfläche. Diese können dann nur durch Polieren und chemisches Ätzen vollständig entfernt werden.

Die mechanischen Bearbeitungen, wie Sägen und Schleifen, führen Versetzungen in den Halbleiterkristall ein. Über die Art und die Konzentration der durch eventuelle Versetzungsbewegungen generierte leerstellenartige Defekte ist bisher nur wenig bekannt. In einer Arbeit von Krause-Rehberg et al. [KR96] wird die Existenz solcher Leerstellen nach Sägen mittels konventioneller Positronenlebensdauerspektroskopie bis in eine Tiefe von 10  $\mu\text{m}$  nachgewiesen. Es konnte aber über das Schädigungsprofil aufgrund der methodischen Einschränkung (Aussagen über das Volumen einer Probe; siehe Abschnitt 3.2) keine genauen Aussagen getroffen werden.

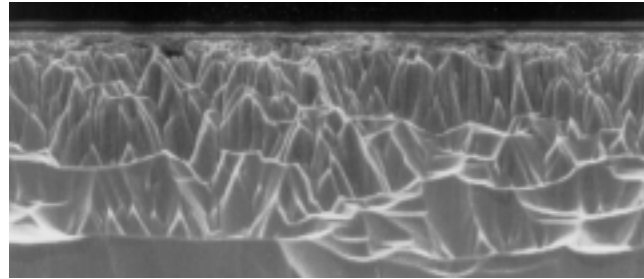
Die Charakterisierung von Leerstellen in einer oberflächennahen Schicht durch die Prozessschritte Sägen und Schleifen von GaAs-Wafern und die Bestimmung des Profiles dieser Schädigung wird in den nächsten Abschnitten näher erläutert werden. Am wichtigsten für die Anwendung ist die Tiefe der Schädigung, da dieser Teil des Wafers geeignet abgetragen werden muß. Die Art der leerstellenartigen Defekte und auch ihr Ausheilverhalten kann aber auch nähere Aussagen zur Charakteristik der Prozesse Sägen und Schleifen, vor allem welche Temperatur bei der mechanischen Deformation wirksam ist, liefern.

## 4.1 Schädigung der oberflächennahen Schicht von GaAs-Wafern durch Sägen

Im Rahmen der Untersuchungen zur Schädigung des oberflächennahen Bereiches von GaAs-Wafern nach dem Prozessschritt des Sägens wurden sechs dieser Scheiben präpariert. Der undotierte GaAs-Einkristall wurde von der Firma Freiburger Compound Materials GmbH (FCM) mit dem LEC-Prozeß (liquid encapsulated Czochralski; siehe z.B. [Hur94]) gezüchtet. Die Wafer wurden vom Kooperationspartner FCM mittels einer industriellen Innenlochsäge, deren Schneidbereich mit



10 µm



50 µm

**Abbildung 4.1:** Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahme eines typischen Mikro-Risses auf einer GaAs-Waferoberfläche nach dem Sägen [Bör98]. Die kegelförmigen Mikro-Risse haben einen typischen Durchmesser von 5 µm und eine mittlere Tiefe von 5 µm.

**Abbildung 4.2:** Raster-elektronenmikroskopisches Übersichtsbild der Oberfläche eines GaAs-Wafers nach dem Sägen am Beispiel der Probe 6 [Bör98]. Die Oberfläche ist vollständig mit Rissen bedeckt, was einer Dichte von  $1 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$  entspricht. Die Probe wurde mittels einer Schatten-Ätztechnik präpariert.

Diamant besetzt ist, vom Einkristall getrennt. Dabei wurde für die sechs präparierten Wafer der Vorschub des Sägeblattes kontinuierlich vergrößert. Im Folgenden werden diese Proben dann mit 1-6 bezeichnet, wobei eine höhere Probennummer einem größeren Vorschub entspricht.

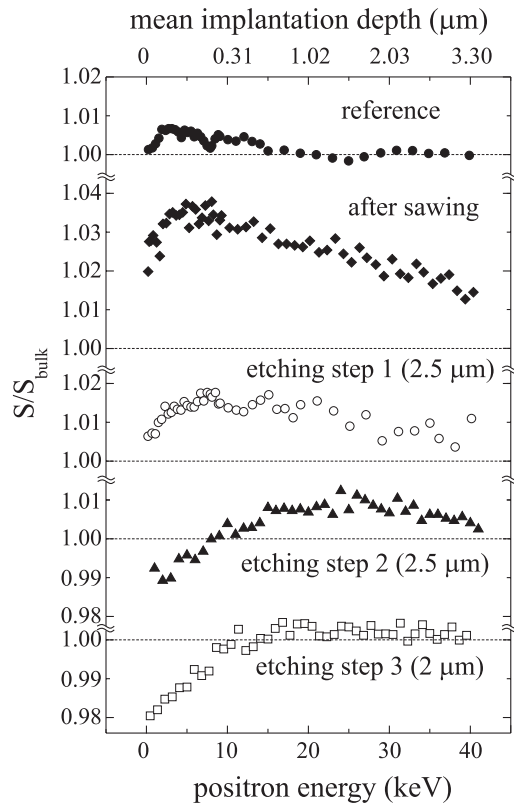
#### 4.1.1 Mikroskopische Struktur der Waferoberfläche nach dem Sägen

Das Schneiden der Wafer vom gezüchteten Einkristall mit der Diamant-besetzten Säge erzeugt Mikro-Risse auf der Oberfläche der Wafer. Solch ein typischer Riß ist in der Abb. 4.1 exemplarisch am Beispiel der Probe 6 gezeigt. Das Bild ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme (Raster-Elektronenmikroskop) einer Bruchfläche der Probe 6. Die Strukturen dieser kegelförmigen Risse mit typischen Durchmessern von 5 µm und einer mittleren Tiefe von ebenfalls 5 µm wird durch die Abb. 4.1 deutlich.

Die Oberfläche der Wafer ist nahezu vollständig von diesen Mikro-Rissen bedeckt. Diese Tatsache zeigt die Abb. 4.2. Anhand dieser Aufnahme kann auch die Dichte der Mikro-Risse zu  $1 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$ , entsprechend eines mittleren Abstandes von 10 µm, bestimmt werden. Die Probe wurde für die Aufnahme am Raster-Elektronenmikroskop mittels einer Schatten-Ätztechnik (wire shadowing technique) präpariert.

#### 4.1.2 Bestimmung des Schädigungsprofils von GaAs-Wafern nach dem Sägen

Zur Bestimmung des Profils der Schädigung, das durch das Sägen der GaAs-Wafer im oberflächennahen Bereich der Einkristallscheiben entsteht, wurden alle sechs Proben im Zustand nach dem Prozeß des Sägens mit der Positronenstrahltechnik untersucht. Es wurden die  $S(E)$ -Kurven aufgenommen. Die maximale Positronen-Implantationsenergie betrug 40 keV, was einer mittleren Implantationstiefe von 3.3 µm entspricht (siehe Gl. (3.5.3);  $A = 4.0 \mu \text{ g cm}^{-2} \text{ keV}^{-n}$ ,  $m = 2$  und  $n = 1.6$  [Veh87]). Das erwartete Schädigungsprofil sollte tiefer reichen, da die Dicke solch einer gestörten Schicht in einer früheren Arbeit [KR96] zu etwa 10 µm für einen GaAs-Wafer nach dem Sägen bestimmt wurde. Die Informationstiefe der Positronen im Strahlsystem ist demnach zu

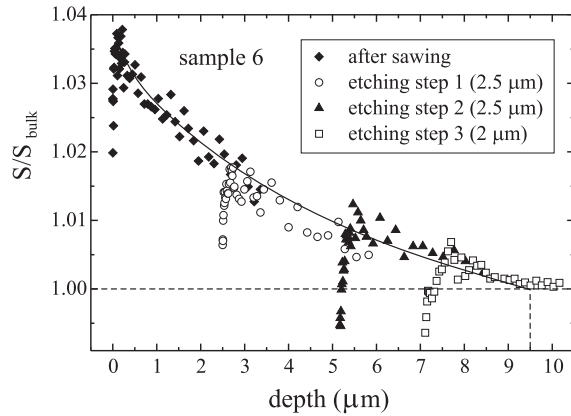


**Abbildung 4.3:** Untersuchung der Defektgeneration durch Sägen von undotierten GaAs-Wafern [Bör98]. Der  $S$ -Parameter ist als Funktion der Implantationsenergien der Positronen für die Probe 6 nach dem Sägen ( $\blacklozenge$ ) und nach schrittweisem Ätzen ( $\circ$ ), ( $\blacktriangle$ ), ( $\square$ ) der gleichen Probe gezeigt. Eine Referenzmessung ( $\bullet$ ) an einem Wafer, dessen geschädigte Schicht vollständig durch Ätzen entfernt wurde, ist zum Vergleich gezeigt.

gering, um das vollständige Defektprofil zu bestimmen. Aus diesem Grund wurde die Oberfläche der sechs Proben schrittweise (ca.  $2 \mu\text{m}$  pro Schritt) durch chemisches Ätzen abgetragen. Nach jedem dieser Schritte wurde eine  $S(E)$ -Kurve gemessen. Aus diesen Einzelmessungen kann das vollständige Profil der Schädigung rekonstruiert werden.

Abb. 4.3 zeigt am Beispiel der Probe 6 die einzelnen  $S(E)$ -Kurven nach den durchgeführten Ätzschritten. Zum Vergleich wurde defektfreies Referenzmaterial (identischer Wafer, an dessen Oberfläche ca.  $100 \mu\text{m}$  durch Ätzen abgetragen wurde) gemessen. Der  $S$ -Parameter, der für Energien größer als  $20 \text{ keV}$  bestimmt wurde, als Wert für den defektfreien Zustand  $S_{\text{bulk}}$  gewählt. Auf diesen Wert wurden alle gemessenen  $S$ -Parameter normiert.

Die Kurve für die Probe 6 nach dem Sägen ( $\blacklozenge$ ) hat einen maximalen  $S$ -Parameter von  $1.038$  bei einer Energie von  $7.5 \text{ keV}$ . Der  $S$ -Parameter wird mit steigender Positronenenergie kleiner, erreicht aber nicht den Wert für defektfreies Material  $S/S_{\text{bulk}} = 1.0$ . Dieser hohe Wert für  $S$  kann durch das Vorhandensein von Defekten mit offenem Volumen erklärt werden. Der Abfall der Kurve für Energiewerte kleiner als  $5 \text{ keV}$  begründet sich in einem kleineren Wert des  $S$ -Parameters für Annihilation von Positronen an der Oberfläche der Probe. Positronen, die nur mit geringer Energie in die Probe implantiert wurden, können auf ihrem Diffusionsweg die Oberfläche erreichen und dort annihilieren. Der sich ergebende  $S$ -Parameter in Abhängigkeit von der Energie ist dann Superposition (vergleiche Gl. (3.3.4)) der spezifischen  $S$ -Parameter der Oberfläche, des Defektes und des ungestörten Materials. Der Weg, den die Positronen während der Diffusion zurücklegen können, hängt von der Wahrscheinlichkeit des Einfangs der Positronen und damit von der Konzentration der vorhandenen Einfangzentren, also der Defekte, ab (siehe Gl. (3.1.2) und Gl. (3.1.3)). Im Falle größerer Defektdichten wird die Diffusionsweglänge kleiner und das führt zu größeren Anstiegen in den  $S(E)$ -Kurven bei kleinen Positronenenergien. Die Quantifizierung dieser Diffusionsweglänge aus den experimentellen  $S(E)$ -Kurven durch Anpassungen mittels dem Programm VEPFIT war



**Abbildung 4.4:**  $S$ -Parameter als Funktion der Tiefe für einen GaAs-Wafer nach dem Sägen [Bör98]. Der  $S$ -Parameter ist auf defektfreies Material normiert. Das Profil wurde aus den einzelnen  $S(E)$ -Kurven nach dem Sägen und drei Ätzschritten rekonstruiert. Den Ätzabträgen wurde als Verschiebung nach rechts Rechnung getragen. Der  $S$ -Parameter erreicht den Referenzwert (unterbrochene Linie) für defektfreies Material bei einer Tiefe von 9.5  $\mu\text{m}$ . Dieser Wert stellt somit die Schädigungstiefe dar. Die durchgezogene Linie dient der Verdeutlichung des Sachverhalts.

sehr stark fehlerbehaftet und erlaubte deshalb nur eingeschränkte physikalische Interpretationen.

Die  $S(E)$ -Kurven wurden ebenfalls jeweils nach den drei durchgeführten Ätzschritten gemessen. Aus der Abb. 4.3 wird deutlich, daß der  $S$ -Parameter mit dem Ätzabtrag kleiner wird, was mit dem Absinken der Defektkonzentration erklärt werden kann. Dieser Schluß wird durch das Ansteigen der effektiven Diffusionsweglänge gestärkt. Das wird durch die kleineren Anstiege in den  $S(E)$ -Kurven bei kleinen Energien deutlich. Der  $S$ -Parameter für defektfreies Material wird nach dem dritten Ätzschritt erreicht, d.h. es kann kein Einfang von Positronen in Defekte festgestellt werden.

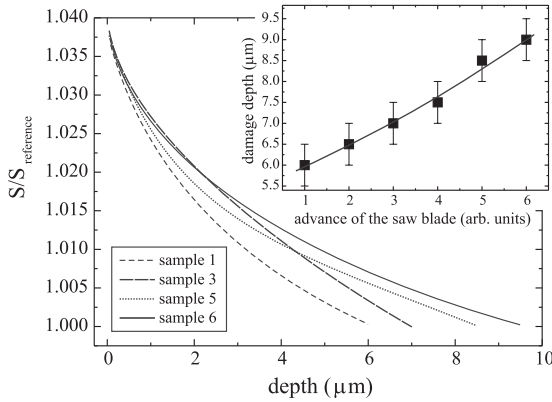
Die Rekonstruktion des vollständigen Defektprofils wurde für alle sechs Proben durchgeführt. Als Beispiel ist das Ergebnis für die Probe 6 in Abb. 4.4 gezeigt. Der  $S$ -Parameter ist als Funktion der Tiefe dargestellt. Diese wurde entsprechend Gl. (3.5.3) berechnet. Demgemäß entspricht der erste Teil der Kurve ( $\blacklozenge$ ) direkt der  $S(E)$ -Kurve nach dem Sägen (Abb. 4.3). Das vollständige  $S$ -Parameter-Profil wurde aus allen vier  $S(E)$ -Kurven der Abb. 4.3 zusammengesetzt (Zustand nach dem Sägen und jeweils nach jedem Ätzschritt). Den Ätzabträgen wurde als Verschiebungen der Kurven nach rechts Rechenschaft getragen. So wurde die Kurve nach dem ersten Ätzschritt um 2.5  $\mu\text{m}$  verschoben, nach den Ätzschritten zwei und drei somit um 5 und 7  $\mu\text{m}$ . Wie oben beschrieben, entsprechen die Anteile der Kurven bei niedrigen Positronenenergien einem teilweisen Einfang in der Oberfläche und spielen somit für die Rekonstruktion des vollständigen Profils (durchgezogene Linie in Abb. 4.4) keine Rolle.

Die Schädigungstiefe wurde als der Schnittpunkt der durchgezogenen Linie mit dem Referenzniveau (unterbrochene Linie) von defektfreiem Material (siehe Abb. 4.4) definiert. Identische Untersuchungen wurden für alle sechs Proben durchgeführt. In der Abb. 4.5 sind die rekonstruierten  $S$ -Parameter-Profile aller sechs Wafer dargestellt. Die Schädigungstiefe steigt mit der Erhöhung des Vorschubes des Sägeblattes an. Diese Tatsache wird im Inset der Abb. 4.5 verdeutlicht.

Die rekonstruierten  $S$ -Parameterprofile können prinzipiell zur Berechnung der Defektkonzentration als Funktion der Tiefe, also des Defektprofils der leerstellenartigen Defekte, genutzt werden. Die Defektkonzentration berechnet sich unter der Annahme, daß nur ein Defekttyp für den Einfang der Positronen verantwortlich ist:

$$C_d(S) = \frac{\kappa}{\mu_D} = \frac{1}{\mu_D \cdot \tau_{\text{bulk}}} \frac{S - S_{\text{bulk}}}{S_{\text{def}} - S}. \quad (4.1.1)$$

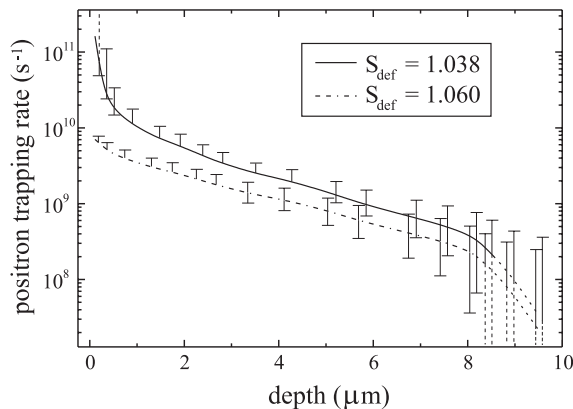
$\tau_{\text{bulk}}$  ist die Positronenlebensdauer für defektfreies Material ( $\tau_{\text{bulk}}(\text{GaAs}) = 228 \text{ ps}$ ) und  $S_{\text{def}}$  ist der spezifische  $S$ -Parameter für den detektierten Defekt.  $\mu_D$  ist der Trappingkoeffizient und hängt vom Defekttyp ab (siehe Abschnitt 3.1).



**Abbildung 4.5:**  $S$ -Parameter als Funktion der Tiefe für GaAs-Wafer nach dem Sägen [Bör99a]. Der  $S$ -Parameter ist auf defektfreies Material normiert. Die Profile wurden analog zum Profil in Abb. 4.4 rekonstruiert. Im Inset ist die Abhängigkeit der im Experiment bestimmten Schädigungstiefe vom Vorschub des Sägeblattes dargestellt.

Das berechnete Defektprofil wird in der Abb. 4.6 als Einfangrate  $\kappa_D$  in Abhängigkeit von der Tiefe dargestellt, da der für den Positroneneinfang dominante Defekttyp und damit der Trappingkoeffizient nicht genau bekannt sind. Weiterhin kann an Hand der Messungen nicht entschieden werden, wie groß der Anteil der Positronen ist, der in Defekte eingefangen wird. Zwar ist der maximale  $S$ -Parameter für alle sechs Wafer direkt nach dem Sägen innerhalb des statistischen Fehlers mit  $S = 1.038$  gleich groß, doch dies kann nur als Indiz für vollständigen Einfang der Positronen in Defekte gewertet werden. Aus diesem Grund ist das Defektprofil in Abb. 4.6 für zwei Werte von  $S_{\text{def}}$  dargestellt.  $S_{\text{def}} = 1.038$  würde gesättigten Einfang der Positronen in die am stärksten geschädigte Schicht bedeuten und für diesen Fall ist das Profil nur als untere Grenze bestimmbar (nach oben offener Fehler des Profils nahe der Oberfläche). Mit  $S_{\text{def}} = 1.06$  wird ein hypothetischer Wert genutzt, der größeren Leerstellenagglomeraten entsprechen würde. In diesem Fall wäre der Einfang der Positronen in die Defekte in dem am stärksten geschädigten Bereich der Probe nicht vollständig.

Ein Unterschied zwischen den beiden Fällen ist hauptsächlich in der oberflächennahen Schicht der Wafer zu verzeichnen. Für beide Profile wird deutlich, daß das untere Sensitivitätslimit der Positronenspektroskopie für eine Tiefe zwischen 8 und 9  $\mu\text{m}$  erreicht ist. Dieser Sachverhalt wird durch die nach unten offenen Fehlerangaben angezeigt. Die für die technologische Prozeßoptimierung wichtige Angabe der Schädigungstiefe der GaAs-Wafer nach dem Sägen ist nicht sehr stark von der Größe des Anteils der eingefangenen Positronen abhängig und der Fehler würde nur für die am nächsten zur Oberfläche liegenden Schicht ( $< 1 \mu\text{m}$ ) sehr groß werden.



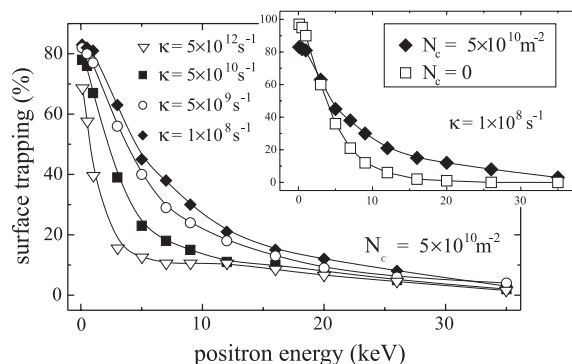
**Abbildung 4.6:** Berechnetes Defektprofil eines GaAs-Wafers nach dem Sägen [Bör98]. Die Positronen-Einfangrate, die proportional zur Defektdichte ist, ist als Funktion der Tiefe dargestellt. Die Berechnung erfolgte mittels der Gl. (4.1.1) und dem geglätteten  $S$ -Parameter-Profil der Abb. 4.4.

### 4.1.3 Einfluß der Oberflächenstruktur auf die Positronenannihilationsparameter

Die sehr raue Oberfläche nach dem Sägen könnte einen Einfluß auf die Wechselwirkungsmechanismen der Positronen mit den GaAs-Scheiben und damit die experimentellen Ergebnisse der Positronenstrahlmethode haben. Deshalb soll in diesem Abschnitt der Einfluß der Oberflächenstruktur der Wafer nach dem Sägen, wie sie im Abschnitt 4.1.1 gezeigt wird, auf die Annihilationsparameter, wie die effektive Diffusionsweglänge der Positronen und der Anteil der an der Oberfläche annihilierenden Positronen, diskutiert werden. Dieser Einfluß soll anhand von Monte-Carlo-Simulationen aufgezeigt werden. Hierzu wurde der Code für Schichtstrukturen von Eichler et al. [Eic97b] modifiziert und an das Problem einer rauhen, strukturierten Oberfläche angepaßt. Für die Simulation können Defekte in einer Schicht unterhalb der Oberfläche angenommen werden. Die Verteilung der Defekte in dieser Schicht muß als statistisch gleichverteilt vorausgesetzt werden. Die Einstellung dieser Dichte erfolgte über die Variation der Positronen-Einfangrate  $\kappa$  im Bereich von  $1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  bis  $1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Die Ergebnisse dieser Simulationen sind in der Abb. 4.7 als Anteil der Positronen, die die Oberfläche erreichen und dort annihilieren, über der Positronenenergie dargestellt.

Die Simulation berücksichtigt die Implantation der Positronen als eine energieabhängige Makhov-Verteilung [Val84]. Die anschließende Diffusion wird als Bewegung in zufälligen Schritten („random walk“) beschrieben. Die Oberfläche wurde durch eine zufällige Verteilung von kegelförmigen Vertiefungen mit den mittels Elektronenmikroskopie bestimmten Dimensionen (Durchmesser:  $5 \mu\text{m}$ , Tiefe:  $5 \mu\text{m}$ ) strukturiert. Als Dichte dieser Kegel  $N_C$  wurde die für die Probe 6 bestimmte Dichte von  $1 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$  gewählt.

Der Einfluß der kegelförmigen Vertiefungen auf den Anteil der an der Oberfläche annihilierenden Positronen ist relativ klein. Dieser Anteil steigt für eine solch strukturierte Oberfläche nicht wesentlich gegenüber einer glatten Oberfläche an, wie dies im Inset der Abb. 4.7 zu erkennen ist. Dies gilt sogar, obwohl für diesen Fall ein  $\kappa$  von  $1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  angenommen wurde, was einem geringen Einfang von Positronen in Defekte entspricht und die Diffusionsweglänge der Positronen am größten ist. Der Effekt der rauhen Oberfläche nimmt noch weiter ab, wenn die Konzentration der die Positronen einfangenden Defekte ansteigt (siehe Abb. 4.7). Für Positronenenergien größer als



**Abbildung 4.7:** Mittels Monte-Carlo-Simulation bestimmter Anteil der an der Oberfläche annihilierenden Positronen als Funktion der Positronenenergie [Bör98]. Dieser Anteil wurde als relative Zahl der zur Oberfläche diffundierenden Positronen nach ihrer Implantation berechnet. Die Oberflächenstruktur wurde als zufällige Verteilung von kegelförmigen Vertiefungen angenommen. Deren Dimensionen und Dichte wurden den experimentellen Befunden angepaßt (siehe Abb. 4.1 und Abb. 4.2). Die Dichte der oberflächennahen Defekte wurde mit einer Positronen-Einfangrate angenähert, die konstant für das gesamte Volumen der Probe gehalten wurde.

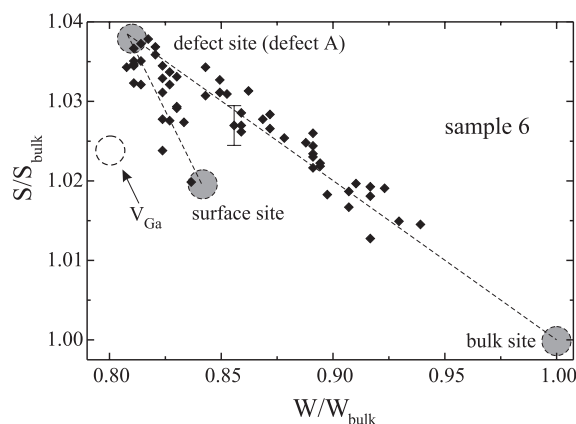
15 keV sollte kein Einfluß der Oberfläche auf die Annihilationsparameter erwartet werden, d.h. nur die Konzentration der Defekte bestimmt den  $S$ -Parameter, wie er in den  $S(E)$ -Kurven (siehe Abb. 4.3) zu sehen ist.

#### 4.1.4 Charakterisierung der leerstellenartigen Defekte nach dem Sägen von GaAs-Wafern

Der für die oberflächennahe Schicht der GaAs-Wafer nach dem Sägen bestimmte  $S$ -Parameter mit Werten, die größer sind als der für defektfreies Referenzmaterial, zeigt an, daß leerstellenartige Defekte bis zu einer Tiefe von maximal  $10\ \mu\text{m}$  detektiert wurden. Dieser Abschnitt soll die experimentellen Ergebnisse zeigen, die zur näheren Charakterisierung dieser Defekte herangezogen werden können.

Zu diesem Zweck wurde eine  $S(W)$ -Analyse (siehe Abschnitt 3.3.2) des Zustandes der Probe 6 nach dem Sägen durchgeführt. In der Abb. 4.8 ist die Auftragung des  $S$ -Parameters über den bei gleicher Positronenenergien bestimmten  $W$ -Parameter zu sehen. Der laufende Parameter ist somit die Positronenenergie und damit ist diese Kurve direkt mit der  $S(E)$ -Kurve nach dem Sägen der Abb. 4.3 vergleichbar.

In der  $S(W)$ -Analyse für die Probe 6 sind drei Annihilationsorte der Positronen zu erkennen. Diese werden den Annihilationsorten Oberfläche, defektfreies Volumen und Defekt (im weiteren als Defekt A bezeichnet) zugeordnet. Die  $(W, S)$ -Wertepaare, die für Positronenenergien von 5-40 keV bestimmt wurden liegen auf einer geraden Linie zwischen dem Annihilationsort des Defektes und des defektfreien Volumens. Für Positronenenergien kleiner als 5 keV folgen die  $(W, S)$ -Paare einer anderen geraden Linie zwischen Defekt- und Oberflächen-Annihilation. Dieser Befund zeigt an, daß in der Probe nur eine Art von Defektkomposition für den Einfang von Positronen dominant ist. Dies kann auf Grund seines gemessenen  $(W, S)$ -Paares von (0.82, 1.038) keine Einfachleerstelle sein. Dieser Wert unterscheidet sich deutlich von den für die Einfachleerstelle im Ga-Untergitter,  $V_{\text{Ga}}$ , spezifischen Werten (0.79, 1.024) [Geb97c], die zum Vergleich in der  $S(W)$ -Darstellung eingezeichnet sind. Diese Werte wurden für Si-dotiertes GaAs in einem unabhängigen Experiment bestimmt. Der für das durch Sägen geschädigte GaAs größere Wert des  $S$ -Parameters muß mit dem Vorhandensein eines größeren offenen Volumens als dem einer Einfachleerstelle gewertet werden. Eine genauere Aussage ist anhand der  $S$ - $W$ -Analyse nicht möglich. Des weiteren kann kein eindeutiger Schluß gezogen werden, ob der Einfang der Positronen in den Defekt für niedrige Positronenenergien vollständig war und das gemessene  $(W, S)$ -Paar von (0.82, 1.038) als defektspezifisch angesehen werden kann.



**Abbildung 4.8:**  $S(W)$ -Analyse der Probe 6 nach dem Sägen mit dem laufenden Parameter der Positronenenergie [Bör98]. Zwei verschiedene Annihilationsorte (schattierte Kreise), die Oberfläche und der Defekt, sind feststellbar. Der Wert für defektfreies GaAs wurde als Referenz eingefügt. Zum Vergleich wurde das spezifische  $(W, S)$ -Paar der Galliumleerstelle [Geb97c] (unterbrochener, weißer Kreis) mit eingezeichnet.

sample	$\tau_{av}$ (ps)	$\tau_{def}$ (ps)
reference	228.0	-
1	232.3	324.0
2	233.4	327.0
3	233.9	335.0
4	234.3	342.0
5	234.9	333.0
6	235.1	336.0

**Tabelle 4.1:** Mittlere Positronenlebensdauer für GaAs-Wafer nach dem Sägen mit verschiedenen Vorschüben. Eine höhere Probennummer entspricht hierbei einem größeren Vorschub. Die defektspezifische Lebensdauer  $\tau_{def}$  repräsentiert einen unteren Grenzwert dieser Größe und ist Ergebnis der Kombination konventioneller Positronenlebensdauerspektroskopie und der konventionellen Positronenstrahlmethode (siehe Gl. (4.1.4)).

Um nähere Aussagen zur Größe des offenen Volumens des detektierten Defektes treffen zu können, wurden Messungen mittels konventioneller Positronenlebensdauerspektroskopie an allen sechs Proben durchgeführt. Die mittlere Positronenlebensdauer stieg mit der Erhöhung des Vorschubes des Sägeblattes an (siehe Tab. 4.1.4) Die Erhöhung über den Wert für defektfreies Material (228 ps) beträgt maximal 7.1 ps, was sehr klein im Vergleich zu der Verlängerung der Positronenlebensdauer im Fall des Einfangs in eine Einfachleerstelle ist. So wurde z.B. die defektspezifische Positronenlebensdauer für den Ga-Einfachleerstelle-Si-Atom-Komplex in Si-dotiertem GaAs zu 262 ps bestimmt [Geb97c].

Der Grund für diesen Unterschied ist darin zu sehen, daß nur ein kleiner Anteil der Positronen aus der konventionellen Quelle in der geschädigten Schicht stoppt. Dieser Anteil  $P$  der gestoppten Positronen mit einer für  $\beta^+$ Zerfall typischen Energieverteilung als Funktion der Tiefe  $x$  berechnet sich aus:

$$P(x) = 1 - e^{-\alpha x} \quad (4.1.2)$$

mit

$$\alpha [\text{cm}^{-1}] = 16 \frac{\rho [\text{g}/\text{cm}^3]}{(E_{max} [\text{MeV}])^{1.43}}. \quad (4.1.3)$$

Hierbei ist  $\rho$  die Massendichte und  $E_{max}$  die Maximalenergie der emittierten Positronen [Bra77]. Diese Energie nimmt für eine  $^{22}\text{Na}$ -Quelle einen Wert von 0.54 MeV an. Daraus folgt, daß in einer Schicht von 10  $\mu\text{m}$  nur 10% der emittierten Positronen stoppen.

Die mittlere Positronenlebensdauer muß für defektreiche Schichtsysteme als Überfaltung des Defektprofils mit dem Implantationsprofil der Positronen (Gl. (4.1.2)) berechnet werden. Die defektspezifische Positronenlebensdauer  $\tau_{def}$  hängt sehr stark von der Größe des offenen Volumens des detektierten Defektes ab. Sie kann vom experimentell bestimmten  $\tau_{av}$  entsprechend

$$\tau_{def} = \frac{\tau_{av} - \tau_{bulk}}{\kappa \tau_{bulk}} + \tau_{av}. \quad (4.1.4)$$

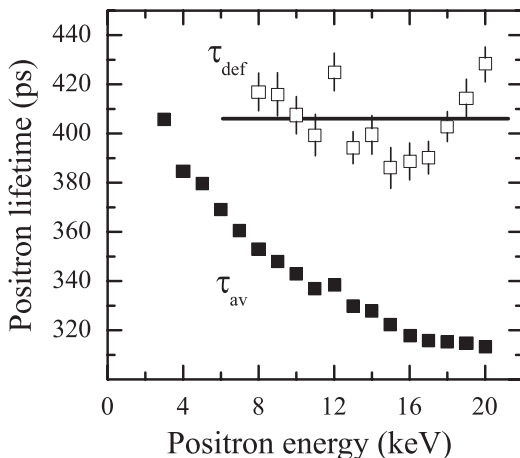
berechnet werden. Die defektspezifischen Positronenlebensdauern konnten für alle sechs untersuchten Proben aufgrund der gemessenen mittleren Positronenlebensdauern (siehe Tab. 4.1.4) berechnet werden. Für diese Bestimmung ist die Kenntnis des Defektprofils notwendig. Hierzu wurde



das Tiefenprofil der Einfangrate der Positronen, das mittels der Positronenstrahltechnik gewonnen wurde (siehe Abschnitt 4.1.2), genutzt. Dieses wurde in zehn Intervalle unterteilt und für jedes dieser Teilabschnitte wurde eine entsprechende, konstante Einfangrate angesetzt. Die Zahl der in jedem Intervall annihilierenden Positronen wurde mittels Gl. (4.1.2) berechnet. Die so bestimmten defektspezifischen Positronenlebensdauern sind in Tab. 4.1.4 aufgezeigt. Die Ergebnisse für die sechs Proben schwanken um einen Wert von  $\tau_{\text{def}}=(333\pm 7)$  ps. Dieser Wert ist deutlich größer als der für Einfachleerstellen in GaAs und auch größer als der theoretisch für die unrelaxierte  $V_{\text{Ga}}V_{\text{As}}$  Doppelleerstelle berechnete Wert von  $\tau_{V_2}=317$  ps [Pöy96].

Für die Berechnungen der defektspezifischen Positronenlebensdauern wurde die obere Kurve der Abb. 4.6 als Defektprofil verwendet. Diese Kurve wurde unter der Annahme des vollständigen Positroneneinfangs in der Schicht sehr nahe zur Oberfläche ermittelt. Im Falle des ungesättigten Einfangs würde das Profil in die untere Kurve der Abb. 4.6 übergehen und die Berechnung von  $\tau_{\text{def}}$  würde höhere Werte hervorbringen. Aus diesem Grund stellt der Wert von  $\tau_{\text{def}}=(333\pm 7)$  ps nur eine untere Grenze der defektspezifischen Positronenlebensdauer dar. Dies läßt die Schlußfolgerung zu, daß der nach dem Prozeß des Sägens mittels Positronen detektierte Defekt größer als eine Doppelleerstelle sein sollte.

Mittels konventioneller Positronenstrahltechnik ist es nicht möglich, die Positronenlebensdauer zu messen, da die Korrelation zwischen Start- und Stoppsignal der Lebensdauerermessung durch den Moderationsprozeß und den Transport der Positronen über lange Strecken verloren geht. Es ist aber möglich ein anderes Startsignal für eine solche Zeitmessung elektronisch zu erzeugen. Ein solches gepulstes Positronenstrahlssystem stand in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Triftshäuser (Universität der Bundeswehr in München) für ausgewählte Messungen zur Verfügung. So konnte die defektspezifische Positronenlebensdauer für die Probe 6 direkt für die nach dem Sägen geschädigte oberflächennahe Schicht bestimmt werden. Es wurde die Positronenlebensdauer im Energiebereich von 3-20 keV gemessen. Die resultierende mittlere Positronenlebensdauer  $\tau_{\text{av}}$  ist in Abb. 4.9 dargestellt. Für kleine Positronenenergien (3-7 keV) zeigte sich in der Zerlegung der Spektren eine sehr hohe Lebensdauerkomponente von ca. 480 ps, die der Annihilation von Positronen an der Oberfläche zugeordnet werden muß. Für Energien größer als 8 keV erbrachte die Zerlegung der Spektren eine Komponente von  $(405\pm 14)$  ps. Diese kann als defektspezifische Positronenlebensdauer gewertet werden, da sie im erwarteten Bereich oberhalb der mittels konventioneller Positronenlebensdauerspektroskopie bestimmten unteren Grenze von 333 ps liegt. Der Anteil der in den Defekt eingefangenen Positronen ergibt sich aus der Zerlegung des Lebensdauer-



**Abbildung 4.9:** Positronenlebensdauer als Funktion der Positronenenergie für einen GaAs-Wafer nach dem Sägen. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.  $\tau_{\text{av}}$  ist die mittlere Positronenlebensdauer (■) für den Energiebereich der Positronen 3-20 keV. Für 8-20 keV ließ sich eine defektspezifische Lebensdauer (□) von  $\tau_{\text{def}}=(405\pm 7)$  ps auflösen.

spektrum des gepulsten Strahlensystems zu 68-57% für den Energiebereich von 8-20 keV. Damit ist die Voraussetzung des vollständigen Positroneneinfangs zur Berechnung des Wertes von 333 ps (siehe oben) nicht erfüllt und er stellt tatsächlich nur eine untere Grenze dar. Die Lebensdauerkomponente von  $(405 \pm 7)$  ps muß größeren Leerstellenagglomeraten zugeordnet werden. Staab et al. [Sta99b] berechneten für dreidimensionale Agglomeratstrukturen in GaAs bestehend aus 6-10 Leerstellen Positronenlebensdauern im Bereich von 400-420 ps. Die mittels Positronen als Sonde detektierten Defekte, die durch den technologischen Prozeß des Sägens in der oberflächennahen Schicht von GaAs-Wafern erzeugt wurden, sind Leerstellenagglomerate in dieser Größe. Die Dichte dieser Defekte läßt sich anhand der bestimmten Werte der defektspezifischen Lebensdauer und des eingefangenen Anteils an Positronen bei Anwendung der Näherung des Trappingkoeffizienten für größere Agglomerate [Nie79] als obere Grenze zu  $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  abschätzen.

