

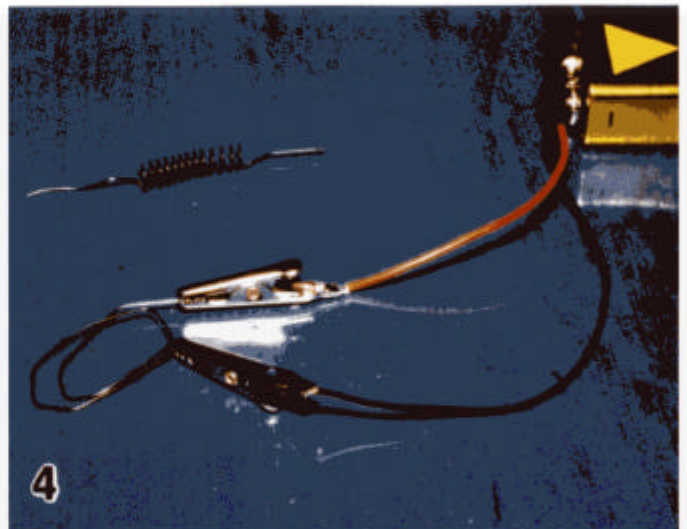
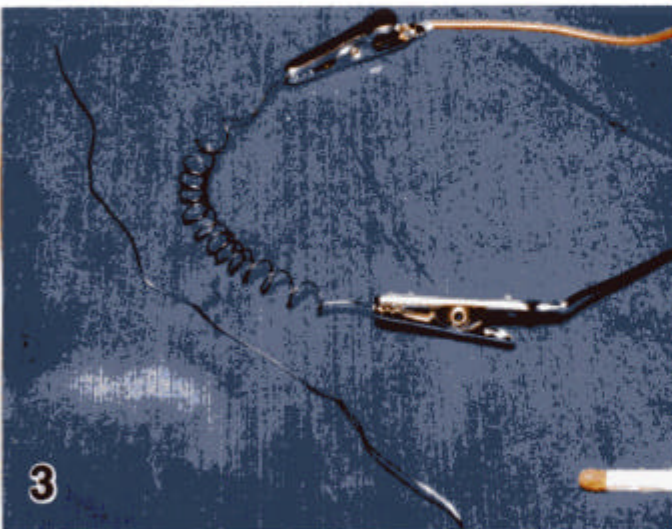
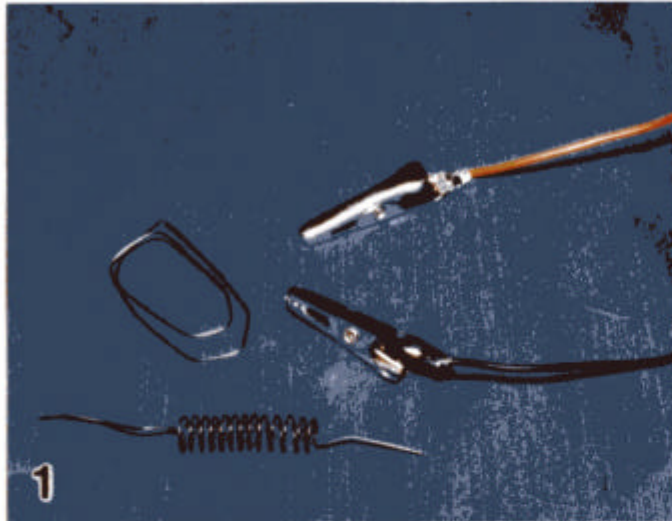
# Materialwissenschaften

Ruhr-Universität Bochum

NR. 2

FORSCHUNGSSCHWERPUNKTE UND INFORMATIONEN

SS 98



Hans Joachim Trampisch  
Prorektor für Forschung und  
wissenschaftlichen Nachwuchs

## Intro

Mit der vorliegenden Broschüre, die parallel zu dem am 28. Mai organisierten *Materialwissenschaftlichen Tag* erscheint, informieren die Materialforscher aus den ingenieur- und naturwissenschaftlichen Fakultäten zum zweiten Mal über verschiedene aktuelle materialwissenschaftliche Forschungsthemen. Die Materialwissenschaftler der Ruhr-Universität Bochum sind in einem