#### 4.1.5 Ausheilverhalten der Defekte nach dem Sägen von GaAs-Wafern

Es ist nicht möglich die Temperatur zu messen, bei der die mechanische Deformation in mikroskopischen Dimensionen während des Sägens der GaAs-Scheiben stattfindet. Die Temperatur ist aber ein wichtiger Parameter, um den Prozeß des Sägens näher zu charakterisieren. Man kann einen indirekten Zugang zur Bestimmung der Prozeßtemperatur finden, wenn man das Ausheilverhalten der durch das Sägen erzeugten Defekte studiert.

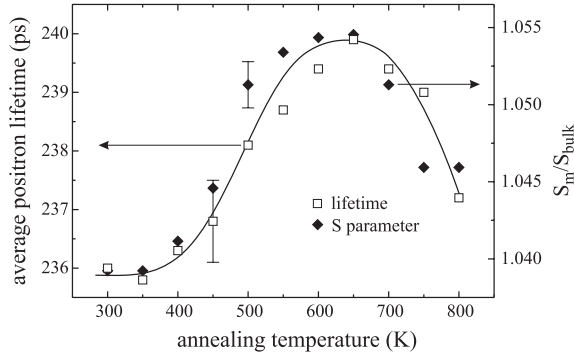
Das Ausheilverhalten der durch das Sägen von GaAs-Wafern erzeugten Defekte wurde exemplarisch für die Probe 6 untersucht. Die Ausheilung wurde isochron ( $t=10$  min) im Bereich von 300 bis 800 K in Schritten von 50 K realisiert.

Nach jedem Ausheilschritt wurden die  $S(E)$ -Kurve am konventionellen Positronenstrahlensystem und  $\tau_{av}$  mittels konventioneller Positronenlebensdauerspektroskopie gemessen. Es wurde bei dieser Untersuchung auf Ätzschritte verzichtet. Für die  $S(E)$ -Kurven wurde ein maximaler  $S$ -Parameter für immer die gleiche Implantationstiefe der Positronen (ca. 200 nm) nach jedem Ausheilschritt gefunden. Dieser maximale  $S$ -Parameter  $S_m$  wurde gegen die Ausheiltemperatur aufgetragen (siehe Abb. 4.10).  $S_m$  bleibt konstant bis zu 350 K. Er steigt auf einen Wert von  $S_m/S_{bulk} = 1.0544$  nach der 600 K-Ausheilung. Für Temperaturen größer als 650 K sinkt  $S_m$  bis zum Ende des Experimentes bei 800 K und nimmt einen Wert von  $S_m/S_{bulk} = 1.046$  an. Dies ist höher als der Wert für defektfreies Material. Somit muß davon ausgegangen werden, daß noch Defekte in der oberflächennahen Region der Probe enthalten sind.

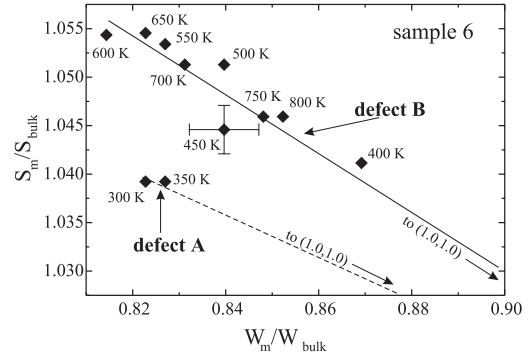
Um auszuschließen, daß der gefundene Effekt des Ansteigens des  $S$ -Parameters nicht auf eine Ausdiffusion von Arsen aus dem oberflächennahen Bereich durch die Temperaturbehandlung verursacht ist, wurde eine ungestörte, defektfreie Referenzprobe dem gleichen Ausheilregime unterworfen. Der gemessene  $S$ -Parameter der Referenz zeigte sich für die gleichen Positronenenergien als stabil für den gesamten Temperaturbereich. Somit muß der für die Probe 6 gefundene Effekt als Defektreaktion der Leerstellenagglomerate angesehen werden.

Das Verhalten der mittleren Positronenlebensdauer, mittels konventioneller Technik bestimmt, ist bei der Ausheilung identisch zum Verhalten des  $S$ -Parameters.  $\tau_{av}$  steigt ebenfalls nach der 400 K-Temperatur an. Der Maximalwert mit ca. 240 ps wird für 650 K erreicht. Für höhere Temperaturen ist ein Abfallen von  $\tau_{av}$  zu verzeichnen. Unter der Annahme eines gleichen, unveränderten Defektprofils kann dieses Verhalten mit zwei Effekten erklärt werden. Entweder die den Positroneneinfang dominierenden Defekte werden in ihrem offenen Volumen größer oder die durch das Sägen induzierte Defektart steigt in ihrer Konzentration.

Unter der Annahme des gleichen Defektprofils kann für den höchsten Wert von  $\tau_{av}$  nach der 600 K-Temperatur die defektspezifische Positronenlebensdauer auf die gleiche Weise wie im Zustand



**Abbildung 4.10:** Isochrone Ausheilung der durch Sägen von GaAs-Wafern induzierten Leerstellenagglomerate [Bör98]. Der maximale  $S$ -Parameter  $S_m$  jeder  $S(E)$ -Messung nach jedem Ausheilschritt ist gegen die Ausheiltemperatur aufgetragen (rechte Achse). Die mittlere Positronenlebensdauer  $\tau_{av}$  als Ergebnis der konventionellen Positronenlebensdauer-messungen ist ebenfalls als Funktion der Ausheiltemperatur aufgetragen.



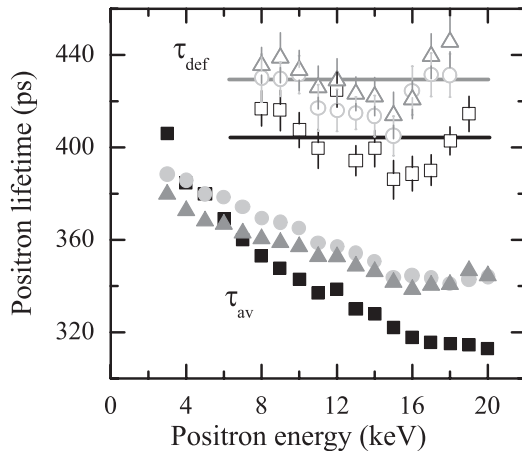
**Abbildung 4.11:**  $S(W)$ -Analyse der isochronen Ausheilung der Probe 6 nach dem Sägen [Bör98]. Die Werte von  $S_m$  wurden gegen die jeweilig zugehörigen Werte von  $W_m$  für jeden Ausheilschritt, wie in der Abb. gekennzeichnet, aufgetragen. Die Werte für 300 und 350 K liegen nicht auf der Linie, die durch die anderen Wertepaare beschrieben wird. Es muß deshalb also von der Bildung eines neuen Defektes während der Ausheilung ausgegangen werden.

nach dem Sägen (siehe Abschnitt 4.1.4) errechnet werden. Man erhält einen Wert von  $\tau_{def}=409$  ps. Dieser Wert ist gegenüber dem Wert nach dem Sägen (333 ps) wesentlich erhöht. Die Erhöhung dieser defektbezogenen Lebensdauer würde die Interpretation einer Defektreaktion in Form einer Agglomeration unterstützen.

Weitere Unterstützung erfährt diese Interpretation durch eine  $S(W)$ -Analyse (Abb. 4.11). Hierzu wurden die Werte für  $S_m$  gegen die zugehörigen Werte  $W_m$  aufgetragen. Beide Parameter wurden auf die jeweiligen Referenzwerte ( $S_{bulk}$  und  $W_{bulk}$ ) normiert. Setzt man einen Anstieg der gleichbleibenden Defektart voraus, so müßten die  $(W, S)$ -Paare für die Ausheilung auf der gleichen Linie durch  $(W, S) = (1.0, 1.0)$  zu finden sein, wie sie für den Defekt nach dem Sägen registriert wurde (unterbrochene Linie in Abb. 4.11: Defekt A - Referenz-Wert). Der experimentelle Befund widerspricht dieser Vermutung. Für Temperaturen größer als 400 K bilden die  $(W, S)$ -Paare eine neue Linie, die ebenfalls den Punkt  $(1.0, 1.0)$  enthält (volle Linie in Abb. 4.11: Defekt B - Referenz-Wert). Somit muß der Schluß gezogen werden, daß sich für Ausheiltemperaturen höher als 400 K ein neuer Defekttyp herausbildet.

Da der für diesen neuen Defekt gefundene  $S$ -Parameter höher ist als für den im gesägten Zustand detektierten Defekt, kann davon ausgegangen werden, daß es sich um ein größeres Leerstellenagglomerat handelt. Diese Interpretation wird durch Positronenlebensdauer-messungen am gepulsten Positronenstrahlssystem in München bestätigt. Es wurde die Positronenlebensdauer für die Ausheilung nach 600 und 800 K in Abhängigkeit von der Positronenenergie bestimmt und mit dem Ergebnis dieser Messungen direkt nach dem Sägen verglichen (siehe Abb. 4.12). Das Profil der mittleren Lebensdauer  $\tau_{av}$  ändert sich signifikant, wobei die größten Unterschiede im Vergleich zum Zustand nach dem Sägen für Positronenenergien größer als 8 keV zu erkennen sind. Die beiden  $\tau_{av}(E)$ -Kurven nach der Ausheilung bei 600 und 800 K zeigen für  $E \geq 8$  keV hingegen nahezu keine Unterschiede.

Für Positronenenergien von 8 bis 20 keV ließ sich für Messungen nach der Ausheilung eine defekt-



**Abbildung 4.12:** Positronenlebensdauer als Funktion der Positronenenergie für einen GaAs-Wafer nach dem Sägen (■, □) und nach der Ausheilung des Systems bei 600 K (●, ○) und 800 K (▲, △), gemessen bei Raumtemperatur. Die gefüllten Symbole stellen die mittlere Positronenlebensdauer  $\tau_{av}$  für den Energiebereich der Positronen 3-20 keV dar. Für 8-18 keV ließ sich für alle drei Messungen numerisch eine defekt-spezifische Lebensdauer auflösen. Der mittlere Wert nach der Ausheilung von  $\tau_{def}=(430\pm 8)$  ps ist dabei signifikant größer als für den Zustand direkt nach dem Sägen mit  $\tau_{def}=(405\pm 7)$  ps

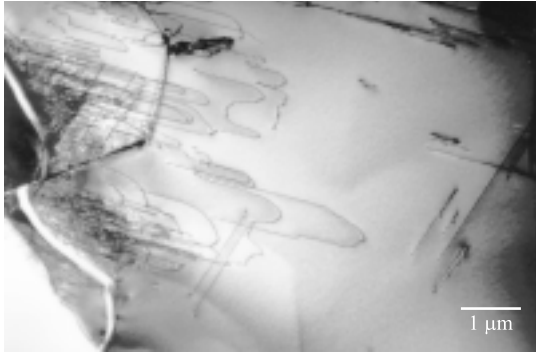
spezifische Lebensdauerkomponente numerisch auflösen. Der Wert von  $\tau_{def}=(430\pm 8)$  ps liegt dabei signifikant höher als der Wert von  $\tau_{def}=(405\pm 7)$  ps, der für den Zustand nach dem Sägen bestimmt wurde. Dieses Ergebnis bekräftigt den Schluß, daß es bei der Ausheilung zu einer Defektreaktion kommt, die größere Leerstellenagglomerate generiert. Staab et al. [Sta99b] berechneten Positronenlebensdauern für Agglomerate bestehend aus 8-14 Leerstellen, die in guter Übereinstimmung mit den hier experimentell bestimmten Werten sind. In dieser Arbeit [Sta99b] konnte gezeigt werden, daß ein Agglomerat aus 12 Leerstellen eine sehr viel niedrigere Bildungsenergie gegenüber Konfigurationen mit einer anderen Anzahl aus Leerstellen aufweist. Da der Wert der theoretisch berechneten spezifischen Positronenlebensdauer von 435 ps sehr gut mit dem experimentellen Wert von 430 ps übereinstimmt, kann die Vermutung getroffen werden, daß die Defekte während der Ausheilung diese energetisch günstige Konfiguration annehmen konnten.

#### 4.1.6 Mikroskopische Struktur der oberflächennahen Schicht nach dem Sägen

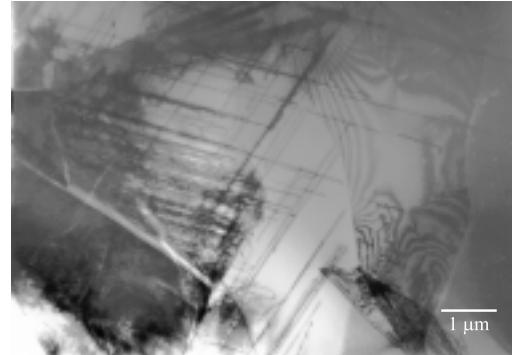
In der Diskussion der Charakterisierung der leerstellenartigen Defekte wurde nicht auf den möglichen Entstehungsmechanismus dieser Defektspezies eingegangen. Nach makroskopischer Deformation von GaAs-Einkristallen konnte Hübner [Hüb98] nachweisen, daß sich durch Schneidprozesse von Versetzungen (Modell des jog-dragging) größere Leerstellenagglomerate bilden. Da für die Proben nach dem Sägen die mit Positronenannihilation gefundenen Ergebnisse mit solchen Agglomeraten interpretiert werden können, liegt die Vermutung nahe, daß das Sägen solche Versetzungsstrukturen induziert und diese sich unter der äußeren Kraft beim Bearbeiten bewegen.

Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an der Probe 6, die in Querschnittspräparation zur Mikroskopie vorbereitet wurde, zeigen vollständige Versetzungshalbschleifen, die von der Oberfläche auf (111)-Ebenen in das Probeninnere verlaufen (siehe Abb. 4.13). In den Aufnahme, die in den Abbildungen 4.13 und 4.14 zu sehen sind, wird deutlich, daß diese Versetzungsschleifen auf verschiedenen Ebenenscharen miteinander wechselwirken und bei ihrer Gleitbewegung in die Tiefe des Materials Schneidprozesse ausgeführt haben. Dieses Schneiden von Versetzungen, wie es in Abschnitt 2.2.1 diskutiert wurde (siehe Abb. 2.7), führt zur Erzeugung von Stufensegmenten auf den Versetzungen, die dann beim weiteren Gleiten der Versetzung nichtkonservativ bewegt werden müssen und dabei Punktdefekte, z.B. Leerstellen, emittieren [Mot60].

Die mittlere Reichweite dieser Versetzungsstrukturen in das Probeninnere der untersuchten Probe 6 konnte zu ca. 10  $\mu\text{m}$  abgeschätzt werden. Es konnten aber auch vereinzelte Versetzungen



**Abbildung 4.13:** Vollständige Versetzungshalbschleifen auf (111)-Ebenen nach dem Sägen, die in die Oberfläche von GaAs-Wafern hineinragen [Lei00]. Die Oberfläche ist als heller Kontraststreifen im linken Teil der Aufnahme zu erkennen. Die Abbildung zeigt eine Aufnahme der im Querschnitt präparierten Probe 6 mittels Transmissionselektronenmikroskop.



**Abbildung 4.14:** Versetzungsschneiden in GaAs-Wafern nach dem Sägen am Beispiel der Probe 6 [Lei00]. Es wird deutlich, daß sich Bereiche hoher Versetzungsdichten mit Regionen niederer Konzentration abwechseln. Die Probe wurde mittels Querschnittspräparation für die Elektronenmikroskopie vorbereitet. Die Oberfläche der Probe ist im linken Teil der Abbildung als hellerer Kontrast zu erkennen

gefunden werden, die bis ca.  $18 \mu\text{m}$  in die Tiefe reichen. Für diese Tiefen wurden allerdings keine Schneidprozesse mehr detektiert, die Leerstellen hätten erzeugen können. Die Bestimmung der Tiefe der durch diese Versetzungen geschädigten Schicht gestaltete sich schwierig, da die Oberfläche der Probe sehr stark strukturiert ist (siehe Abschnitt 4.1.1) und ein genauer Bezugspunkt nur schwer festzulegen ist. Die Tiefe von  $10 \mu\text{m}$  bis zu der Schneidprozesse mittels Elektronenmikroskopie für die Probe 6 nachweisbar sind, stimmt sehr gut mit der Schädigungstiefe dieser Probe überein, wie sie mit der Positronenstrahltechnik für die Leerstellenagglomerate ( $9.5 \mu\text{m}$ ) gefunden wurde.

Die Dichte der Versetzungen ist nicht homogen über den gesamten Bereich der Probenoberfläche. Es wechseln sich Gebiete mit sehr hoher Konzentration an Versetzungen und damit auch Schneidprozessen mit Regionen ab, die nur eine geringere Anzahl an Versetzungshalbschleifen aufweisen (siehe Abb. 4.14). Der Grund hierfür könnte in der äußeren Kraft während des Sägens liegen, die sicherlich nicht gleichmäßig auf alle Bereiche der Oberfläche einwirkt, da die Diamantkörnung des Sägeblattes unterschiedliche Reaktionen in verschiedenen Regionen der Probe hervorruft, so z.B. Ausbrechen von Material (Abb. 4.1) und eben plastische Deformation (Abb. 4.13 und Abb. 4.14). Eine mittlere Dichte der Versetzungen wurde durch Auszählen der Versetzungskontraste im Tiefenbereich von der Oberfläche bis zu ca.  $5 \mu\text{m}$  zu  $(9.3 \pm 8) \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  bestimmt.

## 4.2 Schädigung der oberflächennahen Schicht von GaAs-Wafern durch Schleifen

Nach dem technologischen Prozeß des Sägens muß die geschädigte Schicht der GaAs-Wafer abgetragen werden. Der Abtrag dieser Schicht wird üblicherweise mit einem Naßschleifverfahren vorgenommen. In Zusammenarbeit mit der Freiburger Compound Materials GmbH wurden Untersuchungen an zwei undotierten GaAs-Wafern vorgenommen, deren Oberfläche nach dem Sägen

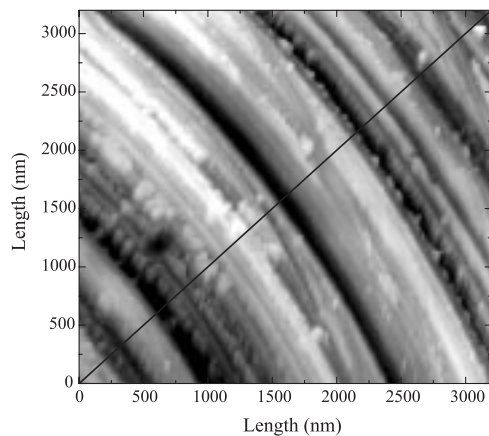
mit einem für die GaAs-Bearbeitung technologisch neuartigem Einzelschleifverfahren behandelt wurden. Die Präparation dieser beiden Wafer wurde bei FCM durchgeführt. Als Referenz wurde ein Wafer untersucht, der alle üblichen technologischen Prozessschritte durchlaufen hatte und für dessen oberflächennahen Bereich die Konzentration an Defekten so niedrig sein sollte, daß der Einfang von Positronen in diese Defekte zu vernachlässigen ist.

#### 4.2.1 Mikroskopische Struktur der Waferoberfläche nach dem Schleifen

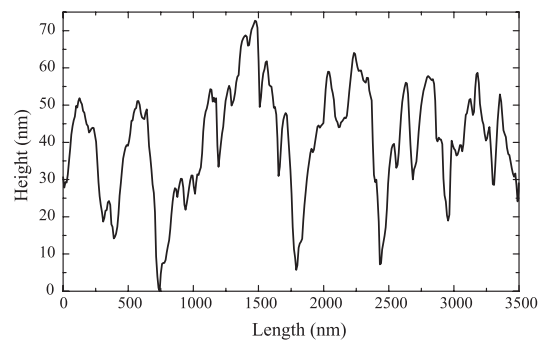
Das Schleifen schafft nahezu optisch glatte Oberflächen. Nur leichte Strukturen, die rosettenartig aus der Wafermitte nach Außen verlaufen, deuten auf oberflächennahe Schädigungen nach dem Prozessschritt des Schleifens hin. Die Oberfläche hat Rauigkeiten im Nanometer-Bereich. Eine Aufnahme mittels Raster-Kraft-Mikroskop (AFM<sup>1</sup>) im Kontakt-Modus zeigt typische Schleifspuren in Abb. 4.15. Diese Spuren haben eine Tiefe von  $(50 \pm 15)$  nm und eine Halbwertsbreite von 150-200 nm. Dies ergab eine elektronische Analyse der AFM-Kontraste (siehe Abb. 4.16). Die Waferoberfläche ist vollständig von diesen Tal-Strukturen bedeckt, wobei diese Krümmungen mit Radien von ca.  $25 \mu\text{m}$  aufweisen. Die Herkunft dieser Krümmungen konnte keinem makroskopischen Prozeß während des Schleifens (Drehung des Wafers o.ä.) zugeordnet werden. Die Breite der Spuren von 150-200 nm kann aus das Einwirken des Schleifmittels zurückgeführt werden, dessen Körnung in dieser Größenordnung lag.

Die Referenzprobe (Wafer nach durchlaufen aller technologischen Prozesse) wurde ebenfalls mittels AFM untersucht. Sie wies über Längen von  $2 \mu\text{m}$  Oberflächenrauigkeiten von nur 0.2 nm auf. Die Strukturen nach dem Schleifen werden durch die anschließenden Prozessschritte also vollständig abgetragen.

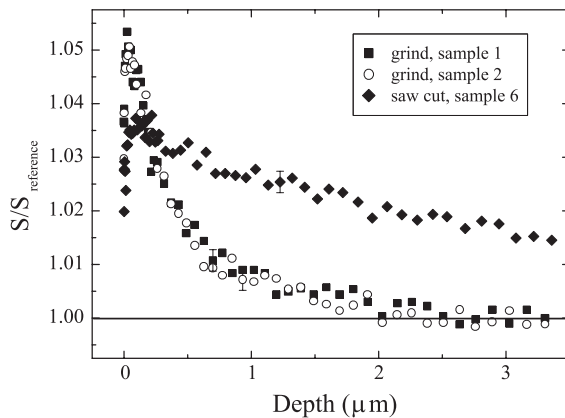
<sup>1</sup>engl. Atomic Force Microscope



**Abbildung 4.15:** Oberflächenstruktur eines GaAs-Wafers nach dem Schleifen aufgenommen mittels Raster-Kraft-Mikroskop [Hag99]. Die Messung wurde im Kontakt-Modus vorgenommen. Entlang der durchgezogenen Linie wurde eine elektronische Analyse des AFM-Kontrastes durchgeführt (siehe Abb.4.16).



**Abbildung 4.16:** Kontrast-Analyse einer AFM-Aufnahme eines GaAs-Wafers nach dem Schleifen [Hag99]. Die Auswertung erfolgte entlang der durchgezogenen Linie in Abb. 4.15. Die typischen Tal-ähnlichen Polierstrukturen mit einer Tiefe von  $(50 \pm 15)$  nm und einer Halbwertsbreite von 150-200 nm werden deutlich.



**Abbildung 4.17:**  $S$ -Parameter-Tiefenprofile von zwei GaAs-Wafern nach dem Prozeß des Schleifens im Vergleich zum Profil eines GaAs-Wafers nach dem Sägen (Probe 6). Der maximale  $S$ -Parameter ist mit 1.052 für die Wafer nach dem Polieren wesentlich höher als für die Probe nach dem Sägen. Der Referenzwert wird für die GaAs-Proben nach dem Schleifen schon für 2  $\mu\text{m}$  erreicht. Dieser Wert wird als maximale Schädigungstiefe interpretiert.

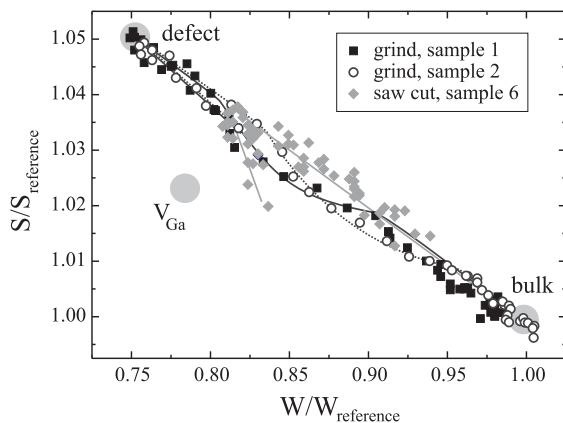
#### 4.2.2 Bestimmung des Schädigungsprofils von GaAs-Wafern nach dem Schleifen

Zur Bestimmung des Profils der Schädigung, das durch das Schleifen der GaAs-Wafer im oberflächennahen Bereich der Einkristallscheiben entsteht, wurden die zwei Proben im Zustand nach dem Prozeß des Schleifens mittels der Positronenstrahltechnik untersucht. Es wurden die  $S(E)$ -Kurven aufgenommen. Die maximale Implantationsenergie betrug 40 keV. Die  $S$ -Parameter-Profile wurden mit dem tiefenabhängigen Profil des  $S$ -Parameters der Probe 6 nach dem Sägen in Abb. 4.17 verglichen. Die Werte für die Tiefe ergaben sich aus Gl. (3.5.3) (mit  $A = 4.0 \mu \text{ g cm}^{-2} \text{ keV}^{-n}$ ,  $m = 2$  und  $n = 1.6$  [Veh87]). Die Darstellung zeigt deutlich, daß das Schädigungsprofil sehr viel schmäler als nach dem Sägen ist. Der Wert für die defektfreie Referenz wird schon nach Tiefen von ca. 2  $\mu\text{m}$  erreicht. Es kann also davon ausgegangen werden, daß für größere Tiefen die Konzentration an Defekten, die mittels Positronen detektiert werden können, unterhalb der Sensitivitätsgrenze der Positronenannihilationsspektroskopie liegt. Somit kann der Wert von 2  $\mu\text{m}$  nach der Definition im Abschnitt 4.1.2 als Schädigungstiefe interpretiert werden. Eine Anpassung des Profils mittels VEPFIT mit der Modellvorgabe einer Gauß-förmigen Defektverteilung, wobei sich das Zentrum der Gauß-Verteilung an der Waferoberfläche befindet, ergab für beide Proben eine Halbwertsbreite (FWHM) von  $(130 \pm 30) \text{ nm}$ .

Der maximale  $S$ -Parameter, der bei einer Positronenenergie von 2.5 keV (entspricht ca. 0.3  $\mu\text{m}$  Tiefe) gefunden wird, war 1.052. Er liegt für die Proben nach dem Schleifen wesentlich höher als der für die Wafer nach dem Prozeß des Sägens. Dies läßt zwei Schlußfolgerungen zu. Entweder der gleiche Defekttyp wird in höherer Konzentration detektiert oder ein anderer Defekt mit einem größeren offenem Volumen und damit größerem spezifischen  $S$ -Parameter liegt in den Proben vor. Der Abfall von diesem Maximalwert von  $S$  zu kleineren Tiefen bzw. Implantationsenergien der Positronen kann analog zu den Sägeproben der Annihilation von Positronen im eingefangenen Zustand an der Oberfläche zugeschrieben werden. Bei dem Profil fällt auf, daß der Abfall des  $S$ -Parameters vom maximalen Wert von  $S$  zu größeren Tiefen bis zu ca. 0.5  $\mu\text{m}$  sehr stark ist. Ab diesem Wert bis zum Erreichen des Referenzwertes ist der Verlauf der Kurve flacher.

#### 4.2.3 Charakterisierung der leerstellenartigen Defekte nach dem Schleifen von GaAs-Wafern

Wie für die Proben nach dem Sägen soll für die Wafer nach dem Prozeß des Schleifens eine  $S(W)$ -Analyse näheren Aufschluß über die Art des mittels Positronen detektierten Defektes geben. In der



**Abbildung 4.18:**  $S(W)$ -Analyse für GaAs-Wafer nach den Prozessschritten Schleifen und Sägen mit dem laufenden Parameter der Positronenenergie. Es sind die Annihilationsparameter des Defektes nach Schleifen und des defektfreien Zustandes eingezeichnet. Die  $(W, S)$ -Werte für die Oberflächen nach dem Schleifen und dem Sägen unterscheiden sich, sind aber nicht gekennzeichnet, da sie für die Defektcharakterisierung vernachlässigt werden können.

Abb. 4.18 sind die  $S$ -Parameter der  $S(E)$ -Kurven der beiden Proben nach Schleifen über den jeweils zugehörigen  $W$ -Parametern aufgetragen. Der laufende Parameter ist die Implantationsenergie der Positronen. Zum Vergleich ist die  $S(W)$ -Kurve der Probe 6 der Serie zur Untersuchung nach dem Sägen mit eingezeichnet.

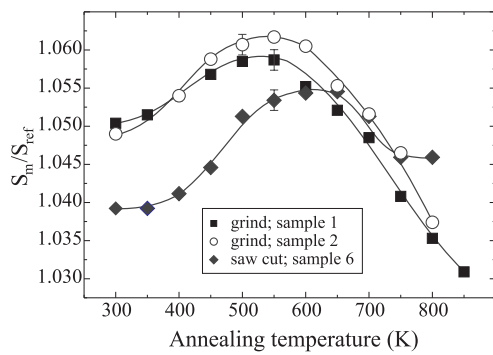
Es sind drei Annihilationsorte erkennbar. Dabei unterscheiden sich die  $(W, S)$ -Paare der Oberflächenannihilation für das Sägen und das Schleifen. Dies kann aber für die Auswertung der Defekte in der oberflächennahen Region vernachlässigt werden. Das  $(W, S)$ -Paar, das der Annihilation im Defekt nach dem Schleifen zugeordnet werden kann, unterscheidet sich von denen des Defektes nach dem Sägen (Defekt A; siehe Abschnitt 4.1.4). Beide Wertepaare für  $S$  und  $W$  liegen aber auf einer Geraden, die den defektfreien Referenzwert mit  $(W, S)=(1.0, 1.0)$  enthält. Dies läßt den Schluß zu, daß derselbe Defekt in beiden Fällen für den Positroneneinfang dominant ist, aber in unterschiedlichen Konzentrationen vorliegt. Leider zeigt sich, daß die spezifischen Werte für verschiedene Defekte in Si auf einer solchen Linie liegen können [Eic99]. Deshalb muß davon ausgegangen werden, daß auch der Schluß für GaAs, daß in beiden untersuchten Probenserien derselbe Defekt detektiert wurde, nicht eindeutig ist. Man sollte aber davon ausgehen, daß auch in den Proben nach Schleifen größere Leerstellenagglomerate den Positroneneinfang in einer Tiefe von bis zu  $0.5 \mu\text{m}$  dominieren, da der maximale  $S$ -Parameter noch über dem vergleichbaren Wert der Probe 6 nach dem Sägen liegt. Ab Positronenenergien von ca. 12 keV (ca.  $0.5 \mu\text{m}$ ) weichen die für die Proben 1 und 2 nach Schleifen gefundenen  $(W, S)$ -Werte von der Linie (Defekt - Referenz-Wert) ab. In dieser Region dominieren nicht nur die größeren Leerstellenagglomerate den Positroneneinfang, sondern ein weiterer Defekt lokalisiert Positronen bis zu deren Annihilation. Es könnte ein Defekt sein, der mit der Einfachleerstelle auf dem Ga-Untergitter korreliert ist (z.B. Komplex mit  $V_{\text{Ga}}$ ), da die Abweichung von der linearen  $S(W)$ -Abhängigkeit in Richtung des spezifischen Wertes von  $V_{\text{Ga}}$  mit  $(0.79, 1.024)$  [Geb97c] zeigt.

#### 4.2.4 Ausheilverhalten der Defekte nach dem Schleifen von GaAs-Wafern

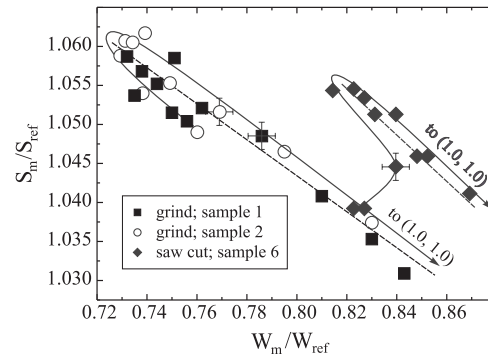
Wie im Abschnitt 4.1.5 für den Prozeß des Sägens beschrieben, ist es nicht möglich, die Temperatur direkt zu messen, die bei der mechanischen Deformation während des Sägens wirksam ist. Dies gilt auch für das Schleifen. Eine Möglichkeit zu indirekten Schlußfolgerungen erlaubt die Kenntnis der Ausheilcharakteristik der durch das Schleifen induzierten Defekte.

Das Ausheilverhalten der durch das Schleifen von GaAs-Wafern erzeugten Defekte wurde für beide präparierten GaAs-Scheiben untersucht. Die Ausheilung wurde isochron ( $t=10 \text{ min}$ ) im Bereich von 300 bis 800 K in Schritten von 50 K durchgeführt. Nach jedem dieser Ausheilsschritte wurde





**Abbildung 4.19:** Isochrones Ausheilexperiment an den durch Schleifen geschädigten GaAs-Wafern. Der maximale  $S$ -Parameter,  $S_m$ , der  $S(E)$ -Messung nach jedem Ausheilschritt ist gegen die Ausheiltemperatur aufgetragen. Zum Vergleich ist das Ausheilverhalten der Probe 6 nach dem Sägen mit eingezeichnet. Die durchgezogenen Linien dienen der Verdeutlichung des Sachverhalts.



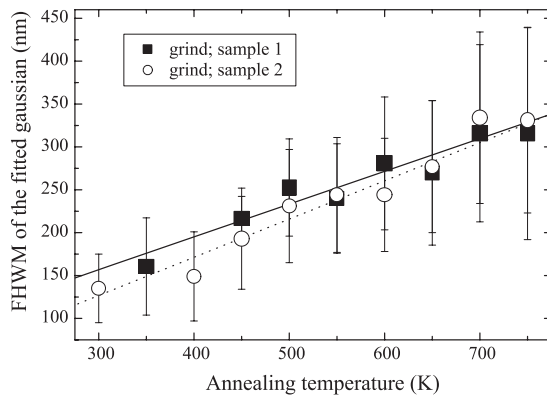
**Abbildung 4.20:**  $S(W)$ -Analyse der isochronen Ausheilung von GaAs nach dem Schleifen. Die  $S(W)$ -Kurve der Ausheilung der Probe 6 nach dem Sägen ist zum Vergleich mit in die Darstellung aufgenommen. Die Werte von  $S_m$  wurden gegen die jeweilig zugehörigen Werte von  $W_m$  für jeden Ausheilschritt, wie in der Abb. gekennzeichnet, aufgetragen. Für die beiden Proben nach dem Schleifen genügen die  $(W, S)$ -Paare alle der gleichen linearen Abhängigkeit. Die Pfeile zeigen den Verlauf der Ausheiltemperatur an.

die  $S(E)$ -Kurve am konventionellen Positronenstrahlensystem aufgenommen. Für die  $S(E)$ -Kurven wurde der maximale  $S$ -Parameter für gleiche Implantationstiefen der Positronen (ca. 100 nm) nach jedem Ausheilschritt gefunden. Dieser maximale  $S$ -Parameter  $S_m$  wurde gegen die Ausheiltemperatur aufgetragen (siehe Abb. 4.19). Es sind hierbei die beiden Kurven für die geschliffenen Proben 1 und 2 im Vergleich zum Ausheilverhalten der Probe 6 nach dem Sägen gezeigt.