*Materialforum* organisiert, um mit vereinten Kräften neue Forschungsaufgaben interdisziplinär in Angriff nehmen zu können. Innerhalb des *Materialforums* gibt es folgende vier Schwerpunkte: (i) Werkstoffe und mechanische Eigenschaften (Koordination: Prof. Eggeler - Maschinenbau), (ii) Nanostrukturierte Halbleitermaterialien (Koordination: Prof. Kunze - Elektrotechnik), (iii) Dünne Schichten und Oberflächen (Koordination: Prof. Zabel - Physik) sowie (iv)

Oberflächenchemie (Koordination: Prof. Muhler - Chemie). Das *Materialforum* betont mit dieser Aufgabenteilung ein gezieltes Interesse an guter Grundlagenforschung im Vorfeld und als Schrittmacher innovativer technologischer Anwendungen. Mit Gründung des *Materialforums* hat die langjährige fakultätsübergreifende Zusammenarbeit in der Lehre aller materialwissenschaftlich interessierten Gruppen einen starken Impuls in Richtung gemeinsamer Forschungsprojekte erhalten.

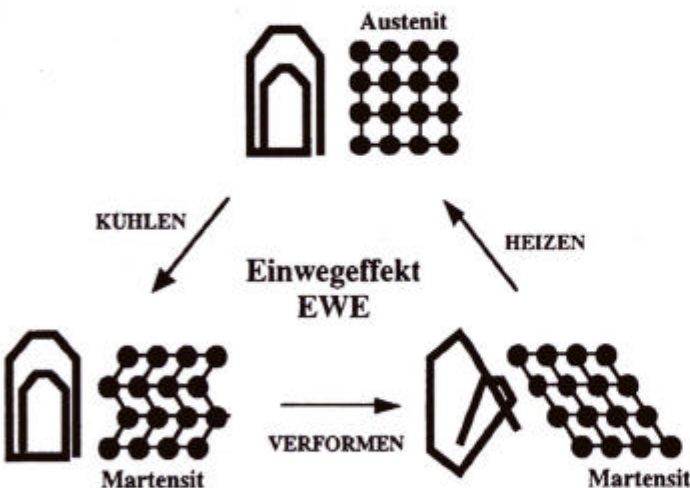
Die Ruhr-Universität Bochum ist mit hohem Engagement dabei, ihren Beitrag zu einem weiteren Ausbau der Materialforschung in Nordrhein-Westfalen zu leisten. Deshalb unterstützt sie die Bemühungen des *Materialforums*, große, interdisziplinäre Forschungsaktivitäten auf den Weg zu bringen. Die Ruhr-Universität erhofft sich dabei insbesondere auch Unterstützung aus dem „Innovationsprogramm Forschung“ der Landesregierung Nordrhein-Westfalens.

Gunther Eggeler, Erhard Hornbogen

## Formgedächtnislegierungen

Formgedächtnislegierungen (FGL) zeigen drei Arten von Formgedächtniseffekten (FGE), in denen technologisches Potential schlummert. Beim *Einwegeffekt* (EWE) nimmt ein Material, das bei einer tiefen Temperatur  $T_T$  verformt wurde, seine alte Form wieder an, wenn es auf eine höhere Temperatur  $T_H$  erhitzt wird. Dabei spielt die Umwandlung der Kristallstruktur von Martensit zu Austenit eine Rolle, wobei der Martensit durch „Entzwilligung“ seine Form ändert. Das Material erinnert sich beim Aufheizen an seine frühere Form und behält diese auch bei einer nachfolgenden

Form, 4; auch die Rückumwandlung der Büroklammer ist nach Aufheizen abgeschlossen). Bild 1 veranschaulicht schematisch die kristallographischen Änderungen in einer FG-Büroklammer beim EWE. Beim Zweiwegeffekt nimmt unser Werkstoff zwei Formen an, eine bei der hohen Temperatur  $T_H$ , eine andere bei der tiefen Temperatur  $T_T$ . Man kann nur durch Temperaturänderung zwischen diesen beiden Formen hin und her schalten. Der Zweiwegeffekt ist für Regelungen nutzbar (Ventilsteuerungen), in der Automatisierung (Roboterglieder, Manipulatoren) und in der Medizin (Endoskop-



**Bild 1:** Schematische Darstellung des Einwegeffekts (Büroklammer und Kristallgitter).

Abkühlung bei. Typischerweise kann diese Verformung etwa bei Raumtemperatur erfolgen und die Rückumwandlung wird durch Erhitzen auf z.B. 70°C eingeleitet. Der EWE wird bereits für Rohrverbindungen und Spreiznieten, Steckverbindungen von Schaltkreisen, Implantate (Osteosynthese) und für die Versteifung von Geweben angewendet. Die vier Bilder auf der Titelseite zeigen den Einwegeffekt am Beispiel einer Büroklammer und einer kleinen Feder aus FG-Draht (1: Ausgangszustand, 2: stark verformte Zustände, 3: Feder wird im direkten Stromdurchfluß erhitzt und erinnert sich an ihre frühere

steuerungen). Die Umwandlung vom Austenit zum Martensit kann in bestimmten Temperaturbereichen auch „mechanisch“ erzwungen werden. Ein pseudoelastischer Werkstoff verformt sich während der Belastung zunächst rein elastisch. Ab einer kritischen Spannung setzt eine spannungsinduzierte Umwandlung (von Austenit zu Martensit) ein. Jetzt können hohe (bis zu 10%) elastische (reversible) Dehnungsbeträge ohne Spannungsanstieg erzielt werden. Bei Entlastung wandelt der Werkstoff wieder in seine Ausgangsstruktur (von Martensit zu Austenit) um. Bei der Hin- und Rückumwandlung

wird dabei Energie verbraucht. Auch diese sogenannte *Pseudoelastizität* wird bereits technologisch genutzt, etwa in Dichtungen und Brillengestellen, für hochdämpfende Legierungen und bei Zahnspannen. Für den Erfolg in der technischen Anwendung der FGL sind drei Aspekte von Bedeutung: (1) Grundlagenuntersuchungen müssen Wege zum Verständnis und damit für die Verbesserung von FG-Eigenschaften aufzeigen. (2) FG-Werkstoffe müssen als Halbzeuge gleichbleibend guter Qua-

lität (Umwandlungsverhalten, Festigkeit) wirtschaftlich hergestellt werden können. Man muß sie bearbeiten und verbinden können (Schweißen). (3) Es müssen Konstruktionsprinzipien gefunden werden, die den besonderen Eigenschaften und Grenzen der FGL angemessen sind. Als zukunftsträchtig gilt insbesondere neben den bereits heute verbreiteten Anwendungen in der Medizintechnik der Einsatz in der Robotik, der Mikrosystemtechnik, der Luft- und Raumfahrt sowie in der Sensorik und Aktorik.