$S_m$  bleibt für die beiden Proben nach dem Schleifen nahezu konstant bis zu 350 K. Er steigt auf einen Wert von  $S_m/S_{\text{bulk}} = 1.0587$  nach der 550 K-Ausheilung für die Probe 1 und auf  $S_m/S_{\text{bulk}} = 1.0617$  für die Probe 2. Für Temperaturen größer als 550 K sinkt  $S_m$  bis zum Ende des Experimentes bei 800 K und nimmt einen Wert von  $S_m/S_{\text{bulk}} = 1.036$  für beide GaAs-Scheiben an. Dies ist noch wesentlich höher als der Wert für defektfreies Material. Somit muß auch für die Wafer nach dem Schleifen davon ausgegangen werden, daß noch leerstellenartige Defekte in der oberflächennahen Region der Probe enthalten sind. Das Ausheilverhalten der Defekte in beiden Proben ist sehr ähnlich, da sich die Ausheilkurven nicht in der Form sondern nur im Maximalwert unterscheiden.

Das Ansteigen des  $S$ -Parameters der Proben nach Schleifen bis zu einer Ausheiltemperatur von 550 K läßt, wie schon bei den durch Sägen erzeugten Defekten, zwei Schlußfolgerungen zu. Entweder die den Positroneneinfang dominierenden Defekte werden in ihrem offenen Volumen größer oder die durch das Schleifen induzierte Defektart steigt in ihrer Konzentration.

Bei der  $S(W)$ -Analyse der Probe 6 nach Sägen zeigte sich, daß die  $(W, S)$ -Paare für Ausheiltemperaturen höher als 400 K einer anderen linearen Abhängigkeit gehorchen. In der gleichartigen Analyse in Abb. 4.20 für die zwei geschliffenen Proben zeigt sich, daß ein solches Abweichen von der sich durch den Annihilationsort nach dem Schleifen und dem defektfreien Zustand bildenden Linie nicht festzustellen ist. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß sich nicht die Defektart



**Abbildung 4.21:** Verbreiterung der  $S$ -Parameter-Tiefen-Profile von GaAs-Wafern nach dem Schleifen während der Ausheilung. Jede  $S(E)$ -Kurve wurde mittels dem Programm VEPFIT mit einer Gaußprofilförmigen Defektverteilung angepaßt. Der als Ergebnis des Fits erhaltene Parameter der Halbwertsbreite der Gauß-Verteilung für beide Proben nach Schleifen ist als Funktion der Ausheiltemperatur aufgetragen. Die durchgezogenen Linien sind lineare Anpassungen.

während des Ausheilvorganges ändert, sondern die Konzentration des durch das Schleifen induzierten Defektes bis 550 K ansteigt, um danach wieder abzufallen. Diese Interpretation ist aber nicht gesichert, da, wie schon im Abschnitt 4.2.3 erwähnt, die spezifischen Werte für verschiedene Defekte einer linearen Abhängigkeit genügen können [Eic99]. Somit kann das Ansteigen des Defektes in seiner Konzentration von einer Defektreaktion, die zur Bildung einer neuen Defektart führt (z.B. Agglomeration), nicht unterschieden werden.

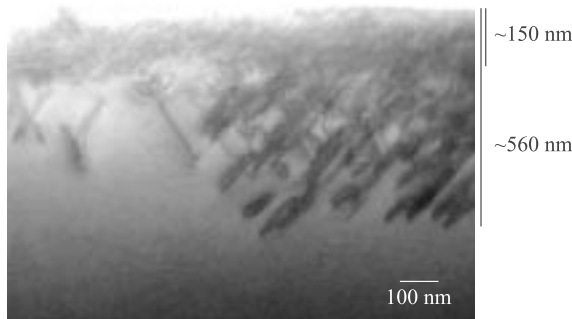
Ein weiterer Effekt während der Ausheilung konnte festgestellt werden. Die Form des  $S$ -Parameter-Profils (siehe Abb. 4.17) blieb zwar gleich, doch die mittlere Breite der Gauß-Profilmähnlichen Defektverteilung nahm mit der Ausheiltemperatur zu. Um dieses qualitative Ergebnis zu quantifizieren, wurden die  $S(E)$ -Kurven nach jedem Ausheilschritt mit dem Programm VEPFIT mit einem Gaußförmigen Defektprofil angepaßt. Das Zentrum dieser Verteilung wurde dabei so gewählt, daß es sich an der Oberfläche der Probe befindet. Die Anpaßparameter für den Fit waren der  $S$ -Parameter, die Positronendifusionsweglänge (als Maß für die Defektkonzentration) und die Halbwertsbreite des Gauß-Profiles. Die Auftragung der sich aus der Anpassung ergebenden Halbwertsbreite über der Ausheiltemperatur (Abb. 4.21) zeigt, daß die Breite der Verteilung der mittels Positronen detektierten Defekte während der Ausheilung leicht anwächst. Die in der Abb. 4.21 eingezeichneten Fehler sind vom Programm VEPFIT als statistische Unsicherheiten für das angepaßte Ergebnis geliefert worden.

#### 4.2.5 Mikroskopische Struktur der oberflächennahen Schicht nach dem Schleifen

Für die nach Schleifen von GaAs-Wafern detektierten Leerstellenagglomerate sollte der gleiche Entstehungsprozeß des jog-dragging verantwortlich sein, wie er für die Defekte nach mechanischer Deformation beim Sägen des Materials nachgewiesen werden konnte. Wenn dieser Schluß richtig ist, so müssen die beim Schleifen auf die Probenoberfläche wirkenden Kräfte ebenfalls Versetzungen erzeugen und diese müssen in einer oberflächennahen Schicht in hoher Konzentration nachweisbar sein.

Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe 1 nach Schleifen (siehe Abb. 4.22), die mittels Querschnittspräparation für die Mikroskopie vorbereitet wurde, zeigt ein ausgeprägtes Netzwerk an Versetzungen im oberflächennahen Bereich der Probe. Dabei handelt es sich um vollständige Versetzungshalbschleifen, die von der Oberfläche auf (111)-Ebenen in das Probeninnere verlaufen.

Im rechten Teil der Abb. 4.22 ist die Probenoberfläche erkennbar, wohingegen sie im linken Teil



**Abbildung 4.22:** Querschnittsaufnahme eines GaAs-Wafers nach dem Schleifen (Probe 1) mittels Raster-Elektronenmikroskop [Lei00]. Das Netzwerk der Versetzungshalbringe auf (111)-Ebenen wird durch die dunklen Kontraste deutlich. Im rechten Teil der Abbildung ist die Oberfläche ungestört, wohingegen im linken Teil die Probe so stark abgedünnt ist, daß die ursprüngliche Oberfläche abgetragen wurde und die Versetzungsdichte kleiner erscheint. Die oberflächennahe Schicht kann in zwei Tiefen-Bereiche unterschiedlicher Dichte an Versetzungen unterteilt werden.

durch das Abdünnen der Probe als präparative Vorbereitung für die Mikroskopie abgetragen ist. Weil die Probe in diesem Bereich so dünn ist, erscheint auch die Dichte der Versetzungen stark erniedrigt. Untersuchungen mittels Hochenergie-Transmissions-Elektronenmikroskopie (HTEM) zeigten aber, daß die Dichte über den gesamten oberflächennahen Bereich homogen verteilt ist. Diese Dichte der Versetzungen wurde durch Auszählen der Kontraste in der Abb. 4.22 im Tiefenbereich von 150 nm bis 560 nm zu  $(1.4 \pm 1) \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  bestimmt. Bei dieser sehr hohen Dichte an Versetzungen muß davon ausgegangen werden, daß Schneidprozesse bei der Bewegung dieser Versetzungen eine große Rolle spielen. Die Interpretation, daß die leerstellenartigen Defekte nach mechanischer Bearbeitung durch jog-dragging erzeugt werden, wird durch diesen experimentellen Befund gestützt. Die bestimmte Tiefe der versetzungsreichen Schicht mit 560 nm stimmt sehr gut mit der Tiefe überein, für die Positroneneinfang in größere Leerstellenagglomerate festgestellt wurde (siehe Abschnitt 4.2.3).

Der oberflächennahe Bereich bis zu 150 nm unterscheidet sich in der Dichte der Versetzungen vom tieferen Bereich bis zu 560 nm. Trotz der sehr starken Schädigung muß davon ausgegangen werden, daß es sich um kristallines GaAs handelt. Dieser Schluß wird durch HTEM-Untersuchungen dieser schmalen Schicht bestätigt. Es können typische Reflexe für kristallines GaAs gefunden werden. Des weiteren zeigten Messungen mit der Methode der Rutherford-Backscattering-Spectroscopy (RBS), daß dieser Bereich der Probe zwar sehr defektreich aber nicht amorph ist.

### 4.3 Diskussion

In diesem Kapitel der vorliegenden Arbeit wurden die geschädigten oberflächennahen Bereiche von GaAs-Wafern nach den technologischen Bearbeitungsschritten Sägen mit diamantbesetzter Innenlochsäge und Naßschleifen untersucht. Die Methode der Positronenannihilation ist sensitiv auf die leerstellenartigen Defekte, die durch mechanische Deformation von GaAs nach Einwirkung einer äußeren Kraft erzeugt werden [Kur73, Saa90, Dan91, KR93, Hüb98]. Die Existenz solcher leerstellenartiger Defekte nach Sägen von GaAs-Wafern bis in eine Tiefe von ca.  $10 \mu\text{m}$  konnte nachgewiesen werden [KR93]. Doch ist über den Typus der entstehenden Leerstellendefekte und deren Verteilung im Bezug zur Verteilung der nachgewiesenen Versetzungen [KR93] wenig bekannt. Für die Schädigung des oberflächennahen Bereiches von GaAs-Wafern nach Schleifen und Sägen im Hinblick auf Defektcharakterisierung und Tiefe der gestörten Schicht wurden bisher nur wenige Un-

tersuchungen zur wissenschaftlichen Diskussion gestellt [Fan93, Hig95, Swa85, San97, Uhl99]. Die in dieser Arbeit durchgeführten Studien zeigen, daß es mit der Positronenannihilation in Kombination mit anderen Untersuchungsmethoden (z.B. Elektronenmikroskopie) möglich ist, die Charakteristik der Prozesse Sägen und Schleifen physikalisch näher zu beschreiben, aber auch Ergebnisse bereitzustellen, die es erlauben, die Technologie des Sägens und Schleifens zu optimieren.

Die Oberfläche der untersuchten GaAs-Scheiben nach Sägen weist eine starke Rauigkeit ( $\mu\text{m}$ -Bereich) durch Ausbrechen von mikroskopischen Kristallbereichen auf (siehe Abb. 4.1 und Abb. 4.2). Diese Schädigung kann direkt auf das Angreifen der Diamantkörnung auf die Oberfläche zurückgeführt werden, auf die der Kristall bei zu großen, wirkenden Kräften nicht mit mechanischer Deformation sondern nur mit Bruch reagieren kann. Dies steht im Gegensatz zum experimentellen Befund nach dem Naßschleifen von GaAs-Oberflächen. Die Strukturen in der Oberfläche der Kristalle sind im nm-Bereich (siehe Abb. 4.15 und Abb. 4.16) und Abbild der Korngröße des verwendeten Schleifmittels. Der Kristall kann beim Schleifen vollständig mit mechanischer Deformation auf die äußere Einwirkung reagieren.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es zu zeigen, daß die Positronenstrahlmethode (konventionell und gepulst) ein geeignetes Werkzeug zur Bestimmung der Tiefe der Schädigung nach technologisch angewandten Bearbeitungsmethoden (in Kooperation mit der Freiburger Compound Materials GmbH) zur Verfügung stellt. Für Störschichten, die tieferreichender als die bei Positronenstrahlensystemen zur Verfügung stehenden und methodisch sinnvollen Implantationstiefen der Positronen (ca.  $5 \mu\text{m}$  bei  $50 \text{ keV}$  Positronenenergie) zu finden sind, wurde eine Technik des schrittweisen Abtragens der Oberfläche durch Ätzen genutzt [Kau97], um den gesamten Bereich mittels Positronenannihilation charakterisieren zu können. Somit war es möglich, das vollständige Schädigungsprofil (leerstellenartige Defekte) eines GaAs-Wafers nach Sägen mit einer Innenlochsäge zu rekonstruieren.

Aus dem Vergleich der mit der Positronenstrahlmethode bestimmten Schädigungstiefe nach Sägen und Schleifen (Abb. 4.5 und Abb. 4.17) mit den elektronenmikroskopischen Untersuchungen zur Verteilung der durch die mechanische Bearbeitung entstandenen Versetzungen (Abb. 4.13 bzw. Abb. 4.14 und Abb. 4.22) geht hervor, daß es eine eindeutige Tiefenkorrelation zwischen den gefundenen Leerstellendefekten und den auftretenden Schneidprozessen der Versetzungshalbschleifen gibt. Dies erlaubt die Schlußfolgerung über die Herkunft der mit Positronenannihilation gefundenen leerstellenartigen Defekte entsprechend dem Modell des jog-dragging [Mot60]. Die Tiefe, bis zu der Versetzungshalbschleifen auf (111)-Ebenen nach Schleifen zu finden sind, ist mit ca.  $560 \text{ nm}$  viel geringer als nach Sägen (ca.  $10 \mu\text{m}$ ), doch ist die Konzentration der Versetzungen und auch der daraus resultierenden Schneidprozesse nach dem Naßschleifen höher. Daraus läßt sich ableiten, daß die Dichte der erzeugten leerstellenartigen Defekte nach Schleifen höher sein sollte als nach Sägen mit ca.  $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Dieser Schluß wird durch den gefundenen maximalen  $S$ -Parameter, der nach Schleifen zu  $S/S_{\text{ref}}=1.06$  und nach Sägen zu  $S/S_{\text{ref}}=1.036$  bestimmt wurde, bei gleicher funktioneller Abhängigkeit  $S(W)$  (gleiche Defektkomposition, siehe Abb. 4.18) gestützt, da von diesem Befund auf einen höheren Anteil an in die Defekte eingefangenen Positronen geschlossen werden kann. Der Anteil der in die leerstellenartigen Defekte im oberflächennahen Bereich nach Sägen eingefangenen Positronen wurde mittels Positronenlebensdauer (gepulstes Strahlensystem) zu ca. 60% bestimmt.

Die mechanische Deformation und das aus der Bewegung der Versetzungen resultierende jog-dragging [Mot60] erzeugen Leerstellen im untersuchten GaAs-Material. Nach dem von Hübner [Hüb98] erweiterten Modell von Mott [Mot60] verbleiben nach dem Induzieren dieser Leerstellen keine Ketten dieser Defekte, sondern die Spezies agglomerieren zu größeren Verbänden mit offe-

nem Volumen. Dieses Modell konnte auch für die oberflächennahe Deformation beim Sägen und Schleifen bestätigt werden. Sowohl die Kombination aus konventioneller Positronenstrahltechnik und konventioneller Positronenlebensdauerspektroskopie als auch die Untersuchungen mittels eines gepulsten Positronenstrahlsystems (siehe Abschnitt 4.1.4) zeigen die Existenz von größeren Leerstellenagglomeraten in dem Material nach dem Sägen. Die defektspezifische Positronenlebensdauer von 405 ps läßt anhand von theoretisch berechneten Positronenlebensdauern [Sta99b] auf eine Anzahl von 6-10 Leerstellen schließen, die in einem solchen Agglomerat gebunden sind. Aus dem Vergleich der funktionellen Abhängigkeit von  $S$  in der  $S(W)$ -Analyse (siehe Abb. 4.18) und der Größe des  $S$ -Parameters  $S/S_{\text{ref}}=1.06$  der Proben nach Schleifen mit der Probe 6 nach Sägen kann gefolgert werden, daß auch in dem GaAs nach Schleifen im oberflächennahen Bereich solche Agglomerate aus Leerstellen vorhanden sind.

Untersuchungen des isochronen Ausheilverhaltens der Defekte nach Sägen und Schleifen zeigen Veränderungen in der Defektconfiguration schon bei Temperaturen ab ca. 400 K. Für das Material nach Sägen wurde in der  $S(W)$ -Analyse eine Änderung in der linearen Abhängigkeit des  $S$ -Parameters von  $W$  gefunden, die mit einer Defektreaktion erklärt werden kann. Diese Reaktion ist mit einem Anstieg der defektspezifischen Positronenlebensdauer zu ca. 430 ps verbunden, was mit einer Bildung von größeren Leerstellenagglomeraten interpretiert werden kann. Die  $S(W)$ -Analyse der Ausheilung der Schleifproben zeigt kein Abweichen von der initialen, linearen Abhängigkeit nach dem Schleifprozeß (siehe Abb. 4.20). Nur mit dem Befund des Ansteigens des maximalen  $S$ -Parameters mit Erhöhung der Ausheiltemperatur (siehe Abb. 4.19) kann nicht eindeutig entschieden werden, ob die Konzentration des Leerstellenagglomerates, der beim Schleifen entstand, angestiegen ist oder aber sich ein größeres Agglomerat aus Leerstellen gebildet hat, dessen  $S$ - und  $W$ -Parameter die gleiche lineare Abhängigkeit in der  $S$ - $W$ -Ebene aufweisen. Aus dem Beginnen der Defektreaktionen bei ca. 400 K während der Ausheilung für beide Probentypen (nach Sägen und Schleifen) kann geschlossen werden, daß die mechanische Deformation im mikroskopischen, oberflächennahen Bereich beim Sägen und Schleifen des GaAs-Materials nicht wesentlich oberhalb von Raumtemperatur stattgefunden hat. Der Zugang zu den bei der mechanischen Bearbeitung im mikroskopischen Dimensionen wirksamen Temperaturen könnte in diesen sekundären Reaktionen bei der Ausheilung liegen, denn eine Möglichkeit zur direkten Messung gibt es nicht. Die Verbreiterung des Gauß-förmigen  $S$ -Parameter-Profiles während der Ausheilung der geschliffenen GaAs-Wafer deutet darauf hin, daß die Versetzungen weiter in das Material laufen konnten und damit bei weiteren Schneidprozessen neue Leerstellenagglomerate in tieferen Regionen erzeugen. Diese Interpretation muß aber bei in der Zukunft durchzuführenden elektronenmikroskopischen Untersuchungen des Ausheilverhaltens bestätigt werden.

# 5. Wachstumsdefekte in epitaktischem $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$

Die Nutzung von Solarzellen zur Erzeugung von Elektroenergie spielt weltweit eine immer größere Rolle als eine mögliche Variante, erneuerbare Energieformen nutzbar zu machen. Mehr als zwei Drittel der kommerziellen Solarzellenproduktion basiert heute auf kristallinem bzw. polykristallinem Silizium. Eine Alternative zur konventionellen Siliziumtechnologie bietet die Entwicklung von Dünnschicht solarzellen aus hochabsorbierenden Halbleitern, wie amorphem Silizium (a-Si), Cadmiumtellurid (CdTe) oder Kupferindiumdiselenid ( $\text{CuInSe}_2$ ). Die intensive Forschung in den vergangenen Jahren hat zu einer stetigen Verbesserung der Wirkungsgrade geführt (siehe z.B. [Sch97a, Con99]). Das folgende Kapitel dieser Arbeit beschäftigt sich mit  $\text{CuInSe}_2$ , das meist als Legierung mit Gallium in der quarternären Verbindung  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  (CIGS) für Solarzellen genutzt wird. Der maximale Wirkungsgrad unter Laborbedingungen von Solarzellen auf Basis von  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  liegt derzeit bei 18.8% und ist der höchste unter den Dünnschicht solarzellen [Con99].  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  ist ein direkter Halbleiter mit einem hohen Absorptionskoeffizienten. Für eine hinreichende Absorption des Lichts ist eine Schichtdicke von lediglich 1  $\mu\text{m}$  nötig. Die Photogeneration ist somit auf ein deutlich geringeres Volumen beschränkt, so daß die Anforderungen an die Diffusionsweglänge der Ladungsträger und somit an die Materialqualität im Vergleich zu Silizium wesentlich geringer sind. Dadurch können Herstellungsverfahren eingesetzt werden, die deutliche Kostenvorteile aufweisen.

Der in der Chalkopyrit-Struktur kristallisierende Halbleiter  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  kann mit zahlreichen Methoden hergestellt werden und ist sowohl als polykristalline Dünnschicht als auch als einkristalline Volumenprobe verfügbar. Für die Anwendung in der Photovoltaik sind aufgrund der geringeren Herstellungskosten ausschließlich dünne Schichten von 1 bis 2  $\mu\text{m}$  interessant. Diese können mit hohen resultierenden Solarzellen-Wirkungsgraden z.B. mittels Molekularstrahlepitaxie [Nik94], Metallorganischer Gasphasenepitaxie [Art98], Koverdampfung [Sto93] oder RTP-Synthetisierung<sup>1</sup> [Pro96] hergestellt werden. Während die ersten Solarzellen aus reinen  $\text{CuInSe}_2$ -Dünnschichten prozessiert wurden, so sind die heute eingesetzten Absorberschichten in der Regel Legierungen aus  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$  mit einem maximalen Anteil von 30%  $\text{CuGaSe}_2$ .

Die in dieser Arbeit untersuchten Schichten wurden für eine Kooperation mit der Universität Gießen von der Siemens Solar GmbH mittels RTP-Synthese [Kar93, Hol94, Pro96] hergestellt. Diese Synthese ist ein Zweistufen-Prozeß. In einem ersten Schritt werden die Ausgangselemente Kupfer, Indium, Gallium und Selen auf einem Substrat abgeschieden. Als Substrat wird aus Kostengründen konventionelles Fensterglas eingesetzt. Das Substrat wird vorher in der Regel mit einer 1  $\mu\text{m}$  dicken Molybdän-Schicht für den Rückkontakt versehen. Die Synthese findet in einem RTP-Reaktor statt. Darin wird die Schicht mit rechnergesteuerten Halogenlampen in kurzer Zeit auf Temperaturen zwischen 500 und 550°C geheizt. Die Heizdauer beträgt einige zehn Sekunden bis wenige Minuten.

---

<sup>1</sup>engl.: rapid thermal processing

Die Proben, die für die Untersuchungen in Zusammenarbeit mit der Universität Gießen präpariert wurden, besitzen ein Cu/(In+Ga)-Verhältnis von 0.92. Der Ga-Gehalt wurde mit 10% (Verhältnis Ga/In) konstant gehalten.

## 5.1 Ausheilung unter Sauerstoff

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. B.K. Meyer (Universität Gießen) wurden gemeinsame Untersuchungen zu einem speziellen Ausheilexperiment an CuIn(Ga)Se<sub>2</sub>-Dünnschichten durchgeführt. Seit etwa 20 Jahren ist bekannt, daß sich der Einbau von Sauerstoff unter bestimmten Umständen positiv auf die Eigenschaften von CuInSe<sub>2</sub> auswirkt und daß sich durch eine Temperung an Luft bei etwa 200°C der Wirkungsgrad der Solarzellen teilweise erheblich verbessern läßt [Mat86].

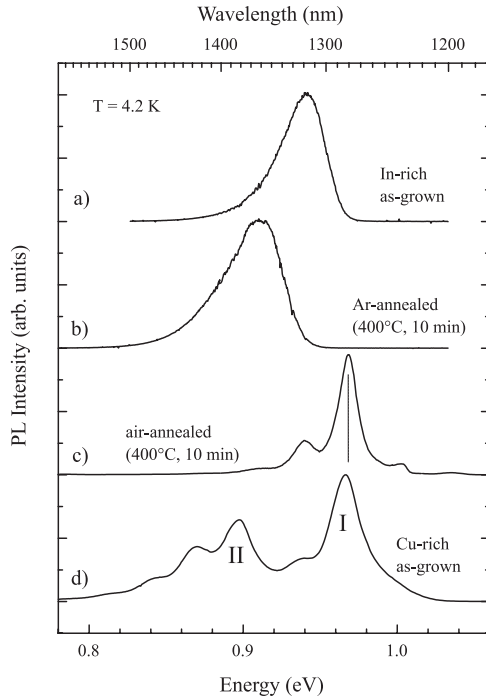
Der positive Effekt von Sauerstoff wurde durch ein defektchemisches Modell von Cahen und Noufi versucht zu erklären [Cah89, Cah91]. Es beschreibt die Verbesserung der Eigenschaften der Solarzelle durch Passivierung von unerwünschten Donatorzuständen an der Oberfläche der Schicht. Dieses Modell konzentriert sich auf die Veränderung der Oberfläche. Niki et al. [Nik97] konnten mittels Photolumineszenz (PL) (Eindringtiefe des Lichts  $\sim 100$  nm - Aussagen über das Probenvolumen möglich) zeigen, daß auch eine Veränderung im Kristallvolumen stattfindet.

### 5.1.1 Untersuchungen an unter Sauerstoff getemperten CuIn(Ga)Se<sub>2</sub>-Schichten mittels anderer Untersuchungsmethoden

Das hier untersuchte Material mit dem Cu/(In+Ga)-Verhältnis von 0.92 ist somit In-reich und verhält sich in seinen Spektren der PL in dieser Art und Weise. In der Abb. 5.1 [Dir99] sind die Spektren für das vom Kooperationspartner I. Dirnstorfer (Universität Gießen) hier untersuchte In-reiche Material (a) und Cu-reiches Vergleichsmaterial (d) dargestellt. Beim genutzten Spektrometer erfolgt die Anregung über einen 100 nW-Ar<sup>+</sup>-Laser (488 nm Linie), dessen maximale Anregungsdichte durch Fokussierung einen Wert von  $10^5$  W/m<sup>2</sup> erreichen kann. Die zu untersuchende Lumineszenz wird auf den Monochromator abgebildet (maximale Auflösung von 0.6 meV bei einer Photonenenergie von 0.9 eV) und das Signal wird mittels eines Ge-Detektors aufgenommen und durch Lock-In-Technik verstärkt. Am selben Aufbau ist auch Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie möglich. Hierbei wird für die Anregung eine 150 W Halogenlampe in Kombination mit einem 22.7 m Spex-Monochromator eingesetzt. Einzelheiten zum Aufbau der Versuchsanordnung sind in [Dir00] beschrieben.

In den Spektren des In-reichen (a) und Cu-reichen Materials (d) der Abb. 5.1 sind deutliche Unterschiede in der Form der Spektren. Während das Spektrum der In-reichen Probe relativ unstrukturiert ist, weist die Cu-reiche Probe zwei charakteristische Übergänge (I - II) und Phononen-Repliken des Überganges I auf. Der dominante Übergang I bei 0.97 eV im Spektrum der Cu-reichen Probe wird in der Literatur mehrheitlich als Band-Akzeptor-Rekombination diskutiert [Nik94, Zot97, Sch97b, Cha98], wohingegen der Übergang II sowohl als Band-Akzeptor- als auch als Donator-Akzeptor-Paar-Rekombination interpretiert wird [Nik94, Wag98, Cha98]. Das unstrukturierte Spektrum der In-reichen Schicht kann nach einem Modell von Shkolovskii und Efros [Shk84] durch Rekombinationsprozesse über Bandfluktuationen erklärt werden [Dir98a, Dir98b, Dir99], die in einem hochkompensierten Halbleiter durch die in ionisierter Form vorliegenden Donatoren und Akzeptoren existieren.

Dirnstorfer et al. [Dir99] konnten nachweisen, daß, wenn das untersuchte In-reiche Material



**Abbildung 5.1:** *PL-Spektren einer In-reichen unbehandelten (a), einer unter Ar getemperten (b) und einer an Luft getemperten (c), sowie von einer Cu-reichen (d)  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ -Schicht [Dir99]. Während die Temperung unter Ar-Atmosphäre nur eine Energieverschiebung der Lumineszenzbande bewirkt, ist nach der Temperung unter Luft-Sauerstoff ein strukturiertes Spektrum mit starken Ähnlichkeiten zu dem der Cu-reichen Schicht zu beobachten.*

bei  $400^\circ\text{C}$  für 10 min an Luft getempert wird, das PL-Spektrum dieses Materials (c) dem der Cu-reichen Probe (d) sehr ähnlich ist. Eine identische Probe zum Vergleich unter Ar-Atmosphäre auch bei  $400^\circ\text{C}$  getempert, liefert ein zum Ausgangsspektrum in der Form gleiches Spektrum (b), wenn auch die Position verschoben ist.

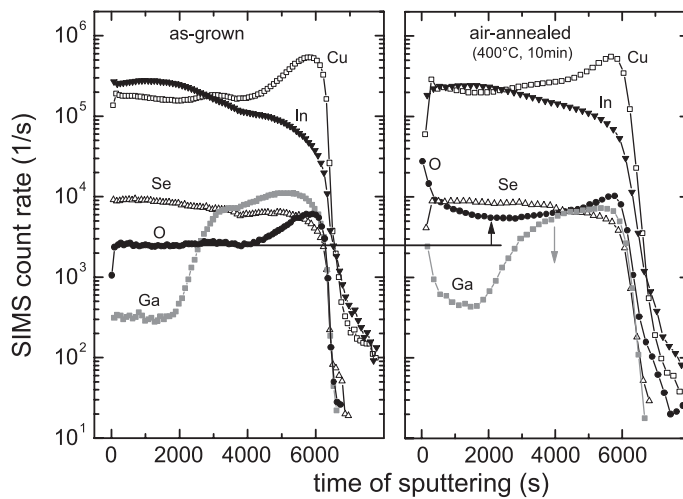
Die Energie der Lumineszenzbande hängt sehr stark von der Anregungsleistung ab. Die Untersuchungen von Dirnstorfer et al. [Dir99] an gleichem Material zeigten, daß sich mit dem Tempern unter Luft die Abhängigkeit von der Anregung von 10 meV/Dekade zu 1 meV/Dekade reduziert. Dies läßt den Schluß zu, daß der Kompensationsgrad der Proben durch die Temperaturbehandlung unter Luft-Sauerstoff stark abnimmt [Dir98b]. Für die unter Ar-getemperte Vergleichsprobe ändert sich die Abhängigkeit der PL-Position von der Anregung nicht im Vergleich zur unbedeutenden Probe.

Die getroffene Interpretation, daß sich mit der Temperaturbehandlung unter Luft der Grad der Kompensation reduziert, wird durch Hall-Effekt-Messungen unterstützt [Dir98a]. Die Löcherkonzentration der In-reichen Schicht direkt nach dem Wachstum ist in der Größenordnung von  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Nach der Ausheilung der Schicht steigt diese Konzentration auf  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Eine effektivere p-Leitung der Probe kann durch eine ansteigende Zahl der Akzeptoren oder eine reduzierte Zahl von Donatoren verursacht sein. Dirnstorfer et al. [Dir99] favorisieren die Reduktion der Donator-Konzentration ( $V_{\text{Cu}}$ ) während der Temperung an Luft in ihrer Interpretation.

Um auszuschließen, daß es sich bei dem gefundenen Effekt durch die Temperung unter Sauerstoff nicht um eine Ausbildung einer Fremdphase handelt, zeigte Dirnstorfer [Dir99], daß Messungen der Röntgenbeugung (XRD) neue Reflexe für fremde Phasen ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) erst nach längeren Temperzeiten ( $t \geq 30 \text{ min}$ ) aufweisen und diese auch erst für sehr große Zeiten (24 h) deutliche Intensitäten annehmen. Da der untersuchte Effekt in der Photolumineszenz schon nach kurzer Ausheilzeit (5-10 min) gefunden wird, kann davon ausgegangen werden, daß es sich nicht um eine Phasenumwandlung handelt.

Dirnstorfer [Dir00] konnte mittels Sekundär-Ionen-Massen-Spektroskopie (SIMS) zeigen, daß der Sauerstoff bei der Ausheilung der CIGS-Dünnschichten an Luft in seiner Konzentration im





**Abbildung 5.2:** SIMS-Tiefenprofile von  $\text{CuIn(Ga)Se}_2$  im Zustand nach dem Wachstum und nach Temperung an Luft [Dir00]. Nach der Temperung an Luft nimmt das sauerstoffspezifische Signal für die gesamte Schicht zu.

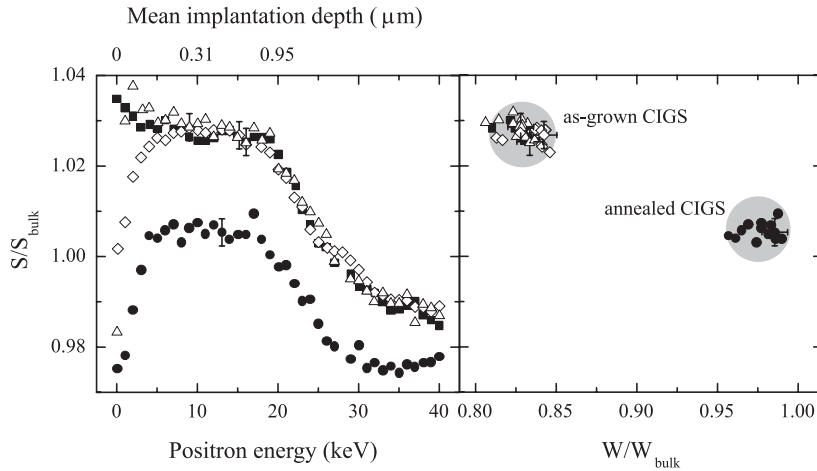
gesamten Volumen der Schicht ansteigt und nicht nur in einem oberflächennahen Bereich (siehe Abb. 5.2). Die SIMS-Ergebnisse weisen nach, daß alle anderen Spezies Cu, In und Se in ihrer Konzentration von der Temperung unter Luft unbeeinflusst sind. Sie zeigen weiterhin, daß das Ga nicht gleichmäßig über die Schicht verteilt ist.

### 5.1.2 Untersuchungen an unter Sauerstoff getemperten $\text{CuIn(Ga)Se}_2$ -Schichten mittels Positronenannihilation

Im konventionellen Positronenstrahlensystem wurden für die CIGS-Dünnschichten im Zustand nach dem Wachstum, nach Temperung an Luft bei 300 und 400°C und nach Temperung unter Ar-Atmosphäre bei 400°C die  $S(E)$ -Kurven aufgenommen. Diese Kurven sind im linken Teil der Abb. 5.3 dargestellt. Alle Werte sind auf den Wert normiert, der dem ungestörten, defektfreien Material zugeordnet wird (Erklärung siehe unten). In den  $S(E)$ -Kurven spiegelt sich die Struktur der Schichtabfolge CIGS/Mo-Glas-Substrat wider. Für Positronenenergien bis zu 18 keV (entsprechend einer mittleren Eindringtiefe von ca. 1  $\mu\text{m}$ ) kann der  $S$ -Parameter der CIGS-Schicht zugeordnet werden. Die Variation des  $S$ -Parameters für niedrige Positronenenergien (<5 keV) ist dem Einfang von Positronen an der Oberfläche geschuldet. Für höhere Positronenenergien entspricht  $S$  der zunehmenden Annihilation der Positronen im Mo/Glas-Substrat. Diese Teile der Kurven können für die Interpretation des Verhaltens der interessierenden CIGS-Schicht vernachlässigt werden.

Die Ausheilung an Luft bei 400°C reduziert den  $S$ -Parameter der CIGS-Schicht. Das kann nur durch einen geringeren Einfang von Positronen in Leerstellen erklärt werden, da XRD-Messungen die Bildung neuer Phasen ausschließen [Dir99]. Der erniedrigte Positroneneinfang nach Temperung impliziert, daß die CIGS-Schicht im Zustand nach dem Wachsen eine hohe Dichte an leerstellenartigen Defekten enthält. Der relative Unterschied in  $S$  nach dem Tempern an Luft bei 400°C im Vergleich zu dem Zustand nach dem Wachstum beträgt ca. 2%. Die Ausheilung einer identischen Schicht bei 400°C unter Ar-Atmosphäre oder an Luft bei Temperaturen unter 400°C ruft keine Änderung des Annihilationsparameters  $S$  hervor. Das läßt den Schluß zu, daß eine Reaktion mit dem Sauerstoff der Luft bei höheren Temperaturen verantwortlich für die Änderung der Annihilationsparameter der Positronen ist.

Wie oben beschrieben, wird der Bereich der  $S(E)$ -Kurve für Werte >18 keV der zunehmenden Annihilation der Positronen im Substrat zugeschrieben. Nach Temperung an Luft bei 400°C sinkt

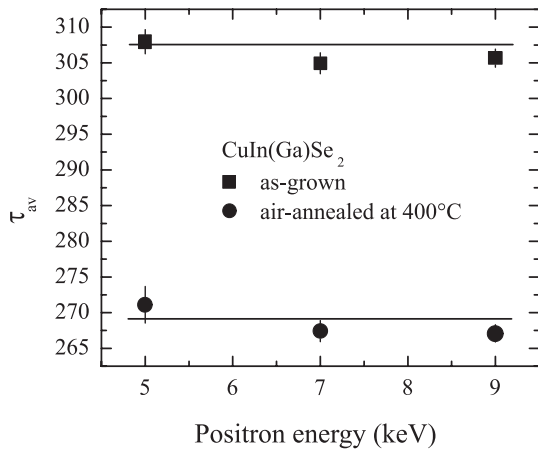


**Abbildung 5.3:** a)  $S(E)$ -Kurven von  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ -Schichten im Zustand nach dem Wachstum (■), nach Temperung an Luft bei  $300^\circ\text{C}$  ( $\Delta$ ) und  $400^\circ\text{C}$  (●) und nach Temperung unter Ar-Atmosphäre bei  $400^\circ\text{C}$  (◇) gemessen bei Raumtemperatur. Die CIGS/Substrat(Mo/Glas)-Schichtabfolge der Solarzellenstruktur wird in den  $S(E)$ -Kurven deutlich. Nach Temperung an Luft bei  $400^\circ\text{C}$  sinkt der  $S$ -Parameter der CIGS-Schicht um ca. 2%. Alle Kurven wurden auf den für defektfreies Material relevanten  $S$ -Parameter normiert. b)  $S(W)$ -Analyse der Doppler-verbreiterten Spektren aus Teil a) der Abbildung. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurden nur die Anteile der Spektren für Positronenenergien im Bereich 5-18 keV für die Analyse betrachtet. Dieser Bereich der Spektren entspricht der Annihilation der Positronen in der CIGS-Schicht.

auch der  $S$ -Parameter in diesem Teil der Kurve ab. Dieser Effekt kann zwar mit einer Reaktion des Sauerstoffs mit dem Substrat erklärt werden, viel wahrscheinlicher ist aber eine andere Interpretation. Der Anteil der Positronen, der für Energien  $>18$  keV im Mo/Glas-Substrat annihiliert steigt zwar, erreicht aber keine 100%. Der Grund hierfür liegt in dem für hohe Positronenenergien verbreiterten Implantationsprofil der Positronen. Des Weiteren kann ein gewisser Teil der Positronen in die CIGS-Schicht diffundieren und dort zerstrahlen. Sinkt nun nach der Temperung an Luft bei  $400^\circ\text{C}$  der spezifische  $S$ -Parameter für die Annihilation im CIGS, wird auch der sich aus Superposition der verschiedenen Anteile (CIGS, Substrat) ergebende  $S$ -Parameter im Energiebereich  $>18$  keV absinken.

Die  $S(W)$ -Analyse im rechten Teil der Abb. 5.3 zeigt, daß die Defektverteilung in allen CIGS-Schichten homogen über die Tiefe ist. Diese Tatsache ist daran zu erkennen, daß die  $(W, S)$ -Paare für die unbehandelte Probe, für die unter Argon getemperte Probe und die an Luft bei  $300^\circ\text{C}$  ausgeheilte Probe für den Energiebereich 5-18 keV (entspricht der CIGS-Schicht) einen spezifischen Bereich in der  $S$ - $W$ -Ebene bilden (grau unterlegter Kreis mit der Bezeichnung as-grown CIGS). Der Annihilationsort ist für alle diese Proben und auch für die einzelnen Proben über die Tiefe der CIGS-Schicht identisch. Dies gilt auch für die bei  $400^\circ\text{C}$  an Luft getemperte Probe, wobei die  $(W, S)$ -Paare einen neuen Annihilationsort kennzeichnen. Das deutet darauf hin, daß der Sauerstoff mit der gesamten CIGS-Schicht reagiert. Diese Interpretation wird auch durch den konstanten  $S$ -Parameter in der  $S(E)$ -Kurve gestärkt. Der Schluß der homogenen Defektreaktion des Sauerstoffs über die Schicht ist in guter Übereinstimmung mit dem SIMS-Resultat, daß der Sauerstoff in seiner Konzentration homogen über die CIGS-Schicht nach der Temperung an Luft verteilt ist. Ein identisches Ergebnis ergaben auch die Untersuchungen von Niki et al. [Nik98] mittels SIMS.

Niki et al. [Nik98] fanden bei ihren Untersuchungen zur Ausheilung von CIS-Schichten unter Luft einen identischen Effekt des veränderten Positroneneinfangs mittels Messungen der Posi-



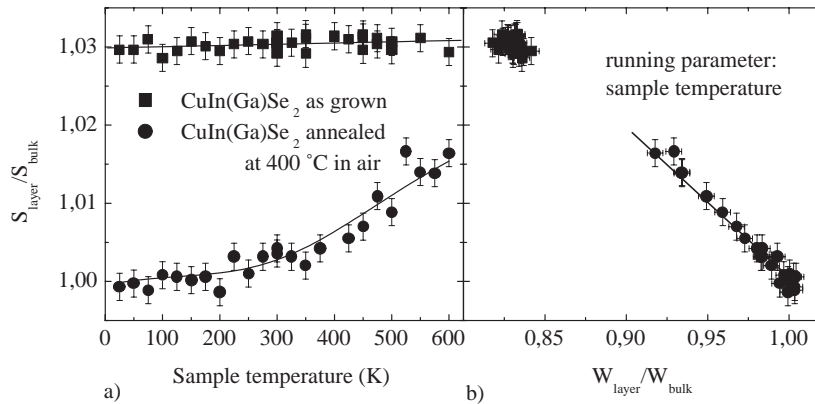
**Abbildung 5.4:** Mittlere Positronenlebensdauer von  $\text{CuIn(Ga)Se}_2$ -Schichten im Zustand nach dem Wachstum und nach Temperung an Luft bei  $400^\circ\text{C}$  als Funktion der Positronenenergie im Bereich 5-9 keV gemessen bei Raumtemperatur.

tronenlebensdauer mit einem gepulsten Positronenstrahlensystem. Für vergleichbare unbehandelte Dünnschichten wurden Positronenlebensdauern von 310-320 ps bestimmt und diese werden der Existenz von Doppelleerstellen wie  $V_{\text{Cu}}V_{\text{Se}}$  oder  $V_{\text{In}}V_{\text{Se}}$  zugeordnet. Nach der Ausheilung der Proben an Luft bei  $400^\circ\text{C}$  sinkt diese Positronenlebensdauer um ca. 20 ps. Sie interpretieren dies mit dem Einbau von Sauerstoff in das Anionen-Untergitter und erklären die nun gefundene Positronenlebensdauer mit der Annihilation in Cu-Leerstellen ( $V_{\text{Cu}}$ ). Als Defektreaktion während der Temperung unter Luft wird vorgeschlagen:  $V_{\text{Cu}}V_{\text{Se}} + \text{O} \rightarrow V_{\text{Cu}}\text{O}_{\text{Se}}$ .

Vergleichende Messungen am gepulsten Positronenstrahlensystem in München an den hier untersuchten Proben ergaben Positronenlebensdauern in der gleichen Größenordnung. Die mittlere Positronenlebensdauer  $\tau_{av}$  als Funktion der Positronenenergie im Bereich 5-9 keV für eine unbehandelte und eine bei  $400^\circ\text{C}$  an Luft getemperte CIGS-Schicht gemessen bei Raumtemperatur ist in der Abb. 5.4 dargestellt. Für alle Spektren wurde eine Lebensdauerkomponente von ca. 500 ps mit einer Intensität von unter 10% abgezogen, die einer teilweisen Annihilation von Positronen an der Oberfläche entstammt. Für die unbehandelte Probe zeigt sich eine mittlere Positronenlebensdauer von  $\sim 306$  ps. Dies liegt in der Größe von theoretisch berechneten Positronenlebensdauern für Doppelleerstellen im  $\text{CuInSe}_2$  ( $\tau_{\text{def}}(V_{\text{Cu}}V_{\text{Se}})=344$  ps,  $\tau_{\text{def}}(V_{\text{Cu}}V_{\text{In}})=306$  ps,  $\tau_{\text{def}}(V_{\text{In}}V_{\text{Se}})=357$  ps [Sta98]). Es kann aus dem Vergleich der experimentellen Werte mit den theoretisch berechneten geschlossen werden, daß im unbehandelten CIGS-Material Einfang von Positronen in Doppelleerstellen erfolgt, aber es kann nicht entschieden werden, um welche Spezies es sich dabei handelt, da für die Spektren keine defektspezifische Lebensdauerkomponente aufgelöst werden konnte.

Nach der Temperung der CIGS-Dünnschicht bei  $400^\circ\text{C}$  an Luft sinkt die mittlere Positronenlebensdauer auf  $\sim 268$  ps. Dies ist im Bereich des Ergebnisses von Niki et al. [Nik98] und liegt oberhalb des theoretischen Wertes für defektfreies  $\text{CuInSe}_2$  mit  $\tau_{\text{bulk}}=250$  ps [Sta98]. Da die Spektren aber leider nicht in Komponenten auflösbar sind, kann nicht entschieden werden, ob der Einfang der Positronen in Doppelleerstellen wie im unbehandelten Zustand (teilweiser Einfang) oder in einen kleineren leerstellenartigen Defekt (z.B. Einfachleerstellen) erfolgt.

Um nähere Informationen über den Ladungszustand der mittels Positronen detektierten Defekte und damit auch näheren Aufschluß über die Defektstruktur der CIGS-Schicht zu erhalten, wurde der  $S$ -Parameter für die CIGS-Schicht im Zustand nach dem Wachsen und für die an Luft getemperte CIGS-Schicht in Abhängigkeit von der Meßtemperatur im Bereich 20-600 K aufgenommen (siehe Abb. 5.5a). Für die unbehandelte Schicht ist  $S$  nur sehr schwach von der Meßtemperatur abhängig. Der geringe Anstieg kann mit der thermischen Ausdehnung des Kristallgitters erklärt werden [Pus90]. Diese Ausdehnung verursacht eine leichte Erniedrigung der Elektronendichte, die



**Abbildung 5.5:** (a)  $S(T)$ -Messung für eine unbehandelte CIGS-Schicht (■) und eine Schicht nach Temperung an Luft bei  $400^\circ\text{C}$  (●) [Bör99b]. Die durchgezogenen Linien entsprechen Anpassungen mit dem Trapping-Modell. (b)  $S(W)$ -Analyse der temperaturabhängigen Messung der Positronenannihilation der unbehandelten und der an Luft getemperten CIGS-Probe. Die  $S$ -Parameter aus Teil (a) der Abb. wurden über den jeweils zugehörigen  $W$ -Parametern aufgetragen. Die sich durch die funktionelle Abhängigkeit der  $(W, S)$ -Paare der getemperten Probe ergebende Linie zeigt auf den markanten Punkt der Annihilation in der unbehandelten Probe. Dies läßt darauf schließen, daß in der an Luft getemperten CIGS-Schicht für hohe Meßtemperaturen der gleiche Defekt für den Positroneneinfang wirksam ist, wie in der unbehandelten Probe.

die Ursache für das Ansteigen von  $S$  ist. Für diese Temperaturunabhängigkeit des Positroneneinfanges gibt es zwei mögliche Erklärungen. Erstens, der detektierte leerstellenartige Defekt ist elektrisch neutral und damit ist sein Positroneneinfang unabhängig von der Temperatur [Pus90]. Zweitens, die Leerstellen sind negativ geladen, aber ihre Konzentration ist so hoch, daß alle Positronen, die in die Schicht eingebracht werden, in diesen Defektyp eingefangen werden. Dann wäre der Positroneneinfang ebenfalls unabhängig von der Temperatur, obwohl der Positroneneinfang in negative Leerstellen mit sinkender Meßtemperatur ansteigt [Pus90].

Im Gegensatz zum unbehandelten Material zeigt der  $S$ -Parameter der an Luft getemperten Schicht eine starke Abhängigkeit von der Meßtemperatur.  $S$  ist nahezu konstant für  $T < 300\text{ K}$  und steigt stark, wenn die Temperatur über diesen Wert hinaus weiter erhöht wird. Dieses Verhalten kann nur erklärt werden, wenn ein zweiter Defekt zusätzlich zu dem leerstellenartigen in der Probe vorhanden ist, der Positronen nur bei tiefen Temperaturen lokalisieren kann und dessen  $S$ -Parameter wesentlich niedriger als der von Leerstellen ist. Solche Defekte sind akzeptorartige Defekte ohne offenes Volumen. Weil diese Defekte kein offenes Volumen haben, sind die Annihilationsparameter identisch zu denen des ungestörten Materials. Deshalb kann der  $S$ -Parameter für tiefe Temperaturen ( $T < 200\text{ K}$ ) dem von defektfreiem  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  zugeordnet werden und zur Normierung aller gemessenen  $S$ -Parameter für die CIGS-Schichten (vergleiche Abb. 5.3 und Abb. 5.5) herangezogen werden.

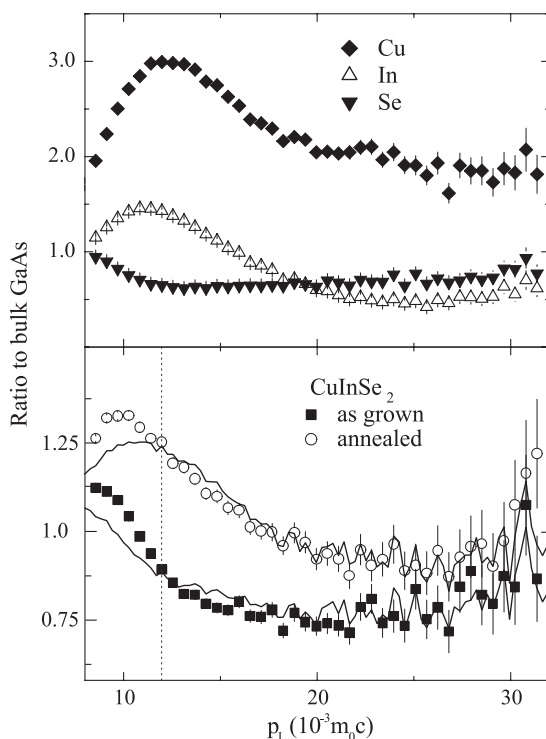
Das starke Ansteigen von  $S$  zu höheren Meßtemperaturen zeigt an, daß nach der Ausheilung immer noch leerstellenartige Defekte vorhanden sind, die Positronen lokalisieren können. In der  $S(W)$ -Analyse in Abb. 5.5b weist die sich durch die funktionelle Abhängigkeit der  $(W, S)$ -Paare der getemperten Probe ergebende Linie auf den markanten Punkt der Annihilation in der unbehandelten Probe. Dies läßt den Schluß zu, daß es sich bei dem in der bei  $400^\circ\text{C}$  an Luft ausgeheilten CIGS-Schicht detektierten, leerstellenartigen Defekt um den gleichen Defekt handelt, wie er in der

unbehandelten Probe für den Positroneneinfang verantwortlich ist.

Das Verhalten des  $S$ -Parameters der an Luft getemperten CIGS-Schicht in Abhängigkeit von der Meßtemperatur ist typisch für den Fall, daß Positronen konkurrierend in neutralen Leerstellen und akzeptorartigen Defekten ohne offenes Volumen (sogenannte flache Positronenfallen) lokalisiert werden. Eine Anpassung des Trapping-Modells unter diesen Bedingungen (durchgezogene Linie in Abb. 5.5a) an die experimentellen Ergebnisse kann das gefundene Verhalten gut beschreiben. Man erhält eine Positronen-Bindungsenergie an die akzeptorartigen Defekte ohne offenes Volumen (Einfang in flache, Rydberg-artige Zustände; siehe Abb. 3.2) von  $(93 \pm 20)$  meV. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert von  $(88 \pm 5)$  meV ist, wie er von Polity et al. [Pol98b] für die Bindung von Positronen an andere akzeptorartige Defekte in elektronenbestrahltem  $\text{CuInSe}_2$ -Volumenmaterial gefunden wurde.

Es stellt sich die Frage nach der Natur der akzeptorartigen Defekte. Da dieser Defekt erst nach der Temperung an Luft zu detektieren ist, sollte er im Zusammenhang mit dem Sauerstoff stehen, dessen Konzentration während der Temperung für die gesamte CIGS-Schicht ansteigt. In einer Arbeit von Su-Huai Wei et al. [Wei99] wird mittels theoretischen Berechnungen gezeigt, daß Sauerstoff auf Selen-Gitterplatz als tiefer Akzeptor wirkt, obwohl Sauerstoff sich zu Selen formell isoelektrisch verhalten sollte. Sauerstoff auf Selen-Gitterplatz ist somit ein perfekter Kandidat für die mit Positronen sondierte akzeptorartige Verunreinigung. Daraus kann geschlossen werden, daß die Veränderung im Kompensationsgrad der  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ -Dünnschichten durch Temperung an Luft nicht nur durch eine Reduktion der Donator-Konzentration ( $V_{\text{Se}}$ ) sondern auch durch eine gleichzeitige Erhöhung der Akzeptor-Dichte ( $O_{\text{Se}}$ ) erklärt werden muß.

Ein offenes Problem ist das der Identifizierung des leerstellenartigen Defektes. Es konnte durch die oben beschriebenen Messungen nicht die Natur der Leerstellen geklärt werden. Deshalb wurden Messungen mit der Methode der Doppler-Koinzidenzspektroskopie durchgeführt (siehe Abschnitt 3.4), um die chemische Umgebung der Leerstellen näher charakterisieren zu können. Die Impulsdichte-Verteilung der Elektronen-Positronen-Paare wurden für die unbehandelte und die an



**Abbildung 5.6:** Normierte Impulsdichte-Verteilung  $f(p_L)$  resultierend aus der Positronenannihilation für unbehandeltes und bei  $400^\circ\text{C}$  an Luft getempertes CIGS (unterer Teil) und für die Einzelemente der Chalkopyrit-Verbindung, d.h. Cu, In und Se (oberer Teil). Alle Daten sind auf das Spektrum von  $\text{GaAs:Zn}$  normiert.

Luft getemperte CIGS-Schicht bei Raumtemperatur aufgenommen (siehe Abb. 5.6) und auf das Spektrum von  $\text{GaAs:Zn}$  normiert, das als Referenz ohne Positroneneinfang in Defekte dient.

Als Referenzen für die chemische Umgebung wurden die Einzelelemente der Chalkopyrit-Verbindung, d.h. Cu, In und Se, ebenfalls mittels Doppler-Koinzidenzspektroskopie vermessen. Diese Referenzen wurden vor der Messung ausgeheilt und es wurde mittels konventioneller Positronenlebensdauerspektroskopie festgestellt, daß kein Einfang von Positronen in Leerstellen erfolgte. Die Doppler-Spektren bei hohen Impulswerten dieser Elemente mit elementtypischen Charakteristika sind im oberen Teil der Abb. 5.6 dargestellt. Unter der Voraussetzung, daß die Impulsverteilung bei hohen Werten nur von der chemischen Umgebung des Annihilationsortes des Positrons abhängt, sollte es möglich sein, Anteile der normierten Impulsverteilung der Elemente in den Spektren der CIGS-Verbindung wiederzufinden [Myl96]. Deshalb wurde eine Anpassung der Art  $f_{\text{CIGS}}(\text{pL}) = I_{\text{Cu}} \times f_{\text{Cu}}(\text{pL}) + I_{\text{In}} \times f_{\text{In}}(\text{pL}) + I_{\text{Se}} \times f_{\text{Se}}(\text{pL})$  an die Spektren der CIGS-Schichten im unbehandelten Falle und nach Temperung an Luft durchgeführt. Dabei stellen  $f_i(\text{pL})$  die normierte Impulsdichte-Verteilung des Materials  $i$  dar und  $I_i$  die Wichtung des jeweiligen Spektrums mit der Bedingung  $\sum I_i = 1$ . Die Anpassung wurde für hohe Impulswerte mit  $\text{pL} \geq 12 \times 10^3 m_0c$  durchgeführt, da nur dort die Näherung der Beteiligung von Rumpf-Elektronen am Annihilationsprozeß erfüllt sein sollte [Ala96]. Wie die durchgezogenen Linien im unteren Teil der Abb. 5.6 zeigen, können die Impulsverteilungen des CIGS gut mit Anteilen der Spektren der Einzelelemente beschrieben werden. Die sich ergebenden Wichtungen sind dabei  $I_{\text{Cu}} = 0.079$ ,  $I_{\text{In}} = 0.086$  und  $I_{\text{Se}} = 0.835$  für die unbehandelte Probe und  $I_{\text{Cu}} = 0.205$ ,  $I_{\text{In}} = 0.132$  und  $I_{\text{Se}} = 0.663$  für die bei  $400^\circ\text{C}$  an Luft ausgeheilte Probe. Man sollte akzeptieren, daß die absoluten Zahlenwerte wohl ohne Bedeutung sind, da sie von der Intensität der Einzelspektren abhängen und diese nicht nur von der chemischen Umgebung bestimmt sind, sondern auch von der Gitterstruktur und den Atomabständen. Relative Änderungen zwischen den einzelnen Proben hingegen sollten interpretierbar sein. In den Ergebnissen der Anpassung wird deutlich, daß der Anteil von Cu und der von In, wenn auch etwas weniger, durch die Temperung an Luft ansteigt und der Anteil von Se absinkt. Folgt man der obigen Schlußfolgerung, so erfolgt die Annihilation in der bei  $400^\circ\text{C}$  an Luft ausgeheilte Probe bei Messung bei Raumtemperatur nahezu vollständig unter Bedingungen, die ungestörtem Material entsprechen. Somit kann gefolgert werden, daß die Annihilation in der unbehandelten Probe in einer Cu-armen chemischen Umgebung stattfindet. Dies wäre bei Annihilation in einem Defekt, der eine Cu-Leerstelle enthält, realisiert. Diese Interpretation wird durch die theoretischen Berechnungen einer niedrigen Bildungsenergie der Cu-Leerstelle von Zhang et al. [Zha98] unterstützt. Betrachtet man gleichzeitig die Erhöhung des Wichtungsfaktors  $I_{\text{In}}$  während der Temperung an Luft und damit die Tatsache der Annihilation in In-ärmerer Umgebung im unbehandelten Zustand des Materials kann im Vergleich mit der bestimmten Positronenlebensdauer von  $\sim 306$  ps das Vorhandensein der Doppelleerstelle  $V_{\text{Cu}}V_{\text{In}}$  in den untersuchten In-reichen CIGS-Schichten nach dem Wachstum postulieren.

## 5.2 Diskussion

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der Untersuchung native Defekter in  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  mittels Positronenannihilation vorgestellt. Dabei wurde neben konventioneller und gepulster Positronenstrahltechnik auch Doppler-Koinzidenzspektroskopie zur Defektcharakterisierung verwendet. Hierbei gelang es durch eine neuartigen Technik der Zusammensetzung experimentell bestimmter Elementspektren (Cu, In und Se) das Spektrum der Verbindung  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  anzupassen und die chemische Umgebung der Annihilationsorte verschiedener Zustände des Materials genauer be-

schreiben zu können.

Das Material nach dem Wachstum ist durch eine hohe Dichte an leerstellenartigen Defekten zu kennzeichnen. Mit der Doppler-Koinzidenzspektroskopie (siehe Abb. 5.6) konnte gezeigt werden, daß diese Defekte in Relation zu Cu-Leerstellen stehen, da die Annihilation der Positronen in den im Zustand nach dem Wachstum vorhandenen Leerstellen in Cu-armer chemischer Umgebung erfolgt. Die Interpretation des Vorhandenseins von Cu-Leerstellen wird auch durch die theoretischen Berechnungen einer niedrigen Bildungsenergie der Cu-Leerstelle von Zhang et al. [Zha98] gestützt. Aus dem Vergleich der experimentell bestimmte Positronenlebensdauer von ca. 306 ps mit theoretisch berechneten Werten kann geschlossen werden, daß im unbehandelten CIGS-Material Einfang von Positronen in Doppelleerstellen erfolgt. Es kann nur postuliert werden, daß es sich dabei um die Spezies  $V_{Cu}V_{In}$  handelt, da für die Spektren keine defektspezifische Lebensdauerkomponente aufgelöst werden konnte.

Ergebnisse, die mittels PL- und Hall-Effekt-Messungen gewonnen wurden, erlauben den Schluß, daß es sich bei dem untersuchten In-reichen Material um einen hochkompensierten Halbleiter handelt [Dir98a, Dir99, Dir00]. Somit müssen Akzeptoren und Donatoren in vergleichbarer Konzentration im CIGS vorhanden sein. Positiv geladene Defekte wirken auf Positronen repulsiv und es erfolgt kein Positroneneinfang, auch wenn der Defekt leerstellenartig wäre und damit eine erniedrigte Elektronendichte aufweisen würde. Aus diesem Grund können die Donatoren mittels Positronen im unbehandelten CIGS nicht direkt nachgewiesen werden.

Nach Ausheilung der Proben bei 400°C unter Luft wurde mittels temperaturabhängiger Positronenannihilationsmessungen gefunden, daß zusätzlich zu den als energetisch tiefes Positroneneinfangzentrum wirksamen Doppelleerstellen eine energetisch flache Positronenfalle in dem Material vorhanden ist. Solche Defekte sind akzeptorartige Defekte ohne offenes Volumen. Theoretische Berechnungen zu elektrischen und strukturellen Eigenschaften von CIGS [Wei99] stellen mit dem als tiefen Akzeptor gekennzeichneten Defekt  $O_{Se}$  einen idealen Kandidaten für den mittels Positronen detektierten negativ geladenen Defekt ohne offenes Volumen. Da SIMS-Messungen (Abb. 5.2) zeigten [Nik98, Dir00], daß die Sauerstoff-Konzentration während der Temperung bei 400°C an Luft in der gesamten Schicht ansteigt, kann das Modell der Defektreaktion  $V_{Se}+O \rightarrow O_{Se}$ , das eine Erweiterung des Modells von Cahen et al. [Cah89] (Verhalten der Oberfläche) für den gesamten Bereich der CIGS-Schicht darstellt, durch die Ergebnisse der Positronenannihilationsmessungen bestätigt werden. Die gefundene Erniedrigung des Kompensationsgrades der In-reichen CIGS-Schichten nach Temperung an Luft kann somit durch Erhöhung der Akzeptor-Dichte bei gleichzeitiger Abnahme der Donator-Konzentration erklärt werden.

# 6. Defekte nach Implantation von hochenergetischen Ionen in Si

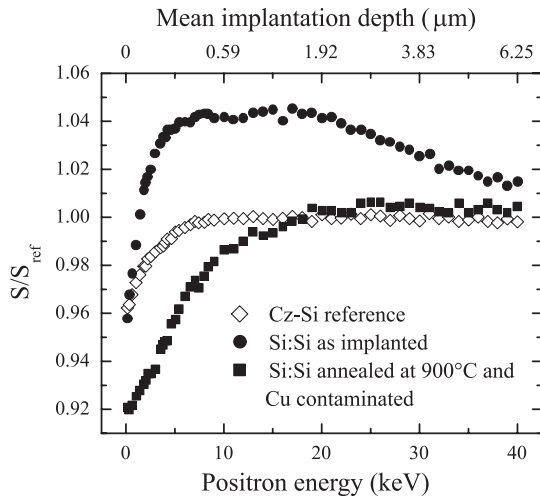
Die Ionenimplantation ist ein Standardprozeß der Si-Halbleitertechnologie zum gezielten Einbringen von Dotier-Atomen und anderen gewollten Verunreinigungen (z.B. Sauerstoff zur Bildung von SiO<sub>2</sub>-Isolierschichten) in Si-Kristalle [Cha97]. Dabei stellt die notwendige Ausheilung der Strahlenschäden ein Problem dar, vor allem da für die moderne Bauelemente-Prozessierung die Bearbeitungstemperatur möglichst gering gehalten werden soll.

Während einer typischen hochenergetischen Ionenimplantation (MeV) werden mehr als 10<sup>3</sup> Si-Atome durch die Kollision eines jeden implantierten Ions von ihrem Platz in dem Kristallgitter gestoßen. In dem sogenannten +1 Modell [Gil91] wird angenommen, daß jedes implantierte Ion am Ende der Ersetzungsstoßfolge einen substitutionellen Gitterplatz einnimmt und demgemäß ein Si-Atom von diesem Platz verdrängt. Somit wird dieses Si-Atom zum Zwischengitterdefekt Si<sub>i</sub>. Für die keV-Ionenimplantation ist es weithin akzeptiert, daß die Strahlenschäden mit Ausnahme des einen Si<sub>i</sub> pro implantiertem Ion vollständig durch Temperaturbehandlung ausheilen, wenn die Temperatur bis auf 800°C erhöht wird. Erhöht man die Temperatur in den Bereich >800°C, kommt es zur Ausbildung ausgedehnter sekundärer Defekte. Dieser Prozeß ist vollständig durch das +1 Atom kontrolliert [Sim97].

Für die keV-Implantation ist die Breite des Implantationsprofils vergleichbar mit der Diffusionsweglänge der Zwischengitteratome und der Leerstellen im initialen Schritt der Ausheilung. Dies ändert sich für die MeV-Implantation, wo sich das Profil der Zwischengitteratome im Vergleich zum Leerstellenprofil zu größeren Tiefen verschiebt und der von den Zwischengitteratomen und Leerstellen während der Diffusion zurücklegbare Weg klein im Verhältnis zu  $R_p$  wird. Ein Überschuß an zwischengitteratomartigen und leerstellenartigen Defekten, die sich in verschiedenen Tiefenbereichen des Materials befinden, sollte nicht vollständig rekombinieren, da diese Rekombination nun zum lokalen Prozeß wird.

Nach hochenergetischer Ionenimplantation und Ausheilung im Bereich von 700-1000°C wurden verbleibende Defekte durch Anlagerung von Metallen gefunden [Kög97, Kon97, Bro98, Kov98, Ven98]. Diese Defekte verteilen sich auf zwei Tiefenbereiche: um die projizierte Reichweite der Ionen  $R_p$  und auch zwischen der Oberfläche und  $R_p$ , ungefähr bei  $R_p/2$ . Diese Defektstrukturen treten für verschiedene Implantationen, Anlagerungsspezies und Ausheilungsbedingungen auf [Kög98]. Es wird angenommen, daß die Defekte im Bereich von  $R_p/2$  Leerstellenagglomerate sind, die ihren Ursprung in einem Leerstellenüberschuß nach der Implantation haben [Bro98, Ven98, Tam91, Hei99]. Dies konnte bisher aber nicht durch experimentelle Ergebnisse eindeutig bestätigt werden. Kögler et al. [Kög99b] interpretieren ihre Doppler-Messungen mittels konventionellem Positronenstrahl nach Ausheilung bei T=900°C mit dem Nichtvorhandensein von leerstellenartigen Defekten und ordnen deshalb den  $R_p/2$ -Effekt der Anlagerung von Metallen kleinen Agglomeraten aus Zwischengitteratomen zu. Dieser Effekt ist von technologischer Bedeutung, da mit Implantation hochenergetischer Ionen gezielt aktive Zentren zur Stabilisierung von





**Abbildung 6.1:**  $S(E)$ -Kurven nach Implantation mit hochenergetischen Ionen in Cz-Si ( $3.5 \text{ MeV}$ ,  $5 \times 10^{15} \text{ Si}^+ \text{ cm}^{-2}$ ). Gezeigt sind die Kurven für eine Probe direkt nach der Implantation ( $\bullet$ ) und eine Probe nach Ausheilung bei  $900^\circ \text{C}$  ( $\blacksquare$ ), die mit Cu kontaminiert wurde. Zum Vergleich wurde unimplantiertes Cz-Si ( $\diamond$ ) gemessen, auf dessen  $S$ -Parameter bei Positronenenergien größer als  $10 \text{ keV}$  alle Werte normiert wurden.

Metallverunreinigungen geschaffen werden können, die als Schutz für integrierte Schaltungen in der Si-Technologie wirken.

In diesem Kapitel der Arbeit wird die Natur der Defekte in der  $R_p/2$ -Region als leerstellenartig gekennzeichnet. Die Auflösung eines Defektprofils bis einschließlich dem  $R_p$ -Bereich gelingt nur mit einer methodischen Verbesserung der Anwendung von Positronenstrahlsystemen. Hierbei wurde der oberflächennahe Bereich der Probe schrittweise abgetragen, um die Annihilationsparameter immer bei kleiner Implantationsenergie der Positronen zu messen. Die bei schmalen Implantationsprofil der Positronen (siehe Abschnitt 3.5.1) bestimmten  $S$ - und  $W$ -Parameter können dann als Funktion des Tiefenabtrages aufgetragen werden.

## 6.1 Verbesserung der Tiefenauflösung der Positronenstrahltechnik

Simulationen einer Implantation von Si-Ionen in ein Si-Target mit einer Energie von  $3.5 \text{ MeV}$  mittels TRIM (siehe Abb. 2.9) zeigen, daß sich durch die Ersetzungsstoßfolgen Leerstellen bis zu einer Tiefe von  $3 \mu\text{m}$  bilden sollten. Dies wird durch andere Simulationen [Hei99] und experimentelle Ergebnisse mittels PAS [Bro98, Kög99b] weithin bestätigt. Diese experimentellen Befunde stimmen mit dem Ergebnis der Untersuchung an hochenergetisch ionenimplantiertem Cz-Si ( $3.5 \text{ MeV}$ ,  $5 \times 10^{15} \text{ Si}^+ \text{ cm}^{-2}$ ) mittels konventioneller Positronenstrahltechnik im Rahmen dieser Arbeit überein (siehe Abb. 6.1, Symbol:  $\bullet$ ). Für den Energiebereich  $5\text{-}20 \text{ keV}$  zeigt sich ein nahezu konstanter  $S$ -Parameter, der um ca.  $4\%$  über dem Vergleichswert ( $S=1.0$ ) für unimplantiertes Si ohne Positroneneinfang (Abb. 6.1, Symbol:  $\diamond$ ) liegt. Das weist das Vorhandensein von leerstellenartigen Defekten bis zu einer Tiefe von ca.  $3 \mu\text{m}$  nach. Für größere Tiefen (höhere Positronenenergien) sinkt der  $S$ -Parameter ab. Dies kann mit zunehmender Annihilation der Positronen im ungestörten Volumen der Probe erklärt werden.

Nach der Ausheilung der Probe für  $30 \text{ s}$  bei  $900^\circ \text{C}$  (RTA-Ausheilung<sup>1</sup>) und nach Cu-Kontamination wird für das Material für keine Positronenenergie eine Erhöhung des  $S$ -Parameters außerhalb der statistischen Unsicherheit über den Referenzwert ( $S/S_{\text{ref}}=1.0$ ) festgestellt (siehe Abb. 6.1, Symbol:  $\blacksquare$ ). Die  $S(E)$ -Kurve dieser Probe unterscheidet sich von der des unimplantierten Referenzmaterials ( $\diamond$ ) nur durch einen tieferen  $S$ -Parameter für die Annihilation an der Oberfläche

<sup>1</sup>engl.: rapid thermal annealing

(kleinste Positronenenergie). Dies ist die Ursache für den Unterschied der beiden Kurven für niedrige Positronenenergien ( $<15$  keV). Kögler et al. [Kög99b] und Brown et al. [Bro98] interpretieren ihre PAS-Ergebnisse, die mit den in dieser Arbeit gefundenen Daten sehr gut übereinstimmen, mit der vollständigen Ausheilung aller leerstellenartigen Defekte nach Temperaturbehandlung bei 900 bzw. 950°C.

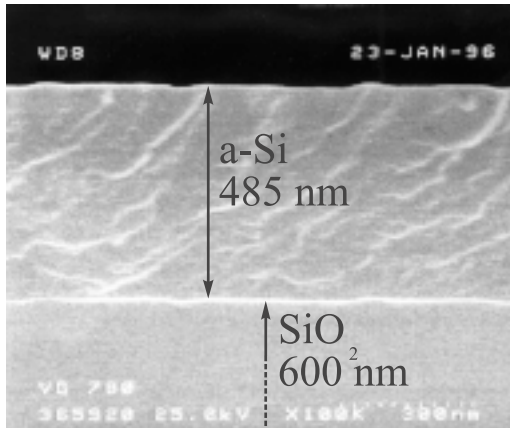
Wie die Ausführungen im Abschnitt 3.5.1 zeigen, könnte eine innere (z.B.  $\geq 2 \mu\text{m}$ ) defektreiche Schicht mit der Methode der Positronenstrahltechnik nicht mehr detektiert werden (siehe Abb. 3.13). Die Ursache liegt in dem stark verbreiterten Implantationsprofil der Positronen für hohe Positronenenergien (siehe Abb. 3.12). Der Interpretation einer vollständigen Ausheilung der leerstellenartigen Defekte in [Bro98, Kög99b] kann nur gefolgt werden, wenn von einem homogenen Ausheilen dieser Defekte im ganzen Tiefenbereich bis ca.  $3 \mu\text{m}$  ausgegangen wird. Diese Voraussetzung ist für hochenergetisch ionenimplantiertes Material aber nicht erfüllt [Tam91, Kon97, Hei99]. Es kann also nicht ausgeschlossen werden, daß sich im Bereich bis  $R_p$  noch leerstellenartige Defekte befinden, die bei Anwendung der konventionellen Technik zur Defektprofilbestimmung mit der Positronenstrahlmethode nicht detektierbar sind.

Deshalb wurde innerhalb dieser Arbeit versucht, die Tiefenauflösung der PAS unter Verwendung langsamer, monoenergetischer Positronen durch schrittweises Abtragen der Oberfläche zu verbessern. Ätzen der Oberfläche ist sehr gut geeignet, um sehr tiefreichende ( $>5 \mu\text{m}$ ) Defektprofile zu charakterisieren [Kau97, Bör98, Bör99a, Sim99]. Es ist aber mittels konventionellem, chemischem Ätzen relativ schwierig, definiert dünne, planare Schichten ( $\sim 0.1 \mu\text{m}$ ) abzutragen, um eventuell vorhandene schmale, defektreiche Schichten ( $\sim 0.5 \mu\text{m}$ ) mit genügend guter Tiefenauflösung detektieren zu können. Coleman und Knights [Col99, Kni98, Kni99] konnten für Si zeigen, daß es mittels elektrochemischer Oxidation und anschließendem Abätzen der geschaffenen Oxidschicht möglich ist, gezielt dünne ( $\sim 35$  nm) Schichten abzutragen. Der Vorgang der Oxidation und anschließendem Ätzen muß sehr häufig wiederholt werden, da die Oxidschicht nicht beliebig dick gewachsen werden kann. Dieses Verfahren ist sehr aufwendig und kann nicht in der Meßanordnung durchgeführt werden. Es wurde auch nicht gezeigt, ob der bekannte Effekt der Eindiffusion von Zwischengitteratomen [Tan81] in das Si-Substrat während der Oxidation des Si nicht dazu führen kann, daß die Zwischengitteratome mit den zu untersuchenden leerstellenartigen Defekten reagieren. Dies würde das zu untersuchende Defektprofil verändern und das experimentelle Ergebnis wäre verfälscht.

Aus den oben genannten Gründen wurde die Verbesserung der Tiefenauflösung der Positronenstrahltechnik durch schrittweisen Abtrag der Oberfläche in dieser Arbeit nicht durch chemisches Ätzen realisiert. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, daß es gelingt, eine solche Verbesserung der Tiefenauflösung durch Abtrag der Oberfläche mittels Ionen-Zerstäubung zu erreichen.

### 6.1.1 Abtrag von Oberflächen durch Ionen-Zerstäubung am Beispiel einer a-Si/SiO<sub>2</sub>/c-Si-Test-Struktur

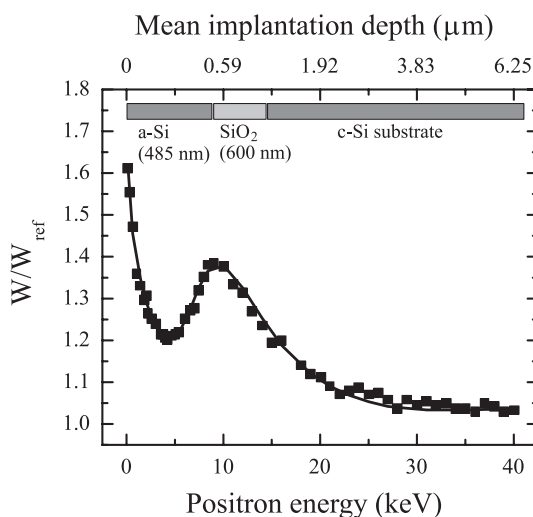
Um nachzuweisen, daß die Methode des schrittweisen Abtragens der Oberfläche mittels Ionenzerstäubung und anschließendem Aufnehmen der  $S(E)$ - bzw.  $W(E)$ -Kurve eine Verbesserung der Tiefenauflösung der Positronenstrahlmethode ermöglicht, wurde eine Test-Probe mit definierter Schichtstruktur unter Anwendung dieser neuen Technik vermessen. Die Probe besteht aus zwei epitaktischen Schichten, die auf einkristallinem Si-Substrat (c-Si) gewachsen wurden. Auf dem Si-Substrat befindet sich eine 600 nm dicke SiO<sub>2</sub>-Schicht und darauf wurde 485 nm Si amorph (a-Si) abgeschieden. Die Schichtdicken wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) an einer Bruchfläche der Probe bestimmt (siehe Abb. 6.2). Das genutzte Probenmaterial wurde in einer früheren Untersuchung zur Bestimmung der Implantationsparameter für Si verwendet [Geb97c].



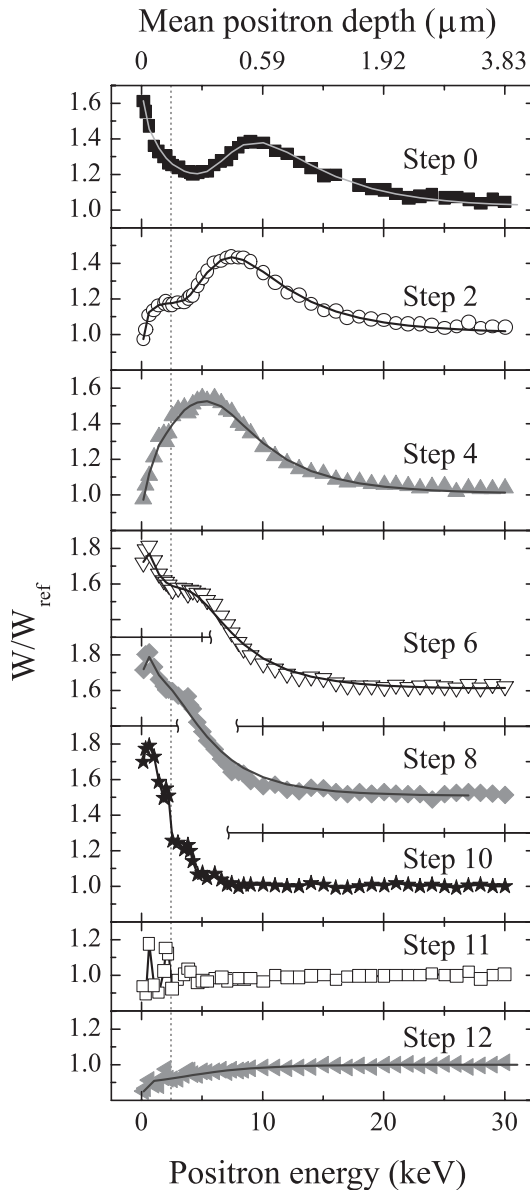
**Abbildung 6.2:**  $a\text{-Si}/\text{SiO}_2/c\text{-Si}$ -Schichtstruktur aufgenommen mittels Rasterelektronenmikroskopie an einer Bruchfläche der Probe [Geb97a]. Die Aufnahme diente zur Bestimmung der Schichtdicke der  $a\text{-Si}$ -Schicht.

Für diese Probe im Zustand nach dem Wachstum wurden Doppler-Spektren in Abhängigkeit von der Positronenenergie am konventionellen Positronenstrahlssystem POSSY aufgenommen. Die sich ergebende  $W(E)$ -Kurve ist in Abb. 6.3 (■) dargestellt. Die durchgezogene Linie entspricht einer Anpassung mittels VEPFIT unter Verwendung der bekannten Schichtabfolge. Diese Abfolge wird durch die Änderungen im  $W$ -Parameter deutlich. Der Energiebereich  $<7.5$  keV kann der amorphen Si-Schicht zugeordnet werden, wobei der hohe Wert von  $W=1.6$  für 0.1 keV der Positronen-Annihilation an der natürlichen Oxid-Schicht der Oberfläche der Probe entspricht. Die  $\text{SiO}_2$ -Schicht wird im  $W$ -Parameter für die Energien 7.5-13 keV wiedergespiegelt. Für höhere Positronenenergien nimmt der Anteil der im  $c\text{-Si}$ -Substrat annihilierenden Positronen zu und der  $W$ -Parameter nähert sich immer mehr dem Wert für eine Referenz-Probe (Cz-Si nach dem Wachstum ohne Positroneneinfang) mit  $W/W_{\text{ref}}=1.0$  an.

Die Oberfläche der  $a\text{-Si}/\text{SiO}_2/c\text{-Si}$ -Probe wurde schrittweise mittels Beschuß durch einen niederenergetischen (2.5 keV) Argon-Ionenstrahl abgetragen. Dieses Verfahren der Ionen-Zerstäubung konnte in-situ am POSSY unter Einstellung eines Ar-Partialdruckes von  $2 \times 10^{-6}$  Torr durchgeführt werden. Der Ionenstrahl traf unter einem Winkel von ca.  $60^\circ$  (Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der Ausbreitungsrichtung des Ionenstrahls) auf die Oberfläche der Probe und der Strahl wurde so dimensioniert, daß die Intensität des Strahls homogen über die Fläche der Probe verteilt war. Der durch die auftreffenden Ionen entstehende Ladungsüberschuß wurde als abfließender Strom gemessen (30-50  $\mu\text{A}$ ). Diese Messung konnte als Kontrolle dafür genutzt



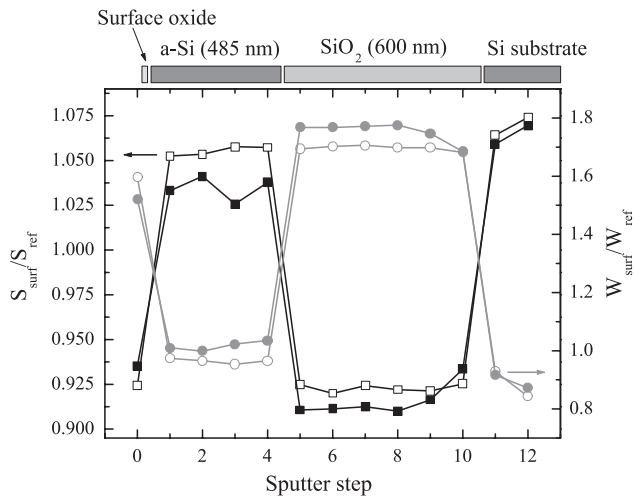
**Abbildung 6.3:**  $W(E)$ -Kurve einer  $a\text{-Si}/\text{SiO}_2/c\text{-Si}$ -Schichtstruktur. Die angegebenen Schichtdicken entstammen einer Bestimmung mittels REM. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung mit VEPFIT unter Vorgabe der bekannten Schichtabfolge. Die Werte sind auf den Referenzwert  $W_{\text{ref}}$  einer Cz-Si Vergleichsprobe normiert.



**Abbildung 6.4:**  $W(E)$ -Kurven nach schrittweisem Abtrag der Oberfläche der  $a$ -Si/SiO<sub>2</sub>/c-Si-Probe von Abb. 6.3 durch Ionen-Zerstäubung. Die durchgezogenen Linien für die Schritte 0-8 und 12 sind Anpassungen mit VEPFIT. Alle Werte sind auf den  $W$ -Parameter von Cz-Si ohne Positroneneinfang normiert.

werden, daß für alle Schritte eine gleiche Intensität des Ionenstrahls die Probe traf. Nach jedem Abtragsschritt, der jeweils 20 min dauerte, wurden die  $S(E)$ - bzw.  $W(E)$ -Kurven aufgenommen. Ausgewählte  $W(E)$ -Kurven dieser Versuchsserie sind in der Abb. 6.4 dargestellt. Nach dem ersten Schritt der Ionen-Zerstäubung ändert sich  $W$  für die Annihilation an der Oberfläche von  $W/W_{\text{ref}} \approx 1.6$  zu  $\approx 0.9$  (kleinste Positronenenergie). Dies kann mit dem Entfernen der natürlichen Oxid-Schicht auf dem  $a$ -Si durch die Ionenbestrahlung erklärt werden. Für die  $W(E)$ -Kurven nach sukzessiver Ionen-Zerstäubung wird deutlich, daß der Wert für defektfreies c-Si ( $W/W_{\text{ref}}=1.0$ ) für immer kleiner werdende Positronenenergien gefunden wird. Dies macht den Abtrag der gesamten epitaktischen Schicht ( $a$ -Si und SiO<sub>2</sub>) im experimentellen Befund deutlich.

Nach dem 5. Sputterschritt (Abb. 6.4,  $\nabla$ ) ändert sich der  $W$ -Parameter für die Annihilation an der Oberfläche (Positronenenergien  $< 2$  keV) erneut. Dies kann dem vollständigen Entfernen der  $a$ -Si-Schicht zugesprochen werden. Dies wird auch in der veränderten Form der  $W(E)$ -Kurve deutlich. Eine wiederum neue prinzipielle Abhängigkeit  $W(E)$  zeigt sich nach dem 11. und 12. Sputterschritt. Nach dem 12. Schritt erfolgt die Annihilation der Positronen ausschließlich in



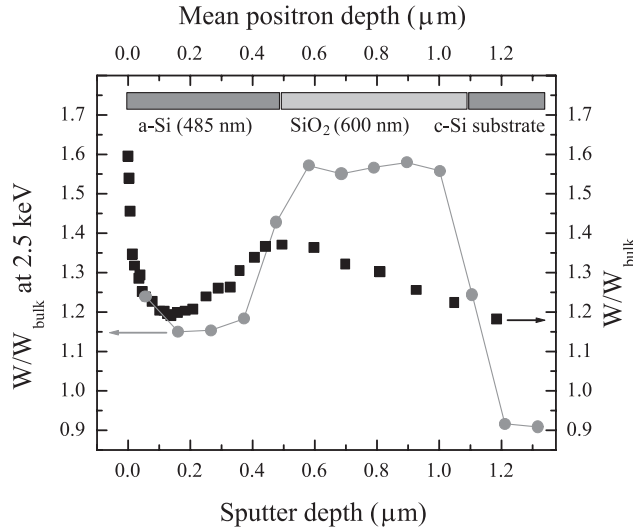
**Abbildung 6.5:** Oberflächen-spezifische Annihilationsparameter  $S$  und  $W$  einer a-Si/SiO<sub>2</sub>/c-Si-Probe als Funktion der durchgeführten Schritte zum Abtrag der Oberfläche. Das Experiment wurde für zwei identisch gewachsene Proben durchgeführt. Die für beide Meßserien deutlich werdende Struktur kann mit den bekannten Dicken (schematische Auftragung an der oberen Achse) der einzelnen Schichten zur Bestimmung der Abtragsrate genutzt werden. Alle Werte sind auf die Annihilationsparameter von Cz-Si ohne Positroneneinfang normiert.

c-Si. Dies scheint für den 11. Schritt noch nicht vollständig erfüllt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß der Abtrag durch den Ar-Ionenstrahl nicht absolut homogen über die Fläche der Probe ist. Da der Strahl des Positronenstrahlsystems POSSY energieabhängig seine Position leicht verändert ( $\sim 1.5$  mm), kann es sein, daß für kleine Positronenenergien Annihilation in noch vorhandenem SiO<sub>2</sub> erfolgen kann. Nimmt man diesen Effekt als Grundlage, sind die sprunghaften Änderungen in den  $W(E)$ -Kurven im Energiebereich  $< 5$  keV nach Abtragsschritten 10 und 11 interpretierbar. Aufgrund dieser Sprünge ist es nicht möglich, diese Kurven mittels VEPFIT konsistent anzupassen. Für die  $S(E)$ -Kurven nach den Schritten 2 - 8 und 12 konnten solche Anpassungen gefunden werden, die in der Abb. 6.4 als durchgezogenen Linien dargestellt.

Die Linienformparameter für Annihilation der Positronen an der Oberfläche stellen sich für die einzelnen Schichten der a-Si/SiO<sub>2</sub>/c-Si-Probe sehr reproduzierbar ein. Trägt man  $W$  bzw.  $S$  der Positronenenergie 0.1 keV über der Anzahl der durchgeführten Abtragsschritte auf, sollte die Schichtstruktur der untersuchten Probe deutlich werden. Diese Darstellung der experimentellen Ergebnisse von zwei Meßserien an identischen Proben (benachbarte Bereiche des gleichen Züchtungsprozesses) ist in der Abb. 6.5 zu sehen. Für die beiden Serien existieren zwar geringe Unterschiede in den Werten für  $S$  bzw.  $W$ , doch die Struktur der a-Si/SiO<sub>2</sub>/c-Si-Probe ist in beiden Fällen sehr gut bestimmbar. Da sich die Änderungen in den Parametern  $S$  und  $W$  als Funktion der Sputterschritte faktisch nicht unterscheiden, kann gezeigt werden, daß der Prozeß des Abtrages der Oberfläche mittels Ionenstrahl sehr gut reproduzierbar ist.

Über den Vergleich des entstandenen  $S$ - bzw.  $W$ -Parameter-Profiles als Funktion der Abtragsschritte mit der bekannten Tiefenstruktur der Probe ist die Abtragsrate mittels Ionen-Zerstäubung unter den oben genannten Bedingungen zu  $(3.5 \pm 0.05)$  nm/min bestimmt worden.

Die Auftragung der Linienformparameter  $S$  und  $W$ , die aus der Annihilation der Positronen an der Oberfläche stammen, über dem Tiefenabtrag mittels Ionen-Zerstäubung ist nur dann zur Profilbestimmung von Strukturen geeignet, wenn sich die Annihilationscharakteristika der Oberfläche sehr stark mit den zu untersuchenden Strukturen ändern. Dies war im Fall der a-Si/SiO<sub>2</sub>/c-Si-Probe durch die verschiedene chemische Natur von Si und SiO<sub>2</sub> gegeben. Sind aber Defektprofile in nur einem Material Gegenstand der Untersuchung, können  $S$  und  $W$  der Oberfläche nicht zur Charakterisierung der Defekte im Volumen der Probe und damit zur Aufklärung des Tiefenprofils dieser Defekte herangezogen werden. Für diese Anwendung der neuen Technik zur Verbesserung der Tiefenauflösung der Positronenstrahlmethode müssen  $S$  und  $W$  des Volumens der Probe betrachtet



**Abbildung 6.6:**  $W$ -Parameter-Tiefenprofile einer  $a$ -Si/SiO<sub>2</sub>/ $c$ -Si-Schichtstruktur. Verglichen werden ein konventionell bestimmtes Profil (■), bei dem eine  $W(E)$ -Kurve (siehe Abb. 6.3) aufgenommen wurde, mit einem Profil, das durch Auftragung des  $W$ -Parameters bei 2.5 keV Positronenenergie nach jedem durchgeführten Abtrag der Oberfläche durch Sputtern bestimmt wurde. Alle Werte sind auf den  $W$ -Parameter von  $c$ -Si ohne Positroneneinfang normiert.

werden. Um das zu bestimmende Defektprofil möglichst gut aufzulösen, sollten die Annihilationsparameter bei kleinen Positronenenergien genutzt werden. Es ist dabei darauf zu achten, daß der Anteil der bei dieser Energie zur Oberfläche rückdiffundierter Positronen vernachlässigbar ist, damit die registrierten  $S$ - und  $W$ -Werte nur eine Funktion der Defekte des Materialvolumens und der darin enthaltenen Defekte und nicht der Oberfläche sind. Für das Beispiel der  $a$ -Si/SiO<sub>2</sub>/ $c$ -Si-Struktur wurde deshalb der  $W$ -Parameter für die  $W(E)$ -Kurve nach jedem Abtragschritt bei 2.5 keV (gestrichelte Linie in Abb. 6.4) bestimmt. Diese Werte wurden über dem Abtrag durch die Ionen-Zerstäubung aufgetragen (siehe Abb. 6.6). Der erste Wert des mit der neuen Technik gewonnenen  $W$ -Profils (● in Abb. 6.6) muß natürlich identisch mit dem Wert der auf die Implantations-tiefe der Positronen umgerechneten  $W(E)$ -Kurve (■ in Abb. 6.6, vergleiche mit Abb. 6.3) sein. Für größere Tiefen unterscheiden sich beide Profile aber sehr wesentlich. Die Strukturierung der epitaktisch gewachsenen Schichtprobe spiegelt sich im konventionell bestimmten  $W$ -Parameter-Profil durch das sich mit größer werdender Energie verbreiternde Implantationsprofil der Positronen vor allem für größere Tiefen ( $>0.5 \mu\text{m}$ ) nur eingeschränkt wieder. Bei der neu angewandten Technik bestimmt sich die Auflösung nur durch die Anzahl der durchgeführten Abtrags- bzw. Meßschritte und die Diffusionsweglänge der Positronen im untersuchten Material. Das mit der neuen Technik gewonnene  $W$ -Tiefenprofil zeigt die Struktur der untersuchten Probe direkt, ohne daß eine Anpassung z.B. mittels VEPFIT erfolgen muß. Außerdem erhält man die spezifischen Annihilationsparameter einer jeden Schicht. Im Falle des konventionellen  $W$ -Profils zeigen sich die gemessenen Werte für  $W$  immer als Superposition von Anteilen unterschiedlicher spezifischer Werte von  $W$  der verschiedenen Schichten, da das Implantationsprofil der Positronen so stark verbreitert ist, daß Annihilation in verschiedenen Schichten der Probe erfolgt. Man kann versuchen, die tatsächliche Struktur durch Anpassungen mit VEPFIT an die  $W(E)$ -Kurve zu erhalten. Solch eine Anpassung an die experimentellen Ergebnisse für die untersuchte  $a$ -Si/SiO<sub>2</sub>/ $c$ -Si-Probe müßte mindestens 7 Anpaßparameter enthalten. Für die Anpassung dieser Art (durchgezogene Linie in Abb. 6.3) erhält man dann z.B. für die Schichtdicken Werte von  $(419 \pm 847)$  nm für die  $a$ -Si-Schicht (485 nm) und eine Tiefe von  $(983 \pm 1518)$  nm für die Grenzfläche SiO<sub>2</sub>/ $c$ -Si (1085 nm). Für die effektive Positronen-Diffusionsweglänge der SiO<sub>2</sub>-Schicht erhält man einen Wert von  $L_+ = (0.09 \pm 808.94)$  nm. Diese Diffusionsweglänge wird in der Literatur mit einer Größe von  $L_+ \simeq 10$  nm diskutiert [AK94]. Für die bekannte Schichtstruktur wäre eine sinnvolle Einschränkung der Anpaßparameter und damit eine Verringerung der Fehler möglich. Das Beispiel soll aber zeigen, daß es oft sehr schwer ist, vor

allem für unbekannte Strukturen, von den mit VEPFIT erhaltenen Werten auf die realen Werte zu schließen und damit physikalisch sinnvolle Interpretationen zu treffen.

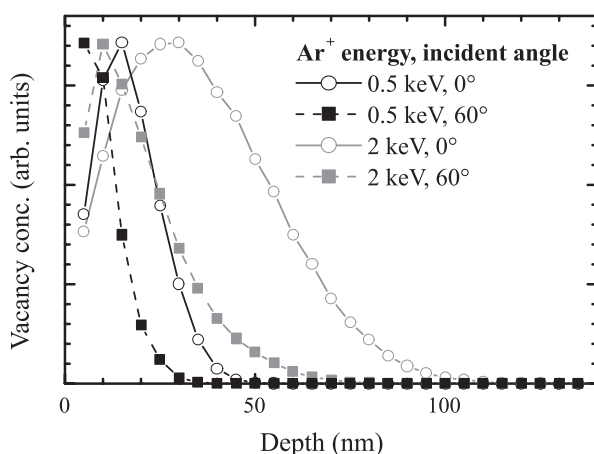
### 6.1.2 Strahlenschäden durch Ionen-Zerstäubung

Im Abschnitt 2.3.2 wurden die grundlegenden Wechselwirkungsmechanismen von schweren geladenen Teilchen (z.B. Ionen) mit dem Festkörper erörtert. In Folge dieser Wechselwirkungsprozesse kommt es zur Erzeugung von Strahlenschäden im Targetmaterial. Somit kann es auch zur Ausbildung von Punktdefekten durch den Beschuß mit niederenergetischen Ionen bei der Ionen-Zerstäubung kommen. Das Defektprofil einer Probe, das mittels PAS nach schrittweisem Abtragen der Oberfläche durch Ionen-Zerstäubung bestimmt wurde, könnte durch diese Kristalldefekte verfälscht sein. Es wäre damit nicht mehr repräsentativ für das eigentlich zu untersuchende Defektprofil bzw. den eigentlich zu untersuchenden Effekt.

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, daß die durch den Ionenbeschuß erzeugten Strahlenschäden (unter den für die durchgeführten Untersuchungen gegebenen Bedingungen) die Anihilationsparameter nicht beeinflussen und damit für die Interpretation der experimentellen Ergebnisse vernachlässigt werden können.

Die Tiefenverteilung, der durch die Ionen-Zerstäubung erzeugten Leerstellen, kann mittels TRIM (siehe Abschnitt 2.3.1) simuliert werden. Diese Simulation berücksichtigt nicht den Abtrag der Oberfläche durch den Beschuß mit den niederenergetischen Ionen. Die durch die induzierten Strahlenschäden defektreiche Schicht wird aber in der Realität durch die Ionen-Zerstäubung selbst wieder abgetragen. Aus diesem Grund und weil TRIM sekundäre Defektreaktionen wie spontane Rekombination von nahen Frenkel-Paaren nicht berücksichtigt, kann die Simulation nicht zur Berechnung von Defektdichten nach Sputtern der Oberfläche genutzt werden.

Abb. 6.7 zeigt mittels TRIM berechnete Verteilungen von Leerstellen in Si nach Beschuß mit niederenergetischen Ar-Ionen. Die Simulationen wurden für zwei Energien (0.5 und 2 keV) der Ar-Ionen durchgeführt. Es zeigt sich deutlich, daß die Reichweite der induzierten Leerstellen wesentlich von der Beschleunigungsspannung der Ionen abhängt. Bei höheren Energien der Ar-Ionen sollte die Schädigung somit weiter in das Probeninnere hinein reichen als bei geringeren Energiewerten. Für die Simulation wurde ebenfalls der Auftreffwinkel des Ionenstrahls auf die Probe variiert. Der in Abb. 6.7 angegebene Wert versteht sich dabei als Winkel zwischen der Bewegungsrichtung der Ionen und der Normalen der Probenoberfläche. Findet der Beschuß der Probe mit dem Ionenstrahl unter größeren Winkeln statt, so reduziert dies die Tiefe der Schädigung stark. Für die Simulation bei 2 keV unter einem Auftreffwinkel von  $60^\circ$  ist die Schädigungstiefe auf ca. die Hälfte des



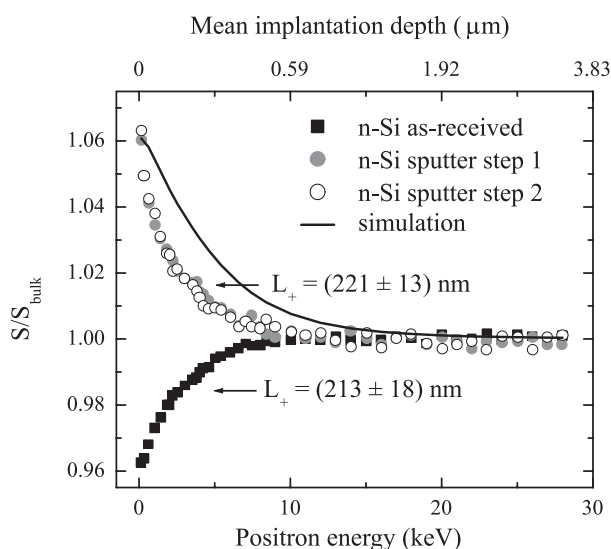
**Abbildung 6.7:** TRIM-Simulation der Tiefenverteilung von Leerstellen in Si, die durch Beschuß mit niederenergetischen Ar-Ionen verschiedener Energie und unter verschiedenen Einstrahlrichtungen des Ionenstrahls erzeugt wurden.

Wertes unter den Bedingungen 2 keV und  $0^\circ$  abgesunken. Die Parameter von 2 keV und  $60^\circ$  entsprechen in etwa den tatsächlichen Werten während der durchgeführten Sputterexperimente (siehe Abschnitt 6.1.1).

Um das mittels TRIM-Simulationen berechnete Profil der Leerstellenverteilung mit tatsächlichen Schädigungen nach Ionen-Zerstäubung vergleichen zu können, wurde die Oberfläche einer hoch P-dotierten Cz-Si-Probe ( $0.001 \Omega\text{cm}$ ) unter identischen Bedingungen wie die a-Si/SiO<sub>2</sub>/c-Si-Test-Struktur abgetragen. Einfachleerstellen in Si, die durch die Ionen-Zerstäubung entstehen könnten, sind bei Raumtemperatur nicht stabil [Wat64]. Es ist deshalb nicht möglich, diese Leerstellen mittels Positronenannihilation nachzuweisen. Aus diesem Grund wurde Phosphor-dotiertes Si verwendet. Die Leerstellen würden durch Bildung von Dotieratom-Leerstellen-Komplexen stabilisiert werden. Von diesen sogenannten E-Zentren ist bekannt, daß sie bei Raumtemperatur stabil sind und damit nachweisbar wären [Wat64, Pol98a].

Messungen mit konventioneller Positronenlebensdauerspektroskopie an dem verwendeten Si:P zeigten, daß das Material frei von Positroneneinfang in Defekte ist. Für die Probe wurde vor dem Abtrag der Oberfläche mittels Ionen-Zerstäubung eine  $S(E)$ -Kurve am konventionellen Positronenstrahlensystem aufgenommen (siehe Abb. 6.8). Diese Kurve zeigt das typische Verhalten für defektfreies Si. Für Positronenenergien größer als 10 keV zeigt sich ein konstanter  $S$ -Parameter, der der Annihilation der Positronen im ungestörten Volumen des Si zugesprochen wird. Auf diesen Wert ( $S_{\text{bulk}}$ ) wurden alle Meßergebnisse normiert. Mit kleiner werdenden Positronenenergien annihiliert ein zunehmender Anteil der Positronen an der Oberfläche der Probe, die mit einer natürlichen Oxid-Schicht bedeckt ist. Dies zeigt sich im experimentellen Ergebnis durch den Abfall des  $S$ -Parameters zu niedrigeren Werten für  $E$ . Dieser Abfall der Kurve ist ein Maß für die Rückdiffusion der Positronen zur Oberfläche (siehe Abschnitt 3.1.1). Durch eine nichtlineare Anpassung mittels VEPFIT kann der Wert der Positronendifusionsweglänge, der eine Funktion der Defektdichte ist (siehe Gln. (3.1.2) und (3.1.3)), bestimmt werden. Der ermittelte Wert von  $L_+ = (213 \pm 18)$  nm liegt dabei in dem in der Literatur anerkannten Bereich für defektfreies Si [Hak93, Gol99].

Nach dem Abtrag der Oberfläche durch Ionen-Zerstäubung ändert sich der  $S$ -Parameter für Annihilation an der Oberfläche. Diese Änderung läßt sich durch den Abtrag der natürlichen Oxid-Schicht verstehen. Für Positronenenergien größer als 10 keV zeigt sich wieder ein konstanter  $S$ -Parameter, der mit dem des Materials vor der Ionen-Zerstäubung übereinstimmt. Ein weiterer



**Abbildung 6.8:**  $S(E)$ -Kurven für Si:P. Gezeigt sind die Ergebnisse der Messungen vor dem Abtrag der Oberfläche durch Ionen-Zerstäubung und nach zwei Abtragungsschritten. Die durchgezogene Linie stellt eine mit VEPFIT berechnete Simulation der  $S(E)$ -Kurve für die aus der TRIM-Simulation erhaltene Leerstellenverteilung nach Beschuß einer Si-Probe mit Argon-Ionen der Energie 2 keV unter einem Winkel von  $60^\circ$  dar (vergleiche mit Abb. 6.7).



Abtragsschritt verändert die Form der Kurve nicht weiter. Die Diffusionsweglänge der Positronen kann für beide  $S(E)$ -Kurven zu  $L_+=(221\pm 13)$  nm bestimmt werden. Damit zeigt sich, daß die Leerstellenkonzentration auch nach der Ionen-Zerstäubung noch unter der Sensitivitätsgrenze der Positronenstrahlmethode liegt (abhängig von der Größe des offenen Volumens: ca.  $5\times 10^{15}$ - $1\times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>; z.B. in [KR99]).

Um diesen experimentellen Befund zu bestätigen, wurde eine  $S(E)$ -Kurve für eine geschädigte oberflächennahe Schicht nach der Ionen-Zerstäubung simuliert (siehe Abb. 6.8). Die Simulation mittels VEPFIT wurde für die Leerstellenverteilung berechnet, die sich als Ergebnis der TRIM-Simulation für den Ar-Beschuß einer Si-Probe mit einer Energie von 2 keV unter einem Winkel von 60° ergab. Es wurde im Maximum der geschädigten Schicht eine Leerstellendichte von  $5\times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> und ein defektspezifischer  $S$ -Parameter von 1.04 angenommen. Wäre ein Leerstellenprofil der beschriebenen Art in den gesputterten Proben vorhanden, würde die Simulation die experimentellen Kurven für das Si nach dem Sputtern gut beschreiben. Die so simulierte  $S(E)$ -Kurve unterscheidet sich von den beiden Kurven nach Abtrag der Oberfläche durch Ionen-Zerstäubung wesentlich. Es bestätigt sich somit die obige Aussage, daß TRIM die Reichweite der Strahlenschäden in das Probeninnere überschätzt. Im Gegenschluß kann aber auch gesagt werden, daß die tatsächliche Schädigung durch die Ionen-Zerstäubung unter den beschriebenen Bedingungen weit geringer als 50 nm (siehe Abb. 6.7) in die Tiefe der Si-Proben hinein reicht und damit keinen Einfluß auf die Defektuntersuchung hat.

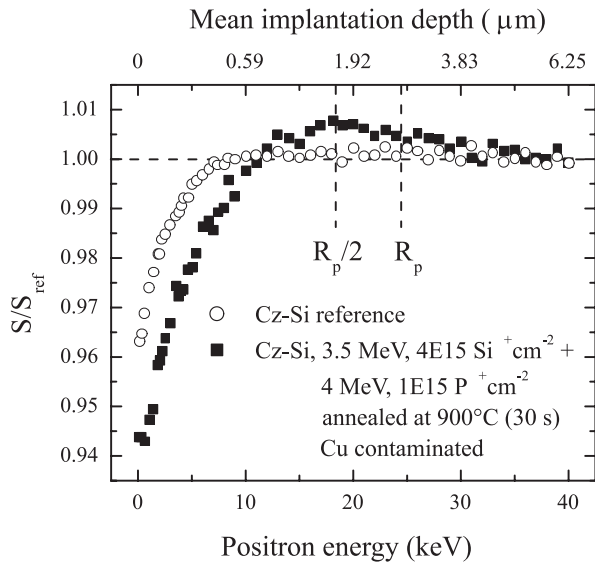
Im letzten Abschnitt der Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Tiefenauflösung der Positronenstrahltechnik dadurch verbessert werden konnte, indem die Oberfläche der zu untersuchenden Probe schrittweise durch Ionen-Zerstäubung abgetragen wurde und nach jedem Schritt bei einer Positronenenergie die Annihilationsparameter bestimmt werden, bei der die Breite des Implantationsprofils der Positronen noch in der Größenordnung der Diffusionsweglänge der Positronen lag. Die durch dieses Experiment gewonnenen Annihilationsparameter sind direkte Funktion der Tiefe. Für die Konvertierung der konventionellen  $S(E)$ - bzw.  $W(E)$ -Kurven in Tiefenprofile von  $S$  bzw.  $W$ , ist die genaue Kenntnis des Positronen-Implantationsprofils notwendig. Dieses ist zwar für Si experimentell bestimmt worden [Geb97a], doch für viele andere Materialien nur unzureichend genau durch Monte-Carlo-Simulationen beschrieben. Im folgenden Abschnitt der Arbeit soll die Anwendung der neu entwickelten Technik der Positronenstrahlmethode zur Defektprofilbestimmung in Si nach Implantation hochenergetischer Ionen vorgestellt werden.

## 6.2 Defektverteilung nach Ausheilung von ionenimplantiertem Si

### 6.2.1 Ko-Implantation von Si und P in Si

Wie im Abschnitt 6.1 dargelegt, war es bis dato nicht möglich, mit der Positronenstrahlmethode leerstellenartige Defekte im Bereich zwischen der projizierten Reichweite der Ionen und der Oberfläche in mit hochenergetischen Ionen implantiertem Silizium nach RTA-Ausheilung bei 900°C (30s) zu detektieren [Bro98, Kög99b].

Um eventuell vorhandene defektreiche Schichten im Bereich bis zu ca. 6 µm in vergleichbarem Material charakterisieren zu können, wurde auf eine ionenimplantierte Si-Probe die Technik des schrittweisen Abtragens der Oberfläche durch Ionen-Zerstäubung angewandt. Das Cz-Si-Substrat wurde mit 3.5 MeV  $4\times 10^{15}$  Si<sup>+</sup>cm<sup>-2</sup> und 4 MeV  $1\times 10^{15}$  P<sup>+</sup>cm<sup>-2</sup> implantiert. Danach wurde die Probe in einer RTA-Anlage bei 900°C für 30 s ausgeheilt. Um den Effekt des Stabilisierens



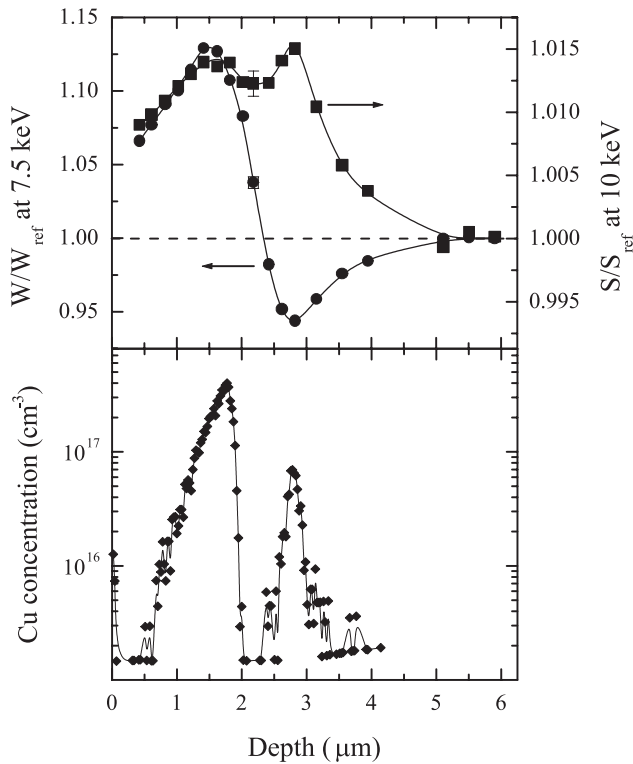
**Abbildung 6.9:**  $S$ -Parameter als Funktion der Positronenenergie für mit hochenergetischen Ionen implantiertes Cz-Si ( $3.5 \text{ MeV}$ ,  $4 \times 10^{15} \text{ Si}^+ \text{ cm}^{-2}$  +  $4 \text{ MeV}$ ,  $1 \times 10^{15} \text{ P}^+ \text{ cm}^{-2}$ ). Gezeigt ist die Kurve für die Probe nach RTA-Ausheilung bei  $900^\circ \text{C}$  (■). Das Material wurde mit Cu kontaminiert. Zum Vergleich wurde unimplantiertes Cz-Si (○) gemessen, auf dessen Volumenwert des  $S$ -Parameters alle Werte normiert wurden. Die Tiefen für die projizierte Reichweite der Ionen  $R_p$  und den zu erwartenden Gettereffekt in der sogenannten  $R_p/2$ -Region sind schematisch eingezeichnet.

von Verunreinigungen experimentell untersuchen zu können, wurde in die Rückseite der Probe Cu implantiert ( $20 \text{ keV}$ ,  $1 \times 10^{13} \text{ Cu}^+ \text{ cm}^{-2}$ ). Eine angeschlossene Temperung des Si für 3 min bei  $700^\circ \text{C}$  unter Ar-Schutzgas gewährleistet die Diffusion des Cu zu den Zentren, die das Metall binden können. Die gesamte Präparation der Probe wurde unter Leitung des Kooperationspartners Dr. Kögler (FZ Rossendorf) durchgeführt.

Für die so präparierte Probe wurde der  $S$ -Parameter als Funktion der Positronenenergie aufgenommen (siehe Abb. 6.9). Zum Vergleich wurde Cz-Si ohne Positroneneinfang in Defekte (Test-Messung mit konventioneller Positronenlebensdauer) als Referenz gemessen. Auf den  $S$ -Parameter dieser Probe bei Positronenenergien größer als  $10 \text{ keV}$  sind alle Meßergebnisse normiert. Für beide Kurven zeigt sich bei Positronenenergien kleiner als  $10 \text{ keV}$  verstärkter Einfang und Annihilation an der Oberfläche durch Rückdiffusion von Positronen aus tieferen Regionen der Probe. Im Bereich zwischen  $10$  und  $30 \text{ keV}$  ist eine leichte Erhöhung des  $S$ -Parameters der implantierten Probe gegenüber dem der Referenz zu verzeichnen. Dies kann als Indiz für das Vorhandensein von Defekten mit offenem Volumen gewertet werden. Eine Defektprofilbestimmung oder -charakterisierung ist für diese unstrukturierte Kurve allerdings nicht möglich. Dieser experimentelle Befund paßt sich sehr gut in die bekannten Ergebnisse ein, die mittels konventionell angewandter Positronenstrahlmethode nach vergleichbarer Ionenimplantation gewonnen wurden [Nie93, Gol95, Bro98, Kög99b].

Um mögliche Defekte in tieferen Regionen der implantierten Probe in einem Profil auflösen zu können, wurde die Oberfläche der Probe schrittweise mittels Ionen-Zerstäubung abgetragen. Es wurden dabei identische Bedingungen wie in Abschnitt 6.1.1 beschrieben eingestellt. Nach jedem Abtragsschritt wurde eine Energieabhängigkeit der Annihilationsparameter ( $S(E)$ -Kurve) aufgenommen. Für ein Tiefenprofil beider Parameter müssen die Werte für jede Kurve bei einer geeigneten (siehe Abschnitt 6.1.1) Positronenenergie bestimmt werden. Die so gewonnen Tiefenprofile von  $S$  und  $W$  sind in oberen Teil der Abb. 6.10 dargestellt.

Im Gegensatz zu der unstrukturierten  $S(E)$ -Kurve der Messung nach Präparation der Probe (siehe Abb. 6.9) zeigen sich für die neue Technik der Positronenstrahlmethode mit verbesserter Tiefenauflösung strukturierte Profile für  $S$  und  $W$  als direkte Funktion der Tiefe. Bis zu einer Tiefe von  $4\text{--}5 \mu\text{m}$  wird ein  $S$ -Parameter gefunden, der größer als der für die Referenz-Probe ohne Positroneneinfang ist. Dies zeigt eindeutig das Vorhandensein von Defekten mit offenem Volumen an. Für das Profil können zwei lokale Maxima des  $S$ -Parameters bei ca.  $1.5 \mu\text{m}$  und bei ca.  $2.8 \mu\text{m}$

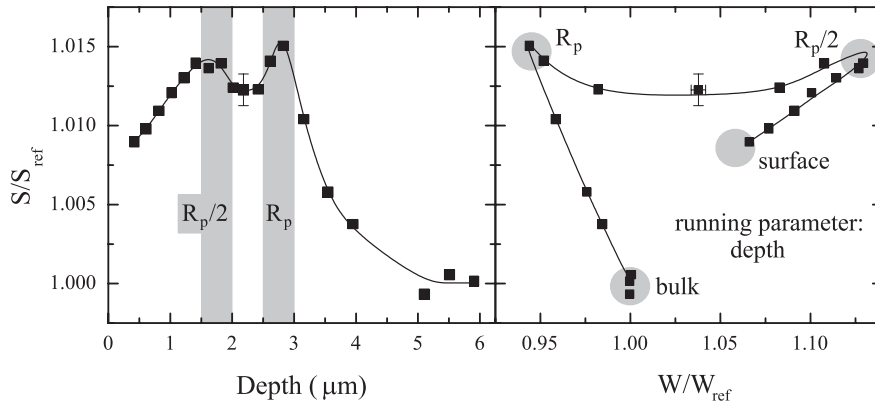


**Abbildung 6.10:** *S- und W-Tiefenprofile und Cu-Verteilung für ausgeheiltes, hochenergetisch ionenimplantiertes Cz-Si nach Cu-Kontamination. Im oberen Teil der Abbildung sind die mittels schrittweisem Abtrag der Oberfläche durch Ionen-Zerstäubung und anschließender Doppler-Spektroskopie gewonnenen S- und W-Parameter als Funktion des Sputterabtrages aufgetragen. Alle Meßwerte sind auf die Annihilationsparameter für defektfreies Cz-Si normiert. Die durchgezogenen Linien dienen der Verdeutlichung des Sachverhaltes. Der untere Teil der Abb. zeigt die Konzentration des bewußt als Verunreinigung eingebrachten Cu, die mit SIMS bestimmt wurde. Das Maximum der Cu-Dichte bei ca. 2.7  $\mu\text{m}$  zeigt die Anlagerung des Cu an den Defekten in der  $R_p$ -Region. Die Anlagerung von Cu an Defekten zwischen dieser  $R_p$ -Region und der Oberfläche der Probe wird als  $R_p/2$ -Effekt bezeichnet.*

unterschieden werden. Für diese beiden markanten Bereiche zeigt der  $W$ -Parameter jeweils ein sehr unterschiedliches Verhalten. Bis zu einer Tiefe von ca. 2  $\mu\text{m}$  liegen die Werte für  $W$  höher als der Referenzwert  $W/W_{\text{ref}} = 1.0$ , wohingegen die Werte im Tiefenbereich zwischen 2 und 5  $\mu\text{m}$  kleiner als  $W/W_{\text{ref}} = 1.0$  sind.

Die Verteilung des Cu, also die Konzentration des Cu als Funktion der Tiefe, die sich als Resultat der Kontamination durch Implantation von Cu in die Rückseite und anschließender Temperung ergab, ist im unteren Teil der Abb. 6.10 zu ersehen. Diese Verteilung wurde vom Kooperationspartner Dr. Danilin (Zentrum für Materialforschung Moskau) mit SIMS bestimmt. Es zeigen sich zwei Bereiche, in denen jeweils ein Maximum in der Cu-Dichte sichtbar ist. Das Maximum der Cu-Konzentration bei ca. 2.8  $\mu\text{m}$  zeigt die Anlagerung des Cu an den Defekten im Bereich der projizierten Reichweite  $R_p$  der implantierten Ionen (siehe Abb. 2.9). Die Anlagerung von Cu an Defekten zwischen dieser  $R_p$ -Region und der Oberfläche der Probe wird als  $R_p/2$ -Effekt bezeichnet. Das Maximum der Cu-Konzentration in diesem  $R_p/2$ -Bereich ist für die untersuchte Probe bei ca. 1.7  $\mu\text{m}$ .

Vergleicht man die Cu-Verteilung mit den Tiefenprofilen von  $S$  und  $W$ , so findet man eine gute Übereinstimmung. Die Maxima des SIMS-Profiles sind in den gleichen Tiefen zu finden wie die Maxima des  $S$ -Parameter-Profiles. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß verstärkt Einfang von Positronen in Defekte in den interessierenden Bereichen  $R_p$  und  $R_p/2$  stattfindet. Im Bereich der projizierten Reichweite der implantierten Ionen wird das bekannte Verhalten der Annihilationsparameter für Einfang der Positronen in intrinsische Defekte mit offenem Volumen mit einem Wert für  $S$  größer als  $S/S_{\text{ref}} = 1.0$  und  $W$  kleiner  $W/W_{\text{ref}} = 1.0$  festgestellt. Zwischen  $R_p$  und der Oberfläche erfolgt in Übereinstimmung mit der oben getroffenen Aussage ebenfalls Einfang in Kristalldefekte mit offenem Volumen ( $S/S_{\text{ref}} > 1.0$ ). Doch ist hier die chemische Umgebung des Annihilationsortes,



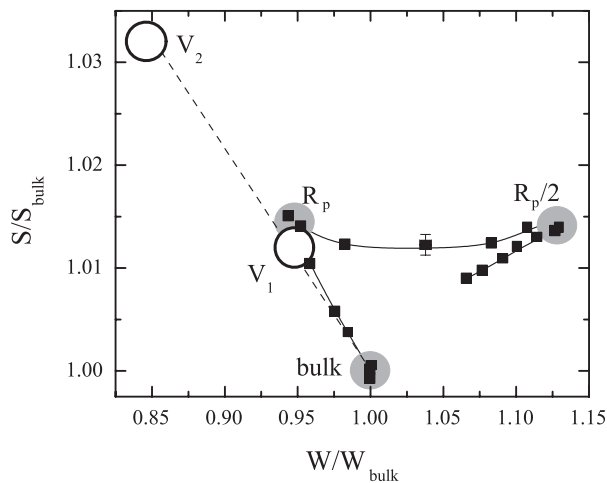
**Abbildung 6.11:** Tiefenprofil des  $S$ -Parameters und  $S(W)$ -Analyse für Cz-Si nach hochenergetischer Ionenimplantation ( $3.5 \text{ MeV}$ ,  $4 \times 10^{15} \text{ Si}^+ \text{ cm}^{-2}$  +  $4 \text{ MeV}$ ,  $1 \times 10^{15} \text{ P}^+ \text{ cm}^{-2}$ ), RTA-Ausheilung bei  $900^\circ \text{ C}$  und Kontamination mit Cu. Im linken Teil der Abbildung ist der  $S$ -Parameter als Funktion des Abtrages der Oberfläche durch Ionen-Zerstäubung dargestellt (vergleiche Abb. 6.10). Im rechten Teil der Abbildung ist der  $S$ -Parameter über den zugehörigen Werten des  $W$ -Parameters aufgetragen. Die  $S(W)$ -Analyse kennzeichnet sowohl die Annihilationsorte Oberfläche und ungestörtes Volumen der Si-Probe und zeigt, daß die Defekte in den Bereichen  $R_p$  und  $R_p/2$  verschieden sind.

also des einfangenden Defektes, aufgrund des Wertes des  $W$ -Parameters ( $W/W_{\text{ref}} > 1.0$ ) als wesentlich verändert gegenüber der von defektfreiem Material aber auch gegenüber der chemischen Umgebung eines intrinsischen Defektes mit offenem Volumen ohne Verunreinigung zu kennzeichnen. Als Defekt mit Verunreinigung kann z.B. ein leerstellenartiger Defekt in Komplex mit einem Fremdatom angesehen werden. Die Art der detektierten Defekte unterscheidet sich also für die beiden Bereiche  $R_p$  und  $R_p/2$ .

Die Interpretation wird durch die  $S(W)$ -Analyse für diese Probe unterstützt (siehe Abb. 6.11). Für diese Darstellung wurden die Werte des  $S$ -Parameters des Tiefenprofils (linke Seite der Abb. 6.11 bzw. oberer Teil der Abb. 6.10) über den jeweils zugehörigen  $W$ -Parametern aufgetragen. Der laufende Parameter dieser Abhängigkeit ist somit die Tiefe. In der  $S$ - $W$ -Ebene sind die Annihilationsorte Oberfläche und ungestörtes Volumen der Si-Probe grafisch hervorgehoben. Außer diesen beiden markanten Punkten kennzeichnen die  $(W, S)$ -Paare zwei weitere Annihilationsorte. Aus dem Vergleich mit dem Tiefenprofil des  $S$ -Parameters wird deutlich, daß es sich um die Bereiche  $R_p$  und  $R_p/2$  handelt. Aus dem Unterschied der bestimmten  $(W, S)$ -Paare in der  $S$ - $W$ -Ebene muß der Schluß gezogen werden, daß sich die Defektart in den beiden Tiefenbereichen der Probe wesentlich unterscheidet.

Um eine genauere Aussage zum Defektyp treffen zu können, wurde die experimentell bestimmte funktionelle Abhängigkeit  $S(W)$  mit den theoretisch ermittelten Orten der Annihilationsparameter in der  $S$ - $W$ -Ebene für die Einfachleerstelle und die Doppelleerstelle verglichen. Die Werte für  $S$  und  $W$  für diese beiden intrinsischen Defekte sind Ergebnis der Berechnungen von Hakala et al. [Hak98], die den experimentellen Parametern (Energieauflösung des Detektorsystems, siehe Abb. 3.4; Energie-Fenster für  $S$  und  $W$ , siehe Abb. 3.6) entsprechend Eichler und Krause-Rehberg [Eic99] angepaßt wurden.

Für die  $(W, S)$ -Paare einer Tiefe  $> 2.5 \mu\text{m}$  der untersuchten Probe ergibt sich im Rahmen des Fehlers die gleiche lineare Abhängigkeit, die auch die Gerade zwischen den spezifischen Annihilationsparametern von defektfreiem Si und der Einfachleerstelle bzw. Doppelleerstelle [Hak98, Eic99] in der  $S$ - $W$ -Ebene beschreibt. Dies läßt den Schluß zu, daß die Defekte, die den Positroneneinfang im



**Abbildung 6.12:**  $S(W)$ -Analyse (siehe auch Abb. 6.11) nach hochenergetischer Ionenimplantation in Cz-Si. Gezeigt ist die funktionelle Abhängigkeit für die Probe nach RTA-Ausheilung bei  $900^\circ\text{C}$ . Das Material wurde mit Cu kontaminiert. Die verschiedenen Annihilationsorte sind durch grau unterlegte Flächen gekennzeichnet. Zum Vergleich wurden die theoretisch ermittelten spezifischen  $(W, S)$ -Werte für Annihilation in einer Einfachleerstelle bzw. einer Doppelleerstelle eingezeichnet (offene Kreise) [Hak98, Eic99].

$R_p$ -Bereich bestimmen, vergleichbar zu den intrinsischen Leerstellenagglomeraten  $V_n$  ( $n \geq 1$ ) sind. Da der Anteil der in die Defekte eingefangenen Positronen unbekannt ist, kann nicht entschieden werden, ob das detektierte  $(W, S)$ -Paar die defekttypischen Annihilationsparameter repräsentiert. Es kann somit nicht eindeutig geschlossen werden, ob die mit Positronen gefundenen Defekte vergleichbar zu Einfachleerstellen sind oder als größere Leerstellenagglomerate zu kennzeichnen wären.

Im  $R_p$ -Bereich wurden mittels TEM für vergleichbares, hochenergetisch selbstimplantiertes und ausgeheiltes Silizium Ringe aus Zwischengitteratomen<sup>2</sup> gefunden, die in Abhängigkeit von der Implantationsdosis dichte Versetzungsnetzwerke bilden [Bro98, Kög99b, Kög99a, Kög99c, Pee99]. Für Si nach plastischer Deformation ist bekannt, daß Positronen-Einfang in Defekte mit offenem Volumen vergleichbar zu einer Einfachleerstelle stattfindet [KR93, Hüb98]. Die Autoren interpretieren die mittels konventioneller Positronenlebensdauerspektroskopie gefundene Positronen-Lebensdauerkomponente von ca. 300 ps mit Einfang bzw. Annihilation in Versetzungen bzw. in mit den Versetzungen assoziierten Einfachleerstellen. Eine gleichlautende Schlußfolgerung könnte somit auch für die mit Positronen sondierten Defekte in der  $R_p$ -Region gezogen werden, wenn man von gesättigtem Einfang der Positronen in diese Defekte ausgeht. Ist der Einfang der Positronen unvollständig, sind die experimentell bestimmten Annihilationsparameter nicht identisch mit den defektspezifischen Werten der Einfachleerstelle (siehe Abb. 6.12) und man muß von einem größeren offenem Volumen des Defektes, entsprechend einem Agglomerat aus Leerstellen, ausgehen.

Die  $(W, S)$ -Werte-Paare, die der Annihilation in der  $R_p/2$ -Region (ca.  $1.5\text{-}2\ \mu\text{m}$ ) entsprechen, genügen nicht der gleichen linearen Abhängigkeit  $S(W)$  wie die Meßwerte der Tiefe  $2.5\text{-}6\ \mu\text{m}$  ( $R_p$ -Region bis ungestörtes Volumen). Der Wert des  $W$ -Parameters für den  $R_p/2$ -Bereich mit  $W/W_{\text{ref}} > 1.0$  macht sehr deutlich, daß die chemische Umgebung des dort wirksamen Positronen-Einfangszentrums mit offenem Volumen verschieden von der eines intrinsischen leerstellenartigen Defektes ist. Der Unterschied in der chemischen Umgebung kann durch das Vorhandensein einer Verunreinigung verstanden werden, die sich in direkter Nachbarschaft zum detektierten offenen Volumen befindet. Da die Tiefenprofile der Annihilationsparameter und der Konzentration des eingebrachten Cu sehr gut übereinstimmen (siehe Abb. 6.10), kann man folgern, daß es sich bei der Verunreinigung um Cu handelt. Dies bedeutet, daß es mit den Positronen als Sonde gelingt, die Defekte, die Metalle binden können, in der Region zwischen der projizierten Reichweite der Implantationsionen und der Oberfläche zu detektieren.

<sup>2</sup>engl.: interstitial loops

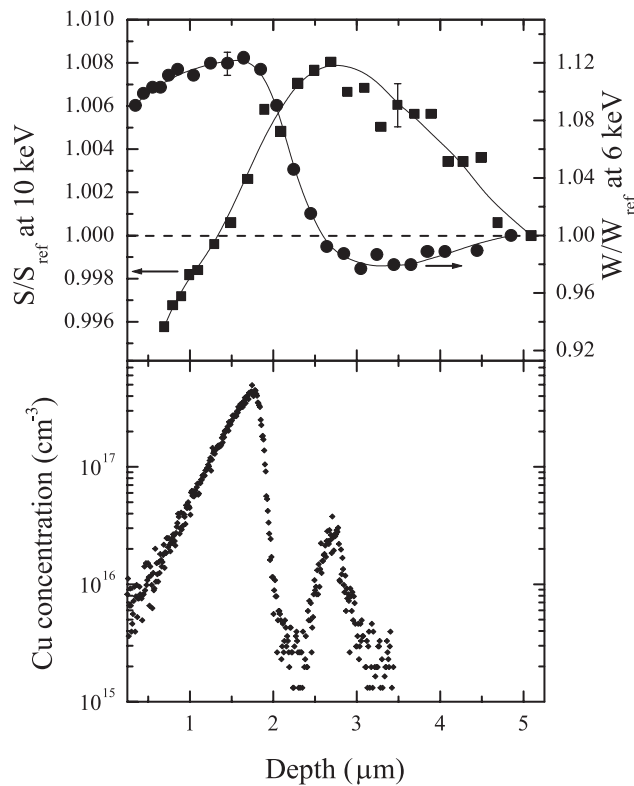
Für diese Defekte in der  $R_p/2$ -Region kann ebenfalls nicht eindeutig entschieden werden, wie hoch der Anteil der in die Defekte eingefangenen Positronen ist. Damit ist keine Aussage darüber möglich, ob der gemessene maximale  $S$ -Parameter in diesem Bereich von ca. 1.014 den defektspezifischen Wert darstellt. Unter der Annahme des gesättigten Positroneneinfangs, dürfte man unter Berücksichtigung des Wertes des  $S$ -Parameters nur von einem offenem Volumen des Defektes ausgehen, das vergleichbar zum offenen Volumen einer Einfachleerstelle ist. Der ansteigende  $S$ -Parameter im Tiefenbereich 0-1.5  $\mu\text{m}$  bei gleicher linearer Abhängigkeit von  $W$  (siehe Abb. 6.11) kann nur durch eine größer werdende Defektdichte erklärt werden. In der Tiefe 2-2.5  $\mu\text{m}$  erfolgt der Einfang von Positronen nicht nur in den beiden Defekttypen im Bereich  $R_p/2$  und  $R_p$  mit unterschiedlichen Anteilen. Ein gewisser Anteil an Positronen annihiliert an einem dritten nicht näher charakterisierbarem Ort. Diese Schlußfolgerung kann aus der nichtlinearen Abhängigkeit des  $S$ -Parameters vom  $W$ -Parameter für den genannten Tiefenbereich gezogen werden. Es muß somit davon ausgegangen werden, daß der Positroneneinfang auch bei 1.5-2 $\mu\text{m}$  nicht vollständig ist. Dies bedeutet, daß der gemessene maximale  $S$ -Parameter nicht defektspezifisch und das offene Volumen des Defektes größer als das einer Einfachleerstelle ist.

## 6.2.2 Implantation von Si in Si

Im Abschnitt 6.2.1 wurde gezeigt, daß leerstellenartige Defekte mittels Positronen sowohl in der Region der projizierten Reichweite der Implantationen  $R_p$  als auch im Bereich zwischen  $R_p$  und der Oberfläche ( $R_p/2$ -Region) detektiert werden können. Die untersuchte Probe war mit Cu kontaminiert worden. Um die Defekte in der  $R_p$ - und der  $R_p/2$ -Region im Zustand vor der Ausheilung und vor der Kontamination mit einem Metall näher charakterisieren zu können, wurde eine weitere Probenserie vom Kooperationspartner Dr. Kögler (FZ Rossendorf) präpariert. Das Cz-Si-Substrat wurde mit 3.5 MeV  $4 \times 10^{15} \text{ Si}^+ \text{ cm}^{-2}$  implantiert. Danach wurde ein Teil der Proben in einer RTA-Anlage bei 900°C für 30 s ausgeheilt. In einen Teil dieses Probenmaterials wurde in die Rückseite der Probe Cu implantiert (20 keV  $1 \times 10^{13} \text{ Cu}^+ \text{ cm}^{-2}$ ). Eine angeschlossene Temperung des Si für 3 min bei 700°C unter Ar-Schutzgas gewährleistete die für die Kontamination der gesamten Dicke der Proben notwendige Diffusion des Cu.

Der  $S$ -Parameter als Funktion der Positronenenergie für das Material im Zustand nach der Implantation und nach RTA-Ausheilung bei 900°C und Cu-Kontamination zeigt die Abb. 6.1 im Abschnitt 6.1. Das Ergebnis der konventionellen Messung am Positronenstrahlsystem für die Cu-verunreinigte Probe zeigt ein vergleichbares Verhalten wie die im Abschnitt 6.2.1 untersuchte Probe nach Si- und P-Ko-Implantation (siehe Abb. 6.9).

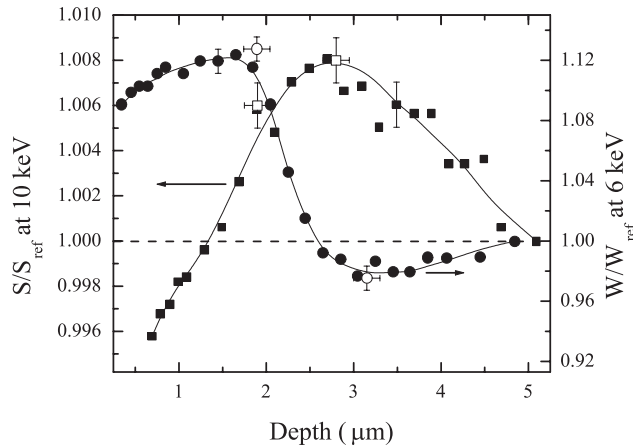
Für eine der Proben nach Implantation, Ausheilung und Cu-Kontamination wurde das  $S$ - bzw.  $W$ -Parameter-Tiefenprofil mit der Methode des schrittweisen Abtrags der Oberfläche durch Ionen-Zerstäubung und jeweils angeschlossener Vermessung der Probe am konventionellen Positronenstrahlsystem bestimmt. Das Ergebnis dieses Experimentes ist im Vergleich zur Verteilung des Cu als Funktion der Tiefe (SIMS-Messung) in Abb. 6.13 dargestellt. Es zeigt sich, daß das  $W$ -Parameter-Profil über den gesamten Tiefenbereich das gleiche Verhalten aufweist wie für die im Abschnitt 6.2.1 beschriebene Probe. Im Bereich der projizierten Reichweite  $R_p$  (2.5-3.5  $\mu\text{m}$ ) hat der  $W$ -Parameter einen Wert der kleiner ist als  $W/W_{\text{ref}}=1.0$ , wohingegen er in der  $R_p/2$ -Region ( $<2.5 \mu\text{m}$ ) oberhalb dieses Wertes liegt. Für den  $S$ -Parameter findet man Übereinstimmung im Verhalten für eine Tiefe von  $>2 \mu\text{m}$ , da hier der Wert des  $S$ -Parameters für beide untersuchten Proben oberhalb des Referenzwertes  $S/S_{\text{ref}}=1.0$  liegt. Ein abweichendes Verhalten muß für den  $S$ -Parameter im  $R_p/2$ -Bereich registriert werden. Für die Probe nach Si- und P-Ko-Implantation (siehe Abb. 6.10) wurde für den gesamten Tiefenbereich  $<2 \mu\text{m}$  ein  $S$ -Parameter bestimmt, der



**Abbildung 6.13:** *S- und W-Tiefenprofile und Cu-Verteilung für ausgeheiltes hochenergetisch Si-implantiertes Cz-Si nach Cu-Kontamination. Im oberen Teil der Abbildung sind die mittels schrittweisem Abtrag der Oberfläche durch Ionen-Zerstäubung und anschließender Doppler-Spektroskopie gewonnenen S- und W-Parameter als Funktion des Sputterabtrages aufgetragen. Alle Meßwerte sind auf die Annihilationsparameter für defektfreies Cz-Si normiert. Die durchgezogenen Linien dienen der Verdeutlichung des Sachverhaltes. Der untere Teil der Abbildung zeigt die Verteilung der bewußt eingebrachten Cu-Verunreinigung als Ergebnis einer SIMS-Messung. Das Maximum der Cu-Dichte bei ca. 2.7 µm zeigt die Anlagerung des Cu an den Defekten in der  $R_p$ -Region und das Maximum bei ca. 1.75 µm die Anlagerung an den Defekten im Bereich bei  $R_p/2$ .*

größer als  $S/S_{\text{ref}}=1.0$  war. Für die Si:Si-Probe bis zu einer Tiefe von ca. 1.5 µm hingegen wird ein Wert für  $S$  gemessen, der kleiner als 1.0 ist. Trotz dieses abweichenden experimentellen Befundes für  $S$  kann aufgrund des  $W$ -Parameter-Profiles davon ausgegangen werden, daß Positroneneinfang in die Defekte im Tiefenbereich  $R_p/2$  stattfindet. Erklären läßt sich das Verhalten von  $S$  mit einem veränderten Verhältnis aus offenem Volumen des detektierten Defektes und Anteil des am Defekt gebundenem Cu. Hat sich dieses Verhältnis zu kleineren offenen Volumina verschoben, kann es sein, daß die Annihilation der Positronen in so stark Cu-angereicherter chemischer Umgebung erfolgt, daß sich die typische Impulsdichteverteilung der Elektronen des Cu nicht nur im Hochimpulsteil (Definitionsbereich des  $W$ -Parameters; siehe Abb. 3.6) sondern auch im Zentralbereich der Annihilationslinie (Definitionsbereich des  $S$ -Parameters) widerspiegelt. Da die Annihilationslinie für Cu im Vergleich zu Si stärker verbreitert ist, ist die  $S$ -Fläche für die Cu-Linie kleiner als für Si und das entspricht bei Normierung auf  $S_{\text{ref}}(\text{Si})$  einem  $S$ -Parameter kleiner als  $S/S_{\text{ref}}=1.0$ .

Im Abschnitt 6.1 konnte gezeigt werden, daß der Abtrag der Oberfläche mittels Ionen-Zerstäubung unter den für diese Arbeit angewandten Bedingungen keine Leerstellen in die Probe einbringt bzw. die eingebrachte Leerstellendichte unterhalb der Sensitivitätsgrenze der Methode der Positronenannihilation liegt. Ein eindeutiger Nachweis dafür, daß weder Leerstellen noch Zwischengitteratome in ausreichend großer Konzentration durch das Ionen-Zerstäuben in das Probeninnere gelangen und das zu untersuchende Defektprofil durch Defektreaktion verändern, ist ein Vergleich der Annihilationsparameter nach Abtrag der Oberfläche mittels Sputtern und nach Abtrag mit einer anderen Methode, z.B. chemisches Ätzen. Deshalb wurde gleiches Probenmaterial so geätzt, daß die Untersuchungen der interessierenden Bereiche um  $R_p/2$  und  $R_p$  jeweils mit konventioneller Positronenstrahltechnik bei niedrigen Positronenenergien und somit mit guter Tiefenauflösung erfolgen konnte. Die Oberfläche der beiden so präparierten Proben wurde mittels einem



**Abbildung 6.14:**  $S$ - und  $W$ -Tiefenprofile für ausgeheiltes hochenergetisch Si-implantiertes Cz-Si, das mit Cu kontaminiert wurde. Die geschlossenen Symbole markieren Meßwerte, die nach schrittweisem Abtragen der Oberfläche durch Ionen-Zerstäubung bestimmt wurden (siehe Abb. 6.13). Zum Vergleich wurden die Annihilationsparameter  $S$  und  $W$  (offene Symbole) für die interessierenden Tiefenbereiche (ca.  $2\ \mu\text{m}$  bzw. ca.  $3\ \mu\text{m}$ ) nach Abtrag der Oberfläche identischer Proben mittels chemischem Ätzen bestimmt.

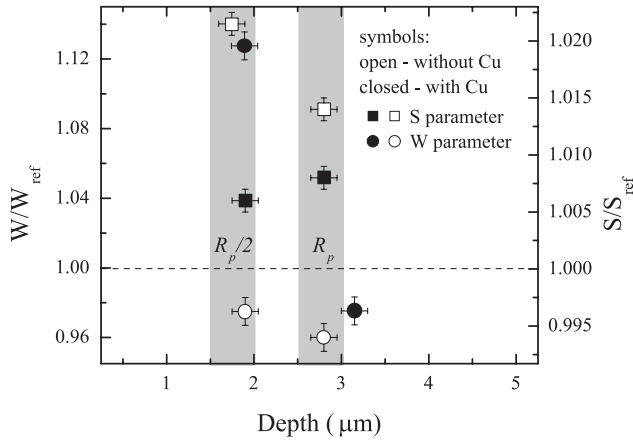
Gemisch aus  $\text{HNO}_3$ , HF, Eisessig und  $\text{AgNO}_3$ , dessen Ätzrate ( $\sim 0.7\ \mu\text{m}/\text{min}$ ) zuvor an Vergleichsmaterial ermittelt wurde, abgetragen. Die Bestimmung des Abtrages erfolgte über Vermessung einer durch Abdecken eines Teiles der Oberfläche mit Schutzlack geschaffenen Ätzstufe mit einem kommerziellen Profilometer Hommel T 200 (Hommelwerke Schwenningen). Nach dem chemischen Ätzen wurden die Annihilationsparameter  $S$  und  $W$  als Funktion der Positronenenergie aufgenommen. Mit dem Wissen über die abgetragenen Schichtdicken und der funktionellen Abhängigkeit der Implantationstiefe der Positronen von der Beschleunigungsspannung (siehe Gl. (3.5.3)) konnte eine geeignete Positronenenergie (ca. 7 keV) gewählt werden, um repräsentative Werte von  $S$  und  $W$  für die Regionen  $R_p/2$  und  $R_p$  zu bestimmen. Somit konnte das Tiefenprofil von  $S$  und  $W$ , das durch schrittweises Abtragen der Oberfläche mittels Ionen-Zerstäubung und jeweils anschließender Bestimmung der Annihilationsparameter gewonnen wurde, für die interessierenden Tiefen von ca.  $2\ \mu\text{m}$  und ca.  $3\ \mu\text{m}$  mit den Werten von  $S$  und  $W$  verglichen werden, die den Messungen nach dem Abtrag durch chemisches Ätzen entstammen. Dieser Vergleich ist in der Abb. 6.14 grafisch verdeutlicht.

Die Unterschiede der Werte von  $S$  und  $W$  nach Abtrag der Probenoberfläche für die beiden verschiedenen Methoden (Ionen-Zerstäubung und chemische Ätzung) liegen innerhalb der statistischen Fehlergrenzen. Es konnte somit eindeutig bestätigt werden, daß die Ionen-Zerstäubung unter den angewandten Bedingungen die zu untersuchenden Defektprofile nicht durch Einbringen von Strahlendefekten verändert.

Im Abschnitt 6.2.1 wurde die Natur der Defekte in ausgeheiltem, hochenergetisch ionenimplantiertem und mit Cu kontaminiertem Si in den beiden Tiefenbereichen  $R_p/2$  und  $R_p$  näher charakterisiert. Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Untersuchung dieser Defekte auch vor dem Einbringen des Metalls vorgestellt werden. Um die interessierenden Tiefenbereiche der Proben nach der Ionenimplantation und RTA-Ausheilung bei  $900^\circ\text{C}$  mit guter Tiefenauflösung also bei niedriger Positronenenergie (schmales Implantationsprofil der Positronen) mit der Positronenstrahltechnik messen zu können, wurde die Oberfläche zweier identischer Proben gezielt mittels chemischer Ätzung abgetragen. Die für  $R_p/2$  und  $R_p$  ermittelten Werte für  $S$  und  $W$  (offene Symbole) sind in der Abb. 6.15 als Funktion der Tiefe gezeigt. Zum Vergleich sind die Annihilationsparameter der Cu-kontaminierten Probe mit eingezeichnet (geschlossene Symbole).

Im Bereich der projizierten Reichweite ergibt sich für die beiden Proben ein Unterschied für den  $S$ -Parameter in der Größe von nur ca. 0.6%. Die Differenz im Wert des  $W$ -Parameters ist ebenfalls sehr klein. Dies läßt auf nur geringe Änderungen im Positronen-Einfang in die Defekte nach der





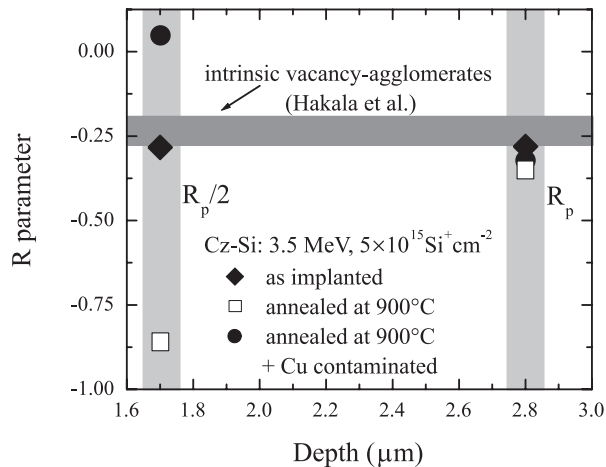
**Abbildung 6.15:** Vergleich des  $S$ - und  $W$ -Parameters nach Abtrag der Oberfläche mittels chemischem Ätzen für ausgeheiltes, hochenergetisch Si-implantiertes Si mit und ohne Cu-Kontamination. Gezeigt sind die Annihilationsparameter für die interessierenden Tiefenbereiche  $R_p/2$  und  $R_p$ .

Kontamination mit Cu in dieser Region schließen.

In der Schicht zwischen  $R_p$  und der Oberfläche ergeben sich hingegen große Unterschiede in den Werten von  $S$  und  $W$  bei Kontamination von Cu in dieser Region im Vergleich zur Probe ohne Cu. Für die Probe ohne Cu ist der  $S$ -Parameter mit  $S/S_{\text{ref}}=1.022$  größer als der theoretisch ermittelte defektspezifische Wert für Positroneneinfang in intrinsische Einfachleerstellen (vergleiche Abb. 6.12) [Hak98, Eic99]. Auch wenn der Anteil der in die Defekte eingefangenen Positronen unbekannt ist, wird deutlich, daß das offene Volumen des detektierten Defektes größer als das einer intrinsischen Einfachleerstelle ist. Nach der Kontamination des Probenmaterials mit Cu sinkt der Wert des  $S$ -Parameters um ca. 1.6%. Dies kann zwei Ursachen haben. Entweder die Konzentration des einfangenden Defektes wurde durch die Eindiffusion von Cu geringer oder das offene Volumen des Defektes wurde kleiner. Aufgrund des Verhaltens des  $W$ -Parameters muß die Interpretation einer Änderung der Defektart bevorzugt werden. Der Wert von  $W$  ändert sich von  $W/W_{\text{ref}} < 1.0$  vor der Cu-Verunreinigung zu einem Wert, der deutlich größer als  $W/W_{\text{ref}}=1.0$  ist. Dies kann nur durch eine Änderung der chemischen Umgebung des Annihilationsortes erklärt werden, nicht aber mit der Konzentrationsabnahme einer vorhandenen Defektart.

Die Schlußfolgerung, daß es beim Einbringen des Cu in das ausgeheilte, hochenergetisch ionenimplantierte Si zu einer Defektreaktion der Positronen einfangenden Defekte im  $R_p/2$ -Bereich kommt, wird durch die Analyse des  $R$ -Parameters unterstützt. Dieser Parameter ist unabhängig vom eingefangenen Anteil der Positronen (damit unabhängig von der Defektkonzentration) und somit defektspezifisch (siehe Gl. (3.3.5)) [Man78]. In der Abb. 6.16 sind die Werte von  $R$  für die beiden Schichten  $R_p/2$  und  $R_p$  für das hochenergetisch ionenimplantierte Si im Zustand nach der Implantation, nach RTA-Ausheilung bei  $900^\circ\text{C}$  und nach Ausheilung und Cu-Kontamination zu sehen. Zum Vergleich wurde der theoretisch berechnete Bereich des  $R$ -Parameters für intrinsische Leerstellenagglomerate nach Hakala et al. [Hak98] mit eingezeichnet. Dieser theoretisch berechnete Wert wurde den experimentellen Bedingungen (Energieauflösung des Detektorsystems, siehe Abb. 3.4; Energie-Fenster für  $S$  und  $W$ , siehe Abb. 3.6) entsprechend Eichler und Krause-Rehberg [Eic99] angepaßt.

In der Tiefe von  $R_p$  ist der  $R$ -Parameter für alle drei Zustände des implantierten Si im Rahmen des Fehlers gleich und im Bereich des theoretisch berechneten Wertes für intrinsische Leerstellenagglomerate. Die Unterschiede in der Größe des  $S$ -Parameters für die Probe nach Implantation und nach Ausheilung bzw. Ausheilung und Cu-Kontamination deutet aber auf eine unterschiedliche Größe des offenen Volumens der detektierten, intrinsischen Defekte oder eine höhere Dichte des gleichen Defektes hin (siehe Abb. 6.1). Der  $R$ -Parameter der ungetemperten Probe für die  $R_p/2$ -Region ist identisch mit dem Wert für  $R$  der Probe in der Region von  $R_p$ . Für Implantation von



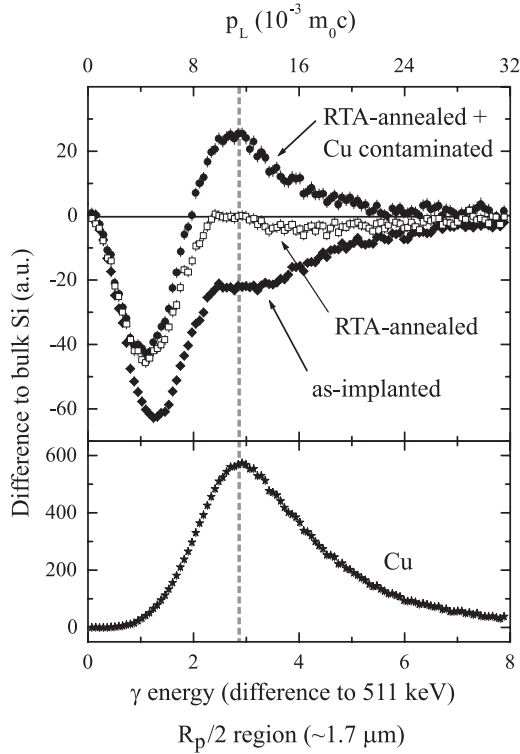
**Abbildung 6.16:**  $R$ -Parameter als Funktion der Tiefe nach Abtrag der Oberfläche mittels chemischem Ätzen für hochenergetisch ionenimplantiertes Si im Zustand nach der Implantation und nach RTA-Ausheilung bei  $900^\circ\text{C}$  mit und ohne Cu-Kontamination. Zum Vergleich wurde der Bereich des  $R$ -Parameters für intrinsische Leerstellenagglomerate (dunkel-graue Fläche) mit eingezeichnet [Hak98, Eic99].

Si in Si ist bekannt, daß sich in Abhängigkeit von der eingebrachten Dosis der Ionen intrinsische Leerstellenagglomerate oder amorphe Bereiche bilden [Sim91, Nie93, Fuj96b, Sve97, Eic97b, Eic98]. Ausgehend von diesem Wissen muß der Schluß gezogen werden, daß in der untersuchten Probe im Zustand nach der Implantation Einfang von Positronen in diese Art von Kristalldefekten erfolgt. Nach RTA-Ausheilung der hochenergetisch ionenimplantierten Probe wird für den  $R_p/2$ -Bereich ein kleinerer  $R$ -Parameter als für den Zustand direkt nach der Implantation und damit auch kleiner als der theoretisch berechnete Wert für intrinsische Leerstellenagglomerate. Ein analoges Verhalten wurde für niederenergetisch selbstimplantiertes Cz-Si nach Ausheilung mit der Bildung von Leerstellenagglomeraten, die im Komplex mit Sauerstoff stabilisiert sind, erklärt [Eic98].

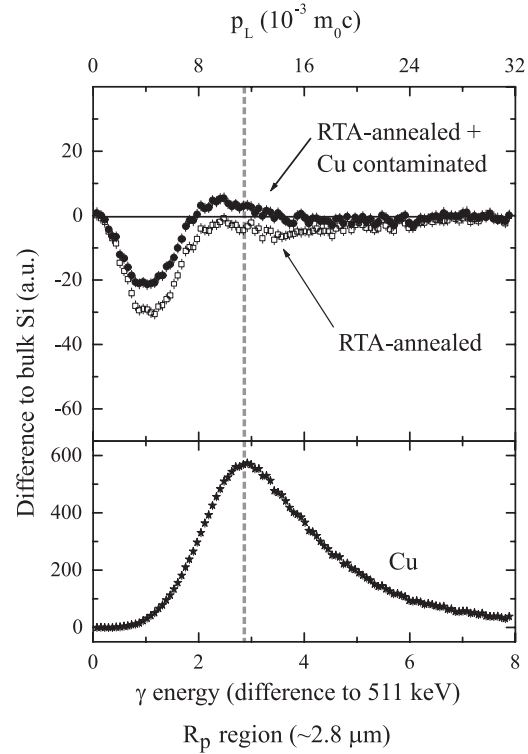
Durch Cu-Verunreinigung ändert sich dieser durch die Positronen als Sonde in der  $R_p/2$ -Region nach RTA-Ausheilung gefundene Defekttyp. Dies wird eindeutig durch die Änderung im  $R$ -Parameter durch das Einbringen des Metalls angezeigt. Es ist nicht wahrscheinlich, daß sich durch das eindiffundierte Cu ein vollständig neuer Defekt im Tiefenbereich  $R_p/2$  gebildet hat, der als neues Einfangzentrum für die Positronen wirkt. Vielmehr ist von einer Defektreaktion des vorhandenen Defektes nach RTA-Ausheilung mit den Cu-Atomen auszugehen.

Lagern sich ein oder mehrere Cu-Atome an den Defekten an, so sollte sich dies in einer Änderung der Impulsdichte-Verteilung des Positron-Elektron-Paares für Annihilation mit den Rumpf-Elektronen der das offene Volumen des einfangenden Defektes umgebenden Nachbaratome im Vergleich zur Probe ohne Cu-Kontamination widerspiegeln. Um das Annihilationsspektrums im Definitionsbereich des  $W$ -Parameters (siehe Abb. 3.6) genauer zu untersuchen, wurden Doppler-Koinzidenzspektren für die Tiefenbereiche  $R_p/2$  (Abb. 6.17) und  $R_p$  (Abb. 6.18) für die hochenergetisch ionenimplantierten Proben im Zustand nach der Implantation, nach RTA-Ausheilung und nach Ausheilung und Cu-Verunreinigung aufgenommen. Zum Vergleich wurde auch das Annihilationsspektrum einer Cu-Einkristallprobe gemessen. Alle Spektren wurden auf gleiche Peakhöhe normiert. Um die strukturellen Unterschiede der Kurven im Hochimpulsteil deutlicher darzustellen, werden die Spektren in den Abbildungen 6.17 und 6.18 als gewichtete Differenz zum Spektrum einer ebenfalls mit Doppler-Koinzidenzspektroskopie untersuchten Fz-Si-Probe ohne Positroneneinfang gezeigt.

Nach der Implantation findet man in dem als Differenz zu Fz-Si dargestellten Spektrum für die  $R_p/2$ -Region eine Struktur mit einem sehr ausgeprägtem Minimum bei  $p_L \approx 5 \times 10^{-3} m_0c$  und einem kleinen, lokalen Maximum bei  $p_L \approx 10 \times 10^{-3} m_0c$ , dem ein schwach ausgeprägtes lokales Minimum folgt. Diese Form des Spektrums ist charakteristisch für Annihilation in Leerstellenag-



**Abbildung 6.17:** Normierte Impulsdichte-Verteilung  $f(p_L)$  resultierend aus der Positronenannihilation in den Defekten in der  $R_p/2$ -Region für hochenergetisch Si-implantiertes Si im Zustand nach der Implantation, nach RTA-Ausheilung und nach RTA-Ausheilung und Cu-Kontamination. Die Spektren wurden auf gleiche Peakhöhe normiert und sind als Differenz zu defektfreiem Fz-Si dargestellt. Zum Vergleich wurde die Impulsdichte-Verteilung einer Cu-Einkristall-Probe aufgenommen.



**Abbildung 6.18:** Normierte Impulsdichte-Verteilung  $f(p_L)$  resultierend aus der Positronenannihilation in den Defekten in der  $R_p$ -Region für hochenergetisch Si-implantiertes Si im Zustand nach RTA-Ausheilung und nach RTA-Ausheilung und Cu-Kontamination. Die Spektren wurden auf gleiche Peakhöhe normiert und sind als Differenz zu defektfreiem Fz-Si dargestellt.

glomeraten [Szp96]. Nach RTA-Ausheilung bleibt die prinzipielle Form des Spektrums erhalten. Dies deutet darauf hin, daß weiterhin Defekte detektiert werden, die die Natur eines intrinsischen Leerstellendefektes aufweisen. Da die Differenz zu dem defektfreiem Fz-Si prinzipiell kleiner geworden ist, kann davon ausgegangen werden, daß sich der in die Defekte eingefangene Anteil der Positronen verringert hat. Bringt man in eine solche getemperte Probe Cu als Verunreinigung ein, ändert sich die Struktur des Spektrums im Bereich um  $p_L = 9 \times 10^{-3} - p_L \approx 15 \times 10^{-3} m_0 c$ . Es ist ein markantes Maximum bei  $p_L \approx 11 \times 10^{-3} m_0 c$  in der Differenzdarstellung zu Fz-Si erkennbar. Genau für diesen Wert der Impulsdichte-Verteilung findet man den materialcharakteristischen Peak für das Element Cu, wie es aus der Referenzmessung für die einkristalline Cu-Probe hervorgeht (siehe unterer Teil Abb. 6.17). Abgesehen von dem durch das Einbringen des Cu entstandenen Maximum bei  $p_L \approx 11 \times 10^{-3} m_0 c$  bleibt die Verteilung der Impulsdichte unverändert (z.B. Minimum bei  $p_L \approx 5 \times 10^{-3} m_0 c$ ) im Vergleich zur ausgeheilten Probe ohne Cu. Damit ist eindeutig gezeigt, daß man mit Positronen als Sonde nachweisen kann, daß die leerstellenartigen Defekte

im  $R_p/2$ -Bereich nach RTA-Ausheilung von ionenimplantiertem Si Metalle (in dem untersuchten Beispiel Cu) durch Bildung von Defektkomplexen binden können.

Für den  $R_p$ -Bereich unterscheiden sich die Impulsdichte-Verteilungen der Proben nach RTA-Ausheilung und zusätzlicher Cu-Verunreinigung nicht in ihrer prinzipiellen Struktur (siehe Abb. 6.18) und für die mit Cu kontaminierte Probe können im Spektrum keine elementspezifischen Anteile des Cu gefunden werden. Somit kann eindeutig geschlossen werden, daß sich das auch in dieser Region gebundene Cu (siehe unterer Teil Abb. 6.13) nicht in direkter Nachbarschaft zu den mit Positronen gefundenen Defekten angelagert und damit die chemische Umgebung des Annihilationsortes nicht verändert hat. Es fand keine Komplexbildung der leerstellenartigen Defekte der  $R_p$ -Region mit dem Cu statt. Die geringer gewordene Differenz des Spektrums zu defektfreiem Si nach dem Einbringen des Cu kann somit nur mit einem kleineren Anteil der in die Defekte eingefangenen Positronen und nicht mit einem kleiner gewordenen offenem Volumen erklärt werden. Nimmt man die oben getroffene Interpretation von Positroneneinfang in mit den Versetzungen korrelierten Einfachleerstellen als Grundlage, kann man das Modell aufstellen, daß Cu-Atome in solchen Defekten mit offenem Volumen gebunden werden und die Dichte dieser Defekte in der  $R_p$ -Region und damit auch der Anteil der in diesen Defekten lokalisierten Positronen abnimmt.

### 6.3 Diskussion

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, die Tiefenauflösung der Positronenstrahlmethode zu verbessern, indem die Oberfläche der zu untersuchenden Probe schrittweise durch Ionen-Zerstäubung abgetragen wird und nach jedem Schritt die Annihilationsparameter bei einer geringen Positronenenergie gemessen werden. Das grundlegende Prinzip, die Annihilationsparameter für kleine Implantationstiefen der Positronen und einer damit verbundenen schmalen Verteilung der Positronen zu messen und dies nach sukzessivem Abtrag der Oberfläche zu wiederholen, ist dabei nicht neu [Fuj93, Col99, Kni98, Kni99]. Doch konnte erstmals demonstriert werden, daß dies in-situ in einem Positronenstrahlssystem geschehen kann und daß die Methode des Abtrages das zu untersuchende Defektprofil nicht beeinflußt oder verändert. Mit dieser Technik wird ein wirksames Werkzeug bereitgestellt, bisher verborgen gebliebene Schichten mit leerstellenartigen Defekten zu detektieren und damit näher charakterisieren zu können. Bei Anwendung der neuen Technik ist es nicht erheblich, welches Signal der Positronenannihilation zur Informationsgewinnung genutzt wird. So kann die Doppler-Spektroskopie an konventionellen Strahlensystemen ebenso wie die Messung der Positronenlebensdauer an gepulsten Systemen angewandt werden.

Der Vorteil der Technik der verbesserten Tiefenauflösung wurde an einem aktuellen, technologisch relevanten Beispiel der Halbleiterphysik gezeigt. Defekte nach Ionenimplantation in Halbleitermaterialien bilden ein klassisches Anwendungsgebiet der Positronenstrahltechnik. Hierbei zeigte sich, daß mit den Positronen als Sonde die durch die Ersetzungsstoßfolgen eingebrachten Nichtgleichgewichtsleerstellendefekte sehr gut charakterisiert und auch quantifiziert werden konnten, z.B. [Hau86, Ued91, Sim92, Nie93, Eic97a, Eic98]. Eine Problemstellung der letzten Jahre konnte allerdings nicht durch die Positronenstrahlmethode gelöst werden. Nach hochenergetischer Ionenimplantation (MeV-Bereich) sagen theoretische Simulationen eine Leerstellenübersättigung im Bereich zwischen der projizierten Reichweite der Implantationsionen  $R_p$  und der Oberfläche voraus [Bro98, Hei99], die nach Ausheilung im Bereich 800-1000°C stabile Leerstellenagglomerate bilden, die Metallverunreinigungen binden können [Tam91, Bro98]. Der experimentelle Nachweis einer solchen leerstellenreichen Schicht nach Ausheilung, die für das unter-

suchte Material in einer Tiefe von ca. 1-2  $\mu\text{m}$  liegen sollte, gelang bisher nicht [Bro98, Kög99b]. Da aber der Effekt der Stabilisierung der Metall-Atome im sogenannten  $R_p/2$ -Bereich bekannt ist [Kög97, Kon97, Bro98, Kov98, Ven98, Kög99b, Kög99c], werden auch Modelle diskutiert, die eine defektreiche Schicht aus Zwischengitteratomdefekten favorisieren [Kög99b, Kög99c, Pee99].

Mit der Technik der verbesserten Tiefenauflösung der Positronenstrahlmethode gelang es in dieser Arbeit die defektreichen Schichten in der  $R_p$ - und der  $R_p/2$ -Region, die mit der Verteilung des Cu nach Kontamination des Metalls sehr gut übereinstimmen, nachzuweisen (siehe Abb. 6.10 und Abb. 6.13). Da die Positronen sensitiv für Defekte mit offenem Volumen und damit reduzierter Elektronendichte sind, muß für beide Bereiche der Schluß gezogen werden, daß diese Art von Defekten in einer Konzentration größer als das untere Sensitivitätslimit der Positronenstrahlmethode (abhängig von der Größe des offenen Volumens: ca.  $5 \times 10^{15} - 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ; z.B. in [KR99]) vorhanden sind.

Im Tiefenbereich von  $R_p$  ist bei der Si-Selbstimplantation durch die zusätzlich eingebrachten Si-Atome von einer Übersättigung an Zwischengitterdefekten auszugehen [Gil91, Lib97, Hei99]. Während der Ausheilung kommt es in Bereichen mit einer solchen Anreicherung von Zwischengitteratomen zur Ausbildung von  $\{311\}$ -Defekten bis hin zu Versetzungsringen, die zu Versetzungsnetzwerken agglomerieren können [Lib99, Pel98, Bou99, Kög99b, Kög99c, Bro98, Ben97, Pee99]. Für Si nach plastischer Deformation ist bekannt, daß Einfang von Positronen in Defekte mit offenem Volumen vergleichbar einer Einfachleerstelle stattfindet [KR93, Hüb98]. Die Autoren interpretieren die mittels konventioneller Positronenlebensdauerspektroskopie gefundene Positronenlebensdauerkomponente von ca. 300 ps mit Einfang bzw. Annihilation in Versetzungen bzw. in mit den Versetzungen assoziierte Einfachleerstellen. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten hochenergetisch ionenimplantierten Si-Proben nach RTA-Ausheilung kann ebenfalls von Einfang der Positronen in diese Art von Defekt im  $R_p$ -Bereich ausgegangen werden. Dieser Schluß wird durch den Vergleich der bestimmten Annihilationsparametern  $S$  und  $W$  mit den theoretisch bestimmten, defektspezifischen Annihilationscharakteristika [Hak98] bekräftigt. Diese Analyse zeigt, daß der Positroneneinfang in einen intrinsischen Defekt erfolgt, der vergleichbar einer isolierten Einfachleerstelle ist. Eine solche Leerstelle ist aber schon unterhalb von Raumtemperatur nicht mehr stabil [Wat64] und ist nur durch die Korrelation mit der Versetzungslinie bis zu hohen Temperaturen ( $\sim 900\text{-}1000^\circ\text{C}$ ) stabilisiert [KR93, Hüb98].

Nach dem Einbringen der Cu-Verunreinigung verringert sich der Anteil der in die detektierten Defekte eingefangenen Positronen. Dies wird durch den kleiner werdenden  $S$ -Parameter (siehe Abb. 6.15) bei gleichbleibender Defektart (siehe Abb. 6.16 und Abb. 6.18) deutlich. Die Doppler-Koinzidenzmessungen (Abb. 6.18) zeigen dabei eindeutig, daß sich kein Cu an diese intrinsischen leerstellenartigen Defekte anlagert. Vielmehr ist davon auszugehen, daß der kleiner werdende Anteil des Positroneneinfangs direktes Resultat der Einlagerung eines Cu-Atoms in einen solchen Defekt mit offenem Volumen und damit der Reduktion der Dichte der intrinsischen Defekte mit offenem Volumen, also der wirksamen Positronenfallen ist.

Im Zustand nach der Implantation finden sich für die untersuchten Proben im gesamten Tiefenbereich bis ca. 5  $\mu\text{m}$  intrinsische leerstellenartige Defekte (Abb. 6.1 bzw. Abb. 6.16). Dies steht im Einklang mit den nach Si-Implantation in Si für verschiedene Energie- und Dosis-Bereiche gefundenen Leerstellenagglomeraten bzw. bei höheren Dosen amorphen Gebieten [Sim91, Nie93, Fuj96b, Sve97, Bro98, Eic97b, Eic98, Kög99b]. Während der RTA-Ausheilung kommt es zu Defektreaktionen. Als Ergebnis dieser Reaktionen werden mit der Positronenstrahltechnik nach Abtrag der Oberfläche mittels Ätzen zwischen der projizierten Reichweite der Ionen  $R_p$  und der Oberfläche Defekte mit offenem Volumen gefunden, die verschieden von intrinsi-

schen leerstellenartigen Defekten (siehe Abb. 6.16) und damit auch verschieden von den im  $R_p$ -Bereich nach Ausheilung gefundenen, mit Versetzungen korrelierten Leerstellen sind. Über das offene Volumen kann aufgrund des experimentell bestimmten  $S$ -Parameter-Wertes nur gesagt werden, daß es größer als das einer Einfachleerstelle ist (siehe Abb. 6.15). Eine genauere Aussage ist nicht möglich, da der Anteil der eingefangenen Positronen in den Defekt und damit die defektspezifischen Annihilationsparameter nicht bekannt sind. Weil keine Quantifizierung des Positroneneinfangs möglich ist, kann auch die Dichte der detektierten Defekte nicht bestimmt werden.

Die Doppler-Koinzidenzmessungen (Abb. 6.17) zeigen sehr deutlich, daß die für die nach RTA-Ausheilung gefundenen Defekte gemessenen Annihilationsspektren vergleichbar zu Spektren für Leerstellenagglomerate in Si [Szp96] sind. Da der  $R$ -Parameter vom theoretischen Wert für intrinsische Agglomerate abweicht, muß davon ausgegangen werden, daß die gefundenen leerstellenartigen Defekte im Komplex mit einer Verunreinigung vorliegen. Eichler [Eic98] diskutiert einen identischen, experimentellen Befund während der Ausheilung von niederenergetisch Si-implantiertem Cz-Si mit der Bildung von Leerstellenagglomeraten in Komplex mit Sauerstoff. Die Möglichkeit, daß Sauerstoff solche Art von Defekten stabilisieren kann, ist in der Literatur als Modell akzeptiert [Fuj96a, Fuj95, Ewe95, Shi94, Wil99, Xu99b]. In den in Koinzidenz aufgenommenen Annihilationsspektren (Abb. 6.17) sind die für Sauerstoff charakteristischen Anteile im Hochimpulssteil [Szp96] nicht eindeutig zu identifizieren. Ein eindeutiger Schluß, ob Sauerstoff in Komplex mit den leerstellenartigen Defekten vorliegt, könnte nur aus einem durchzuführenden Vergleich der vorliegenden Ergebnisse mit identischen Untersuchungen an Si mit zu vernachlässigender Sauerstoffkonzentration (z.B. FZ-Si) gezogen werden.

Die gefundenen leerstellenartigen Defekte sind bis zu einer Ausheiltemperatur von  $900^\circ\text{C}$  existent, was auf eine Stabilisierung durch einen beteiligten Defektpartner (z.B. Verunreinigung) hinweist. Geht man von der theoretisch berechneten [Hei99] und durch verschiedene experimentelle Befunde [Bro98, Kög99b, Lib97, Ben97] bestätigten lokalen Leerstellenübersättigung nach Ionenimplantation aus, kann man vermuten, daß es sich bei den Defekten nach der RTA-Ausheilung mit offenem Volumen in der  $R_p/2$ -Region um Leerstellenagglomerate handelt. Diese Interpretation wird durch Simulationen von Leerstellen- und Zwischengitteratom-Defektverteilungen nach Implantation, teilweiser Rekombination der Frenkel-Paare und Ausheilung unterstützt [Hei99]. Diese Verteilungen stimmen sehr gut mit der experimentell bestimmten Verteilung von Cu-Verunreinigungen nach Si-Implantation in Si, RTA-Ausheilung und Cu-Kontamination überein. Untersuchungen mittels Positronenannihilation nach hochenergetischer Si-Implantation in Si zeigen die Existenz von größeren Leerstellenagglomeraten nach Ausheilung bei  $800^\circ\text{C}$  (20 min) [Xu99b, Xu99a]. Die gefundene Positronenlebensdauer von  $(398 \pm 4)$  ps interpretieren die Autoren mit dem Vorhandensein eines Agglomerates aus sechs Leerstellen, das theoretischen Berechnungen [Has97] folgend sehr stabil ist. Geht man von Leerstellenagglomeraten im  $R_p/2$ -Bereich durch Leerstellenübersättigung nach der Implantation aus, so sollte das zusätzliche Einbringen von Zwischengitteratomen in diese Region zu einer verstärkten Rekombination von Leerstellen und Zwischengitteratomen führen. Nach zusätzlicher Implantation von Si in Si ( $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) in die  $R_p/2$ -Region konnten Kögler et al. [Kög00] den Effekt der Stabilisierung des Cu bei  $R_p/2$  vollständig unterdrücken. Die Autoren favorisieren trotz dieses Ergebnisses eine zwischengitteratomartige Natur der Defekte bei  $R_p/2$ , die Metalle binden können. Diese Interpretation wird auf den Nachweis von Ringen aus Zwischengitteratomen im Tiefenbereich zwischen  $R_p$  und der Oberfläche mittels TEM nach Abdünnen der Proben mittels Ionen-Zerstäubung unter bestimmten Parametern gestützt [Pee99, Kög99b]. Diese planaren Defekte auf (111)-Ebenen sind das Ergebnis einer Defektreaktion von vorhandenen zwischengitteratomartigen Defekten mit durch das Abdünnen der Probe mittels Ionen-Zerstäubung

(präparative Vorbereitung für TEM) zusätzlich eingebrachten Zwischengitteratomen. Wenn man dem so aufgestellten Modell folgen will, so muß, um den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit Rechnung zu tragen, davon ausgegangen werden, daß die postulierten zwischengitteratomartigen Defekte ein offenes Volumen in der oben diskutierten Größe aufweisen. Eine Koexistenz von zwischengitteratomartigen Defekten und leerstellenartigen Defekten (z.B. Agglomerat aus Zwischengitteratomen und Leerstellenagglomerat) in direkter Nachbarschaft wäre sicherlich nicht stabil, da Rekombinationsprozesse sehr wahrscheinlich wären. Anpaßdefekte an das Kristallgitter, wie sie für ausgedehntere Gitterfehler (Versetzungen oder Ausscheidungen) bekannt sind, weisen meist ein offenes Volumen vergleichbar dem einer Einfachleerstelle auf [KR93, Hüb98] und können den Positroneneinfang im Bereich von  $R_p/2$  nach Ausheilung nicht erklären. Die Existenz von Leerstellenagglomeraten, die nach RTA-Ausheilung noch stabil sind, stellt ein schlüssiges Modell für die Interpretation der Ergebnisse dieser Arbeit dar.

Bringt man in das bei 900°C ausgeheilte Material Cu als Verunreinigung ein, so kann eindeutig mittels Doppler-Koinzidenzspektroskopie (siehe Abb. 6.17) nachgewiesen werden, daß die mittels Positronenannihilation detektierten leerstellenartigen Defekte in der  $R_p/2$ -Region mit den Metallatomen unter Komplexbildung reagieren. Da nicht davon auszugehen ist, daß sich dabei die Konzentration der Defekte verringert, muß die Erniedrigung des  $S$ -Parameters (siehe Abb. 6.15) mit einem Kleinerwerden des offenen Volumens des leerstellenartigen Defektes durch die Reaktion mit Cu erklärt werden. Dies erlaubt die Aufstellung des Modells, daß das Cu in dem Leerstellenagglomerat seine energetisch stabilste Konfiguration findet und damit das offene Volumen des Defektes reduziert.

Als für die Stabilisierung von Metallen wirksame Defekte in der  $R_p/2$ -Region sollten im Hinblick auf die in dieser Arbeit gewonnenen als auch in der Literatur vorgestellten Ergebnisse nur Leerstellenagglomerate gelten. Dabei ist nicht auszuschließen, daß sich zwischen  $R_p$  und der Oberfläche während der Ausheilung auch stabile Agglomerate aus Zwischengitteratomen gebildet haben, die aber nicht als Zentrum zur Anlagerung von Metallen wirken und sicherlich nicht in direkter Nachbarschaft zu den Leerstellenagglomeraten angeordnet sind. Aussagen über Größe und Konzentration der Leerstellenagglomerate sind bisher nur eingeschränkt möglich. Hier könnten Untersuchungen mittels gepulstem Positronenstrahlensystem einen Schlüssel liefern, da Positronenlebensdauerspektren prinzipiell erlauben, Rückschlüsse auf den Anteil der eingefangenen Positronen (proportional zur Dichte der Defekte) und die defektspezifische Positronenlebensdauer (Maß für das offene Volumen des Defektes) zu ziehen.

## 7. Zusammenfassung

Mit dieser Arbeit sollten die Möglichkeiten zur Defektcharakterisierung aufgezeigt werden, die sich ergeben, wenn man die Positronenstrahlmethode in ihren bekannten Techniken kombiniert und die experimentellen Befunde mit den Ergebnissen anderer Untersuchungsmethoden vergleicht. Da spezielle Probleme der Detektierung und Charakterisierung von Defekten damit nicht zu lösen waren, stellte einen Schwerpunkt der Arbeit die praktische Umsetzung neuer Techniken der Positronenstrahlmethode dar. Ziel war es, die Leistungsfähigkeit solcher neuen Techniken an Beispielen nachzuweisen, für die es bis dato noch nicht gelungen war, den Charakter von Defekten näher zu beschreiben. Es wurden dazu wissenschaftliche Fragestellungen technologie- und anwendungsnaher Probleme gewählt, um zu demonstrieren, daß die Positronenstrahlmethode ein geeignetes Werkzeug für physikalische Untersuchungen in der materialwissenschaftlichen Forschung ist.

In Zusammenarbeit mit der Freiburger Compound Materials GmbH (FCM) wurde eine Studie zur Schädigung des oberflächennahen Bereiches von GaAs-Scheiben nach mechanischer Bearbeitung durch Sägen und Schleifen durchgeführt. Dabei konnte nachgewiesen werden, daß die Methode der Positronenannihilation sensitiv auf die durch die mechanische Deformation während der Bearbeitungsprozesse eingeführten Leerstellen ist. Die Tiefe bis zu der diese leerstellenartigen Defekte zu detektieren sind, ist identisch mit den mittels TEM festgestellten Schneidprozessen von Versetzungshalbringen, die auf (111)-Ebenen von der Oberfläche in das Materialinnere verlaufen. Die Leerstellengeneration kann aufgrund dieser Übereinstimmung mit dem Modell des jog-dragging erklärt werden [Mot60]. Die mittels Positronen als Sonde identifizierten größeren Leerstellenagglomerate entsprechen der Erweiterung des Modells des jog-dragging nach Hübner [Hüb98], der die Reaktion von während des jog-dragging entstehenden Einfach Leerstellen zu stabileren, ausgedehnteren Defektverbänden für mechanisch deformierte GaAs-Volumenproben nachweisen konnte.

Der Wert für die Tiefe der Schädigung nach dem Sägen mit einer Innenlochsäge ist größer als die maximale Informationstiefe, die mit Positronenstrahlsystemen erreicht werden kann. Um dieses Defizit auszugleichen, wurde die Oberfläche der untersuchten GaAs-Scheiben schrittweise durch Ätzen abgetragen und das Material nach jedem dieser Schritte erneut mit der Positronenstrahlmethode vermessen. Mit dieser Technik wurde für GaAs erstmals gezeigt, daß ein tieferreichendes Defektprofil (ca. 10  $\mu\text{m}$ ) rekonstruiert werden kann. Im Rahmen einer Untersuchung einer Serie von 6 GaAs-Scheiben gelang der Nachweis des funktionellen Zusammenhanges zwischen dem angelegten Vorschub des Sägeblattes und der bestimmten Schädigungstiefe. Diese Erkenntnis findet direkte Anwendung für die Technologieoptimierung vom Kooperationspartner FCM.

Die Ergebnisse von Ausheiluntersuchungen an den GaAs-Wafern nach Schleifen und Sägen zeigen, daß Defektreaktionen für Temperaturen oberhalb von 400 K zu beobachten sind. Im Gegenschluß erlaubt diese Erkenntnis die Aussage, daß die mechanische Deformation während des Bearbeitungsprozesses bei Temperaturen unterhalb dieses Wertes stattfanden. Da keine direkte Messung der lokalen Temperatur während des Sägens bzw. Schleifens möglich ist, ist dieses Wissen von besonderer Bedeutung. Es macht deutlich, daß mechanische Deformation von GaAs in mikroskopischen Kristallbereichen bei Raumtemperatur stattfinden kann.



Die Identifikation von Punktdefekten, die die Abweichung von der Stöchiometrie während des Wachstums von Kristallen realisieren, ist ein wesentlicher Schritt zum Verständnis des Wachstumsprozesses, aber auch der von den Defekten bestimmten Materialeigenschaften. Für die als Solarzellenmaterial genutzte, In-reich gezüchtete Verbindung  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ , die in Chalkopyrit-Struktur kristallisiert, ist bisher relativ wenig über energetische Defektniveaus noch die dafür verantwortlichen Defekte bekannt. Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit an In-reichem  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ , die in Kooperation mit der Universität Gießen durchgeführt wurden, konnten den Nachweis des Vorhandenseins von Cu-Leerstellen-korrelierten Doppelleerstellen erbringen. Diese Erkenntnis war Ergebnis der Kombination der Methoden der Dopplerverbreiterungsspektroskopie, der Positronenlebensdauerspektroskopie und der Doppler-Koinzidenzspektroskopie. Für diese letztgenannte Methode wurde eine neue Technik der Zusammensetzung experimentell bestimmter Elementspektren (Cu, In und Se) als Anpassung an das Spektrum der Verbindung  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  genutzt, um die chemische Umgebung der Annihilationsorte verschiedener Zustände des Materials genauer beschreiben zu können.

Durch die Charakterisierung des Materials nach Temperung an Luft, die technologische Bedeutung durch die Verbesserung des Wirkungsgrades der Dünnschicht-Solarzellen besitzt, gelang eine indirekte Identifikation der als Donator wirksamen Se-Leerstellen im Zustand nach dem Wachstum. Die mittels PL und Hall-Effekt-Messung gefundene Abnahme des Kompensationsgrades des In-reichen Materials während der Temperaturbehandlung unter Luft konnte aufgrund der Ergebnisse der Methode der Positronenannihilation als Defektreaktion der Art  $V_{\text{Se}} + \text{O} \rightarrow \text{O}_{\text{Se}}$  erklärt werden.

Durch die praktische Umsetzung einer Technik, die eine Verbesserung der Tiefenauflösung der Positronenstrahlmethode zum Ziel hat, konnte ein entscheidender Durchbruch in der Charakterisierung von nach Ausheilung in hochenergetisch ionenimplantiertem Si verbleibenden Defekten erzielt werden. Die technologische Bedeutung dieser Defekte liegt in ihrer Eigenschaft begründet, Metallverunreinigungen zu binden und damit als aktives Zentrum zum Schutz von integrierten Schaltungen in der Si-Technologie genutzt werden zu können. Die Verbesserung der Tiefenauflösung der Positronenstrahlmethode gelang durch schrittweises Abtragen der Oberfläche mittels Ionen-Zerstäubung und Messung der Annihilationsparameter bei kleinen Positronenenergien und damit schmalen Implantationsprofil der Positronen nach jedem Abtragsschritt. Es konnte eindeutig gezeigt werden, daß mit dem Ionen-Zerstäuben unter den angewandten Bedingungen die zu untersuchenden Defektprofile nicht durch Einbringen von Strahlenschäden verändert werden.

Für das mit hochenergetischen Ionen implantierte Si nach RTA-Ausheilung (30 s) bei  $900^\circ\text{C}$  zeigen sich zwei Tiefenbereiche mit unterschiedlichen Defektarten. In der Region um die projizierte Reichweite der implantierten Ionen  $R_p$  werden mit den Positronen als Sonde leerstellenartige Defekte intrinsischer Natur gefunden, die ein offenes Volumen vergleichbar zu dem einer Einfachleerstelle aufweisen. Dieser Befund ist mit dem Positroneneinfang in Einfachleerstellen, die mit dem mittels TEM nachweisbarem Versetzungsnetzwerk aus Zwischengitteratomringen korreliert (z.B. [Tam91, Bro98, Kög99b, Pee99]) sind, erklärbar. Mit dem Einbringen von Cu als Verunreinigung sinkt der Anteil der in diese Leerstellen eingefangenen Positronen. Das läßt deutlich werden, daß die Konzentration dieser Spezies abgenommen hat. Ein schlüssiges Modell für diesen experimentellen Befund ist eine Defektreaktion der Cu-Atome mit den einfachleerstellenartigen Defekten, die eine Stabilisierung des Cu zur Folge hat.

Im Bereich zwischen  $R_p$  und der Oberfläche können aufgrund der verbesserten Tiefenauflösung nach der Ausheilung des implantierten Si thermisch stabile Leerstellenagglomerate in einer Konzentration oberhalb des Sensitivitätslimits der Positronenstrahlmethode detektiert werden. Der

Vergleich Doppler-verbreiterten Annihilationsspektren für hohe Impulse von Probenmaterial vor und nach der Cu-Kontamination zeigt eindeutig die Wirksamkeit dieser Leerstellenagglomerate als stabilisierendes Zentrum für die Metall-Verunreinigung durch den Nachweis elementspezifischer Spektrenanteile des Cu für das Si mit eingebrachtem Cu. Die Größe des offenen Volumens der Leerstellenagglomerate verringert sich durch die Defektreaktion mit dem Cu, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die Cu-Atome in dem offenen Volumen des Leerstellenverbandes eine energetisch günstige Konfiguration finden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, daß die vorgestellten neuen Techniken der Positronenstrahlmethode einen weiteren Schlüssel zur Defektcharakterisierung spezieller Probleme in der Materialforschung stellen können. In Kombination mit weiteren Untersuchungsmethoden bieten sich somit leistungsfähige Möglichkeiten zur Identifizierung und Quantifizierung von sowohl Gleichgewichts- als auch Nichtgleichgewichtsdefekten. Solche Aussagen zur Natur, Struktur und Verteilung von Defekten erlauben immer tieferen Einblick in das Verständnis für die Eigenschaften von Halbleitern und damit auch die aktive Beeinflussung dieser in der technologischen Anwendung.

# Literaturverzeichnis

- [AK94] P. Asoka-Kumar, K. G. Lynn, D. O. Welch; J. Appl. Phys. **76**, 4935 (1994).
- [AK96] P. Asoka-Kumar, M. Alatalo, V. J. Ghosh, A. C. Kruseman, B. Nielsen, K. G. Lynn; Phys. Rev. Lett. **77**, 2097 (1996).
- [Aka90] T. Akahane, T. Chiba, N. Shiotani, S. Tanigawa, T. Mikado, R. Suzuki, M. Chiwaki, T. Yamazaki, T. Tomimasu; Appl. Phys. A **51**, 146 (1990).
- [Ala95] M. Alatalo, H. Kauppinen, K. Saarinen, M. J. Puska, J. Mäkinen, P. Hautojärvi, R. M. Nieminen; Phys. Rev. B **51**, 4176 (1995).
- [Ala96] M. Alatalo, B. Barbiellini, M. Hakala, H. Kauppinen, T. Korhonen, M.J. Puska, K. Saarinen, P. Hautojärvi, R.M. Nieminen; Phys. Rev. B **54**, 2397 (1996).
- [Ala98] M. Alatalo, P. Asoka-Kumar, V. J. Ghosh, B. Nielsen, K. G. Lynn, A. C. Kruseman, A. Van Veen, T. Korhonen, M. J. Puska; Journal of the Physics and Chemistry of Solids **59**, 55 (1998).
- [And71] J. U. Andersen, W. M. Augustyniak, E. Uggerhoj; Phys. Rev. B **3**, 705 (1971).
- [Art98] M. C. Artaud, F. Ouchen, L. Martin, S. Duchemin; thin solid films **324**, 115 (1998).
- [Ben97] J. L. Benton, S. Libertino, P. Kringhoj, D. J. Eaglesham, J. M. Poate, S. Coffa; J. Appl. Phys. **82**, 120 (1997).
- [Ber70] M. Bertolaccini, A. Dupasquier; Phys. Rev. B **1**, 2896 (1970).
- [Ber92] L. Bergmann, C. Schaefer; *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bd. 6. Walter de Gruyter Berlin New-York (1992).
- [Bet30] H. Bethe; Ann. Phys. **5**, 325 (1930).
- [Bet32] H. Bethe; Z. Phys. **76**, 293 (1932).
- [Blo33] F. Bloch; Z. Phys. **81**, 363 (1933).
- [Boh13] N. Bohr; Phil. Mag. **25**, 10 (1913).
- [Boh15] N. Bohr; Phil. Mag. **30**, 581 (1915).
- [Bör98] F. Börner, S. Eichler, A. Polity, R. Krause-Rehberg, R. Hammer, M. Jurisch; J. Appl. Phys. **84**, 2255 (1998).
- [Bör99a] F. Börner, S. Eichler, A. Polity, R. Krause-Rehberg, R. Hammer, M. Jurisch; Appl. Surf. Sci. **149**, 151 (1999).
- [Bör99b] F. Börner, J. Gebauer, S. Eichler, R. Krause-Rehberg, I. Dirnstorfer, B. K. Meyer, F. Karg; Phys. B **273-274**, 930 (1999).
- [Bou83] J. Bourgoin, M. Lannoo; *Point Defects in Semiconductors II* volume 35 of *Solid-State Sciences*. Springer-Verlag Berlin (1983).
- [Bou99] K. K. Bourdelle, D. J. Eaglesham, D. C. Jacobson, J. M. Poate; J. Appl. Phys. **86**, 1221 (1999).
- [Bra72] W. Brandt, R. Paulin; Phys. Rev. B **5**, 2430 (1972).
- [Bra77] W. Brandt, R. Paulin; Phys. Rev. B **15**, 2511 (1977).

- [Bri75] D. K. Brice; J. Appl. Phys. **46**, 3385 (1975).
- [Bro98] R. A. Brown, O. Kononchuk, G. A. Rozgonyi, S. Kovesnikov, A. P. Knights, P. J. Simpson, F. Gonzales; J. Appl. Phys. **84**, 2459 (1998).
- [Cah89] D. Cahen, R. Noufi; Appl. Phys. Lett. **54**, 558 (1989).
- [Cah91] D. Cahen, R. Noufi; Solar Cells **30**, 53 (1991).
- [Cha88] D. J. Chadi, K. J. Chang; Phys. Rev. B **38**, 1523 (1988).
- [Cha97] E. Chason, S. T. Picraux, J. M. Poate, J. O. Borland, M. I. Current, T. Diaz de la Rubia, D. J. Eaglesham, O. W. Holland, M. E. Law, C. W. Magee, Mayer J. W., J. Melngailis, A. F. Tasch; J. Appl. Phys. **37**, 269 (1997).
- [Cha98] S. Chatrathorn, K. Yoodee, P. Songpongs, C. Chityuttakan, K. Sayavong, S. Wongmanerod, P. O. Holtz; Jpn. J. Appl. Phys. **81**, 6513 (1998).
- [Col99] P. G. Coleman, A. P. Knights; Appl. Surf. Sci. **149**, 82 (1999).
- [Con71] D. C. Connors, V. H. C. Crisp, R. N. West; J. Phys. F. **1**, 355 (1971).
- [Con99] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Haason, R. Noufi; Prog. Photovolt. Res. Appl. **7** (1999).
- [Dan91] S. Dannefaer, P. Mascher, D. Kerr; J. Appl. Phys. **69**, 4080 (1991).
- [Dav48] E.D. Davies, W.E. Johnson, K. Lark-Horowitz, S. Siegel; Phys. Rev. **74**, 1255 (1948).
- [Dav97] A. David, G. Kögel, P. Sperr, W. Triftshäuser; Mater. Sci. Forum **255-257**, 741 (1997).
- [Dir98a] I. Dirnstorfer, D. M. Hoffmann, D. Meister, B. K. Meyer, F. Börner, R. Krause-Rehberg, W. Riedl, F. Karg; in Proc. of 2<sup>nd</sup> World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna (1998).
- [Dir98b] I. Dirnstorfer, M. Wagner, D. M. Hoffmann, M. D. Lampert, F. Karg, B. K. Meyer; phys. stat. sol. (a) **168**, 163 (1998).
- [Dir99] I. Dirnstorfer, D. M. Hoffmann, D. Meister, B. K. Meyer, W. Riedl, F. Karg; J. Appl. Phys. **85**, 1423 (1999).
- [Dir00] I. Dirnstorfer; *Untersuchungen an CuIn(Ga)Se<sub>2</sub>-Dünnschichten und Solarzellen*. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Giessen (2000).
- [Dlu83] G. Dlubek, O. Brümmer, R. Krause, A. Baranowski, B. Rozenfeld; phys. stat. sol. (a) **78**, 217 (1983).
- [Eic97a] S. Eichler, J. Gebauer, F. Börner, A. Polity, R. Krause-Rehberg, E. Wendler, B. Weber, W. Wesch, H. Börner; Phys. Rev. B **56**, 1393 (1997).
- [Eic97b] S. Eichler, C. Hübner, R. Krause-Rehberg; Appl. Surf. Sci. **116**, 155 (1997).
- [Eic98] S. Eichler; *Untersuchungen zu leerstellenartigen Kristalldefekten nach Ionenimplantation in Halbleitern*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1998).
- [Eic99] S. Eichler, R. Krause-Rehberg; Appl. Surf. Sci. **149**, 227 (1999).
- [Est97] S. K. Estreicher, J. L. Hastings, P. A. Fedders; Appl. Phys. Lett. **70**, 432 (1997).
- [Ewe95] C. P. Ewels, R. Jones, S. Oeberg; Mat. Sci. For. **196-201**, 1297 (1995).
- [Fan93] Z.-Q. Fang, D. C. Look; J. Electron. Mater. **22**, 1361 (1993).
- [Fra74] W. Frank, A. Seeger; Applied Physics **3**, 61 (1974).
- [Fuj93] M. Fujinami, N. B. Chilton; J. Appl. Phys. **73**, 3242 (1993).
- [Fuj95] M. Fujinami, S. Hayashi; Mater. Sci. Forum **196**, 1165 (1995).
- [Fuj96a] M. Fujinami; Phys. Rev. B **53**, 13047 (1996).

- [Fuj96b] M. Fujinami, A. Tsuge, K. Tanaka; J. Appl. Phys. **79**, 9017 (1996).
- [Geb97a] J. Gebauer, S. Eichler, R. Krause-Rehberg, H. P. Zeindl; Appl. Surf. Sci. **116**, 247 (1997).
- [Geb97b] J. Gebauer, C.G. Hübner, R. Krause-Rehberg; unpublished results (1997).
- [Geb97c] J. Gebauer, R. Krause-Rehberg, C. Domke, P. Ebert, K. Urban; Phys. Rev. Lett. **78**, 3334 (1997).
- [Geb97d] J. Gebauer, R. Krause-Rehberg, S. Eichler, M. Luysberg, H. Sohn, E. R. Weber; Appl. Phys. Lett. **71**, 638 (1997).
- [Geb99a] J. Gebauer, R. Krause-Rehberg, S. Eichler, F. Börner; Appl. Surf. Sci. **149**, 110 (1999).
- [Geb99b] J. Gebauer, M. Lausmann, T. E. M. Staab, R. Krause-Rehberg, M. Hakala, M. J. Puska; Phys. Rev. B **60**, 1464 (1999).
- [Geb00] J. Gebauer; *Native Leerstellen in GaAs - der Einfluß von Stöchiometrie und Dotierung*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2000).
- [Gho95] V. J. Ghosh, G. C. Aers; Phys. Rev. B **51**, 45 (1995).
- [Gil91] M. D. Giles; J. Electrochem. Soc. **138**, 1160 (1991).
- [Gil95] G. H. Gilmer, T. Diaz de la Rubia, D. M. Stock, M. Jaraiz; Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **102**, 247 (1995).
- [Gol95] R. D. Goldberg, T. W. Simpson, I. V. Mitchell, P. J. Simpson, M. Prikryl, G. C. Weatherly; Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **106**, 216 (1995).
- [Gol99] R. D. Goldberg, A. P. Knights, P. J. Simpson, P. G. Coleman; J. Appl. Phys. **86**, 342 (1999).
- [Gre97] H. Greif, M. Haaks, U. Holzwarth, U. Männig, T. Wider, M. Tongbhoyai, K. Maier, J. Bihl, B. Huber; Appl. Phys. Lett. **71**, 2115 (1997).
- [Hag99] C. Hagendorf, F. Börner, R. Hammer; unpublished results (1999).
- [Hak93] R.A. Hakvoort; *Applications of Positron Depth Profiling*. Dissertation, Technische Universiteit Delft (1993).
- [Hak98] M. Hakala, M. J. Puska, R. M. Nieminen; Phys. Rev. B **57**, 7621 (1998).
- [Has97] J. L. Hastings, S. K. Estreicher, P. A. Fedders; Phys. Rev. B. **56**, 10215 (1997).
- [Hau79] P. Hautojärvi; *Positrons in solids* volume 12 of *Topics of current physics*. Springer Berlin (1979).
- [Hau86] P. Hautojärvi, H. Huomo, J. Lahtinen, J. Mäkinen, A. Vehanen; Mater. Sci. Forum **10**, 527 (1986).
- [Hei99] K.-H. Heinig, H.-U. Jäger; Proc. of the 1<sup>st</sup> ENDEASD Workshop, Santorini, Greece, ed. by Clays, C. p. 297 (1999).
- [Hig95] J. F. Higginson, Z. Korzeniowski, D. W. Rogers; in Proceedings of the 1st International SAMPE Electron. Conference, 1995, Vol 175-178 p. 17 (1995).
- [Hir82] J. P. Hirth, J. Lothe; *Theory of dislocations*. Wiley New York (1982).
- [Hol94] J. Holz, F. Karg, H. Phillipsborn; in Proc. 12<sup>th</sup> Europ. Photovolt. Solar Energy Conf., ed. by R. Hill, W. Palz, P. Helm, Stephens, Bedford p. 1592 (1994).
- [Hüb98] C.G. Hübner; *Punktdefektgeneration bei der Versetzungsbewegung*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1998).
- [Hur94] D. T. J. Hurl, B. Cockayne; *Czochralski Growth* in Handbook of Crystal Growth, Vol. 2, edited by D.T.J.Hurl. Elsevier Science B.V. Amsterdam (1994).
- [Kar93] F. Karg, V. Probst, H. Harms, J. Rimmasch, W. Riedl, J. Kotschy, J. Holz, R. Treichler, Eibl. O., A. Mitwaisky, A. Kiendl; in Proc. 23<sup>rd</sup> IEEE Photovolt. Spec. Conf. p. 441 (1993).

- [Kau97] H. Kauppinen, C. Corbel, K. Skog, K. Saarinen, T. Laine, P. Hautojärvi, P. Desgardin, E. Ntsoenzok; *Phys. Rev. B* **55**, 9598 (1997).
- [Kni98] A. P. Knights, A. Neijm, P. G. Coleman, Kheyrandish H., S. Romani; *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1373 (1998).
- [Kni99] A. P. Knights, A. Neijm, N. P. Barradas, P. G. Coleman; *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **148**, 340 (1999).
- [Kög88] G. Kögel, D. Schödlbauer, W. Triftshäuser, J. Winter; *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1550 (1988).
- [Kög97] R. Kögler, M. Posselt, R. A. Yankov, J. R. Kaschny, W. Skorupa, A. B. Danilin; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **469**, 463 (1997).
- [Kög98] R. Kögler, R. A. Yankov, J. R. Kaschny, M. Posselt, A. B. Danilin, W. Skorupa; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **142**, 493 (1998).
- [Kög99a] R. Kögler, F. Eichhorn, A. Mücklich, A. B. Danilin, W. Skorupa; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **148**, 334 (1999).
- [Kög99b] R. Kögler, A. Peeva, W. Anwand, G. Brauer, P. Werner, U. Gösele; *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1279 (1999).
- [Kög99c] R. Kögler, R. A. Yankov, M. Posselt, A. B. Danilin, W. Skorupa; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **147**, 96 (1999).
- [Kög00] R. Kögler, A. Peeva, W. Skorupa; accepted for publication in *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* (2000).
- [Kon97] O. Kononchuk, R. A. Brown, S. Koveshnikov, K. Beaman, F. Gonzales, G. A. Rozgonyi; *Solid State Phenom.* **57/58**, 69 (1997).
- [Kov98] S. V. Koveshnikov, G. A. Rozgonyi; *J. Appl. Phys.* **84**, 3078 (1998).
- [KR93] R. Krause-Rehberg, M. Brohl, H. S. Leipner, T. Drost, A. Polity, U. Beyer, H. Alexander; *Phys. Rev. B* **47**, 13266 (1993).
- [KR96] R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner, A. Polity, F. Rudolf, R. Hammer, M. Jurisch; *phys. stat. sol. (a)* **158**, 377 (1996).
- [KR97] R. Krause-Rehberg, H. S. Leipner; *Appl. Phys. A* **64**, 457 (1997).
- [KR99] R. Krause-Rehberg, H. S. Leipner; *Positron annihilation in semiconductors*. Springer-Verlag Berlin (1999).
- [Kra85a] R. Krause, G. Dlubek, O. Brümmer, S. Skladnikiewitz, H. Daut; *Crystal Res. Technol.* **20**, 267 (1985).
- [Kra85b] R. Krause, G. Dlubek, G. Wendrock; *Cryst. Res. Technol.* **20**, 1495 (1985).
- [Kru97] A. C. Kruseman, H. Schut, A. van Veen, P. E. Mijnders, M. Clement, J. M. M. de Nijs; *Appl. Surf. Sci.* **116**, 192 (1997).
- [Kur73] E. Kuramoto, S. Takeuchi, M. Naguchi, T. Chiba, N. Tsuda; *J. Phys. Soc. Jap.* **34**, 103 (1973).
- [Lei00] H. S. Leipner, F. Börner, R. Hammer; unpublished results (2000).
- [Lib97] S. Libertino, A. J. L. Benton, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, J. M. Poate, S. Coffa, P. Kringhdj, P. G. Fuochi, M. Lavalle; *Appl. Phys. Lett.* **71**, 389 (1997).
- [Lib99] S. Libertino, S. Coffa, J. L. Benton, K. Halliburton, D. J. Eaglesham; *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **148**, 247 (1999).
- [Lin63] J. Linhard, M. Scharff, H. E. Schiøtt; *Kgl. Dan. Videnskab. Mat. Phys. Medd.* **33** (1963).
- [Lis94] L. Liskay, C. Corbel, L. Baroux, P. Hautojärvi, M. Bayhan, A. W. Brinkmann, S. Tatarenko; *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1380 (1994).

- [Lyn77] K. G. Lynn, J. R. MacDonald, R. A. Boie, L. C. Feldman, J. D. Gabbe, M. F. Robbins, E. Bonderup, J. Golovchenko; *Phys. Rev. Lett.* **38**, 241 (1977).
- [Mac78] J. R. MacDonald, K. G. Lynn, R. A. Boie, M. F. Robbins; *Nucl. Instrum. Meth.* **153**, 189 (1978).
- [Mak61] A. F. Makhov; *Sov. Phys. Sol. State* **2**, 1934 (1961).
- [Man78] S. Mantl, W. Triftshäuser; *Phys. Rev. B* **17**, 1645 (1978).
- [Mat86] R. J. Matson, R. Noufi, R. K. Ahrenkiel, R. C. Powel, D. Cahen; *Solar Cells* **16**, 495 (1986).
- [May70] J.W. Mayer, L. Erikson, J.A. Davies; *Ion Implantation in Semiconductors*. Springer New York (1970).
- [Mot60] N. F. Mott; *Trans. Met. Soc. AIME* **218**, 962 (1960).
- [Myl96] U. Myler, R. D. Goldberg, A. P. Knights, D. W. Lawther, P. J. Simpson; *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3333 (1996).
- [New65a] R.C. Newman, J.B. Willis; *J. Phys. Chem. Sol.* **26** (1965).
- [New65b] R.C. Newman, J.B. Willis; *J. Phys. Chem. Sol.* **30**, 1493 (1965).
- [Nie79] R. M. Nieminen, J. Laakkonen; *Applied Physics* **20**, 181 (1979).
- [Nie93] B. Nielsen, O. W. Holland, T. C. Leung, K. G. Lynn; *J. Appl. Phys.* **74**, 1636 (1993).
- [Nik94] S. Niki, Y. Makita, A. Yamada, A. Obara, S. Misawa, O. Igarashi, K. Aoki, N. Kutsuwada; *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 500 (1994).
- [Nik97] S. Niki, I. Kim, P. J. Fons, H. Shibata, A. Yamada, H. Oyanagi, T. Kurafuji, S. Chichibu, H. Nakanishi; *Sol Energy Mater. Sol. Cells* **49**, 319 (1997).
- [Nik98] S. Niki, P. J. Fons, A. Yamada, R. Suzuki, T. Ohdeira, S. Ishibashi, H. Oyanagi; *Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds*. Institute of Physics Publishing p. 221 (1998).
- [Ped72] M. J. Pedersen, J. U. Andersen, W. M. Augustyniak; *Rad. Eff.* **12**, 47 (1972).
- [Pee99] A. Peeva, R. Kögler, P. Werner, A. A. D. de Matos, P. F. P. Fichtner, M. Behar, W. Skorupa; *Proc. of the 1<sup>st</sup> ENDEASD Workshop, Santorini, Greece*, ed. by Clays, C. p. 297 (1999).
- [Pei40] R. Peierls; *Proc. Phys. Soc.* **52**, 23 (1940).
- [Pel98] L. Pelaz, G. H. Gilmer, M. Jaraiz, S. B. Herner, H. J. Gossmann, D. J. Eaglesham, G. Hobler, C. S. Rafferty, J. Barbolla; *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1421 (1998).
- [Pol98a] A. Polity, F. Börner, S. Huth, S. Eichler, R. Krause-Rehberg; *Phys. Rev. B* **58**, 10363 (1998).
- [Pol98b] A. Polity, R. Krause-Rehberg, T. E. M. Staab, M. J. Puska, J. Klais, H. J. Möller, B. K. Meyer; *J. Appl. Phys.* **83**, 71 (1998).
- [Pöy96] S. Pöykkö, M. J. Puska, R. M. Nieminen; *Phys. Rev. B* **53**, 3813 (1996).
- [Pro96] V. Probst, F. Karg, J. Rimmasch, W. Riedl, W. Stetter, H. Harms, O. Eibl; *Mat. Res. Soc. Proc.* **426**, 833 (1996).
- [Pus83] M. J. Puska, R. M. Nieminen; *J. Phys. F.* **13**, 333 (1983).
- [Pus90] M. J. Puska, C. Corbel, R. M. Nieminen; *Phys. Rev. B* **41**, 9980 (1990).
- [Pus94] M. J. Puska, R. M. Nieminen; *Rev. Mod. Phys.* **66**, 841 (1994).
- [Rys78] H. Ryssel, I. Ruge; *Ionenimplantation*. B.G. Teubner Stuttgart (1978).
- [Saa90] K. Saarinen, C. Corbel, P. Hautojärvi, P. Lanki, F. Pierre, D. Vignaud; *J. Phys. Cond. Mat.* **2**, 2453 (1990).
- [San97] K. Sankaranarayanan, R. R. Sumathi, M. Udhayasankar, P. Jayavel, J. Kumar; *J. Cryst. Growth* **178**, 229 (1997).

- [Sch88a] D. Schödlbauer, P. Sperr, G. Kögel, W. Triftshäuser; Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **34**, 258 (1988).
- [Sch88b] P. J. Schultz, L. R. Logan, T. E. Jackman, J. A. Davies; Phys. Rev. B **32**, 6369 (1988).
- [Sch88c] P. J. Schultz, K. G. Lynn; Rev. Mod. Phys. **60**, 701 (1988).
- [Sch97a] H. W. Schock, A. Shah; in Proc. 14<sup>th</sup> Eurp. Photovolt. Solar Energy Conf., ed. by H.A. Ossenbrink et al., Stephens, Bedford (1997).
- [Sch97b] J. H. Schön, V. Alberts, E. Bucher; J. Appl. Phys. **81**, 2799 (1997).
- [Shi94] F. Shimura, editor; *Oxygen in silicon* volume 42 of *Semiconductors and semimetals*. Academic Press Boston (1994).
- [Shk84] B. I. Shklovskii, A. L. Efros; *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Springer Berlin (1984).
- [Sim91] P. J. Simpson, M. Vos, I. V. Mitchell, C. Wu, P. J. Schultz; Phys. Rev. B **44**, 12180 (1991).
- [Sim92] P. J. Simpson, M. Vos, I. V. Mitchell, C. Wu, P. J. Schultz; Mater. Sci. Forum **105**, 1439 (1992).
- [Sim97] T. W. Simpson, Mitchell I. V.; Nucl. Instr. and Meth. B **127/128**, 94 (1997).
- [Sim99] P. J. Simpson, M. Spooner, H. Xia, A. P. Knights; J. Appl. Phys. **85**, 1765 (1999).
- [Sme80] L. C. Smedskajer, M. Manninen, M. J. Fluss; J. Phys. F.: Met. Phys. **10**, 2237 (1980).
- [Som96] B. Somieski, T. E. M. Staab, R. Krause-Rehberg; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **381**, 128 (1996).
- [Sta98] T.E.M. Staab; unpublished results (1998).
- [Sta99a] T.E.M. Staab; unpublished results (1999).
- [Sta99b] T.E.M. Staab, M. Haugk, Th. Frauenheim, H.S. Leipner; Phys. Rev. Lett. **83**, 5519 (1999).
- [Sto93] L. Stolt, J. Hedström, J. Kessler, M. Ruckh, K. O. Velthaus, H. W. Schock; Appl. Phys. Lett. **62**, 597 (1993).
- [Suz91] R. Suzuki, Y. Kobayashi, T. Mikado, H. Ohgaki, M. Chiwaki, T. Yamazaki, T. Tomimasu; Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L532 (1991).
- [Sve86] B. G. Svensson, J. L. Lindström; Mater. Sci. Forum **10-12**, 1087 (1986).
- [Sve97] B. G. Svensson, C. Jagadish, A. Hallen, J. Lalita; Phys. Rev. B **55**, 10498 (1997).
- [Swa85] V. Swaminathan, M. S. Young, R. Caruso; J. Appl. Phys. **57**, 1387 (1985).
- [Szp96] S. Szpala, P. Asoka-Kumar, B. Nielsen, J. P. Peng, S. Hayakawa, K. G. Lynn, H.-J. Gossmann; Phys. Rev. B **54**, 4722 (1996).
- [Tam91] M. Tamura, T. Ando, K. Ohyu; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **59**, 572 (1991).
- [Tan81] T. Y. Tan, U. Gösele; Appl. Phys. Lett. **39**, 86 (1981).
- [Tra95a] M.-A. Trautwaert, J. Vanhellefont, H. E. Maes, A.-M. Van Bavel, G. Langouche, P. Clauws; Appl. Phys. Lett. **66**, 3057 (1995).
- [Tra95b] M.-A. Trautwaert, J. Vanhellefont, H. E. Maes, A.-M. Van Bavel, G. Langouche, A. Stesmans, P. Clauws; Mater. Sci. Forum **196-201**, 1147 (1995).
- [Tri97] W. Triftshäuser, G. Kögel, P. Sperr, D. T. Britton, K. Uhlmann, P. Willutzki; Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **130**, 264 (1997).
- [Ued91] A. Uedono, L. Wei, C. Dosho, H. Kondo, S. Tanigawa, M. Tamura; Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 1597 (1991).
- [Uhl99] E. Uhlmann, H. Engel, R. Hammer, C. Paesler; in Proc. of 1<sup>st</sup> International euspen Conference p. 424 (1999).



- [Val83] S. Valkealahti, R. M. Nieminen; Appl. Phys. A **32**, 95 (1983).
- [Val84] S. Valkealahti, R. M. Nieminen; Appl. Phys. A **35**, 51 (1984).
- [Veh83] A. Vehanen, K. G. Lynn, P. J. Schutz, M. Eldrup; Appl. Phys. A **32**, 163 (1983).
- [Veh87] A. Vehanen, K. Saarinen, P. Hautojärvi, H. Huomo; Phys. Rev. B **35**, 4606 (1987).
- [Ven98] V. C. Venezia, D. J. Eaglesham, T. E. Haynes, A. Agarwal, D. C. Jacobson, H. J. Gossmann, F. H. Baumann; Appl. Phys. Lett. **73**, 2980 (1998).
- [vV95] A. van Veen, H. Schut, M. Clement, J. M. M. de Nies, A. Kruseman, M. R. Ijpma; Appl. Surf. Sci. **85**, 216 (1995).
- [Wag98] M. Wagner, I. Dirnstorfer, D. M. Hoffmann, M. D. Lampert, F. Karg, B. K. Meyer; phys. stat. sol. (a) **167**, 131 (1998).
- [Wat61] G. D. Watkins, J. W. Corbett; Phys. Rev. **121**, 1001 (1961).
- [Wat64] G. D. Watkins, J.W. Corbett; Phys. Rev. **134**, 1359 (1964).
- [Wei99] S.-H. Wei, S. B. Zhang, A. Zunger; J. Appl. Phys. **85**, 7214 (1999).
- [Wil99] J. S. William, M. J. Conway, J. Wong-Leung, P. N. K. Deenapanray, M. Petravic, R. A. Brown, D. J. Eaglesham, D. C. Jacobson; Appl. Phys. Lett. **75**, 2424 (1999).
- [Xu99a] J. Xu, E. G. Roth, O. W. Holland, Jr. Mills, A. P., R. Suzuki; Appl. Surf. Sci. **149**, 193 (1999).
- [Xu99b] J. Xu, E. G. Roth, O. W. Holland, Jr. Mills, A. P., R. Suzuki; Appl. Phys. Lett. **74**, 997 (1999).
- [Zha98] S. B. Zhang, Su-Huai Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida; Physical Review B **57**, 9642 (1998).
- [Zie85] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark; *The stopping and range of ions in solids*. Pergamon Press New York (1985).
- [Zot97] S. Zott, K. Leo, K. Ruckh, H.W. Schock; Appl. Phys. Lett. **68**, 1144 (1997).



# Eidstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Daten, Fakten und Konzepte sind unter Angabe der entsprechenden Quelle als solche gekennzeichnet. Diese Arbeit wurde bisher weder im In- noch Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegt. Ich habe mich zu keinem früheren Zeitpunkt um den Doktorgrad beworben.

Halle/Saale,

Frank Börner



# Lebenslauf

Name: Frank Börner  
geb. am: 23.03.1971  
Geburtsort: Merseburg  
Familienstand: ledig  
Adresse: Tangermünder Str. 1, 06124 Halle/Saale

1977 - 1987 Allgemeinbildende Oberschule „August-Bebel“, Leuna  
1987 - 1990 Betriebsberufsschule Leuna  
1990 Abitur  
1990 - 1991 Grundwehrdienst  
1991-1997 Studium der Physik an der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg  
1997 Diplomarbeit zum Thema „Untersuchung von Defekten  
nach Ionenimplantation in Silizium“  
Februar 1997 Abschluß als Diplomphysiker  
seit 1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg (DFG-Projekt)



# Danksagung

Mein Dank gilt zuerst Herrn Priv.-Doz. Dr. R. Krause-Rehberg, der mir im Rahmen eines vom Land Sachsen-Anhalt geförderten Forschungsprojektes die Möglichkeit eröffnete, wissenschaftlich auf dem Gebiet der Halbleiterphysik zu arbeiten. Mit der freundlichen Überlassung des Themas und seiner steten Diskussionsbereitschaft besitzt er großen Anteil an dieser Arbeit.

Die Zusammenarbeit mit wissenschaftlichen Partnern ist ein Bestandteil, ohne den gute und moderne wissenschaftliche Forschung nicht zu bewältigen ist. Aus diesem Grund möchte ich an dieser Stelle die Arbeit meiner Kooperationspartner würdigen. Ohne die Impulse von R. Hammer und Dr. A. Kleinwechter von der Freiburger Compound Materials GmbH gäbe es die Untersuchungen zur Schädigung von GaAs-Wafern nicht. Nur das gemeinsame Interesse mit I. Dirnstorfer von der Justus-Liebig-Universität Gießen ließ die Resultate zur Charakterisierung der CuIn(Ga)Se<sub>2</sub>-Dünnschichten in dieser Art und Weise entstehen. Die Studien zur Charakterisierung des  $R_p/2$ -Effektes sind Ergebnis der Kooperation mit Dr. R. Kögler vom Forschungszentrum Rossendorf.

Zur Charakterisierung meiner Proben wurden Messungen mit Untersuchungsmethoden durchgeführt, die nur durch die freundliche Unterstützung anderer Wissenschaftler möglich wurden. Herzlichen Dank hierfür an Dr. H.S. Leipner (TEM) und Ch. Hagendorf (AFM). Bei der gesamten Positronengruppe von Prof. W. Triftshäuser von der Universität der Bundeswehr in München möchte ich mich dafür bedanken, daß mir das gepulste Positronenstrahlensystem für ausgewählte Messungen zur Verfügung stand.

Ein sehr großer Teil der Messungen wäre nicht durchführbar gewesen, wenn nicht eine neue <sup>22</sup>Na-Quelle für das Positronenstrahlensystem in Halle präpariert worden wäre. Bedanken möchte ich mich deshalb bei Prof. H.-R. Höche für die organisatorische Hilfe, bei L. Büttner für die technische Vorbereitung und bei Dr. N. van der Walt für die Unterstützung bei der Präparationsdurchführung.

Der Aufbau des Koinzidenzmeßplatzes und die Verbesserungen am Positronenstrahlensystem (z.B. Wechseln der radioaktiven Quelle), sowie die technische Umsetzung der vielen kleinen Ideen für das Labor wären ohne die mechanischen Werkstätten nicht möglich gewesen. Für ihre Hilfe möchte ich mich bei H. Benkwitz, S. Bölling, L. Büttner, A. Busse, L. Hintzsche und G. Jacob bedanken.

Allen Mitarbeitern der Positronenarbeitsgruppe danke ich für das angenehme und kreative Arbeitsklima, daß zum Gelingen der Arbeit wesentlich beitrug: Dr. S. Eichler, J. Gebauer, Dr. C.G. Hübner, M. Lausmann, K. Petters, Dr. A. Polity, F. Redmann, F. Rudolf, Dr. B. Somieski. Besonderer Dank an J. Gebauer für die fruchtbare Zusammenarbeit bei den Doppler-Koinzidenzmessungen und das intensive Korrekturlesen. Dr. A. Polity und Dr. S. Eichler waren während meiner gesamten Zeit im Positronenlabor Partner für wissenschaftliche Diskussionen aber auch viele andere Belange. Für ihre Unterstützung möchte ich mich ganz besonders bedanken.

Während meiner gesamten Tätigkeit an dem Entstehen dieser Arbeit war es von sehr großer Bedeutung für mich, zu wissen, daß ich in meiner Familie einen Rückhalt finde, der mir Sicherheit gibt. Dafür möchte ich mich bei Ines und meinen Eltern ganz herzlich bedanken.