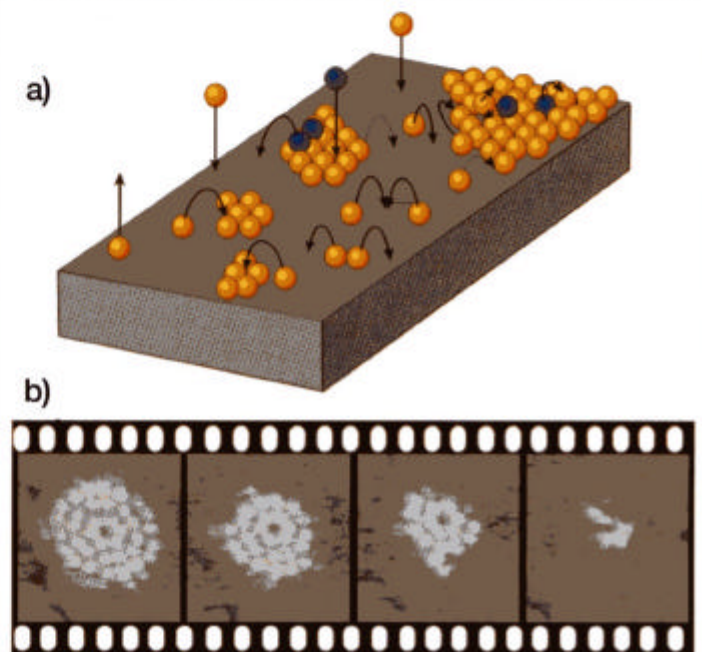
Ulrich Köhler

## Physikalische Grundlagen des Wachstums dünner Schichten

Die Verfügbarkeit dünner, gut geordneter Schichten halbleitender oder metallischer Materialien ist essentielle Voraussetzung für viele wissenschaftliche und technologische Anwendungen. Egal ob die Abscheidung der Schicht aus dem freien Molekülstrahl, reaktiv aus der Gasphase oder in der flüssigen Phase geschieht, das eigentliche Wachstum der Schicht geschieht immer auf der Ober-

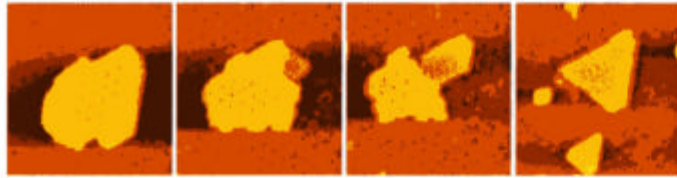
fläche. Die Gruppe „Oberflächenphysik“ in der Experimentalphysik befaßt sich als zentrales Thema mit diesem Wachstumsprozeß. Letztendlich besteht das Kristallwachstum aus der Bewegung einzelner Spezies (Atome oder kleine Molekülgruppen) auf der wachsenden Oberfläche (Bild 2a). Insbesondere auf Halbleiteroberflächen sind die Atome hierbei erst bei einigen

**Bild 2:** a) Atomare Diffusionsbewegungen auf der Oberfläche b) Filmsequenz im Rastertunnelmikroskop bei 450 °C, die den Zerfall einer aus wenigen Atomen bestehenden Siliziuminsel zeigt.



hundert Grad Celsius so beweglich, daß eine geordnete Schicht wachsen kann.

Als Methoden werden Verfahren benötigt, die die atomaren Anordnungen und Bewegungen während des Wachstums zeigen können. Hochauflösende Beugung mit Elektronen



**Bild 3:** Bildung einer Eisensilizidinsel, bei der eine Siliziuminsel verbraucht wird.

liefert zuverlässige Daten über Gitterkonstanten der obersten Schichten. Die Abbildung der atomaren Struktur der Oberfläche gelingt hingegen nur mit der Hilfe der Rastertunnelmikroskopie. Diese Methode ist in der Gruppe derart weiterentwickelt worden, daß sie direkt während des Wachstums, bei Temperaturen bis zu 800°C, angewandt werden kann. Es lassen sich so direkt „Filme“ der atomaren Bewegungen erhalten. Das Beispiel in Bild 2b zeigt das Verhalten einer Siliziuminsel aus nur wenigen Atomen, die nach Unterbrechung des Wachstums instabil ist und zerfällt.

Kennt man erst den genauen zeitlichen Verlauf der Morphologie der wachsenden Schicht, kann man das Wachstum im Computer simulieren und dann durch Anpassung der Parameter die der Bewegung der Atome zugrunde liegenden Prozesse und Anregungsenergien bestimmen. Mit dieser Kenntnis läßt sich das Wachstumsverhalten dann auch für Temperaturen und Wachstumsraten vorhersagen, die der direkten Messung nicht zugänglich sind. Die Effekte, die das Wachstumsverhalten beeinflussen, lassen sich am einfachsten im Fall der Homoepitaxie, also wenn Unterlage und Schicht aus dem gleichen Material sind, verstehen. In diesem Fall stimmen die Gitterparameter überein und es entstehen keine Verspannungen in der Schicht. Im technologisch sehr viel relevanteren Fall der Heteroepitaxie bestehen die Unterlage und die Schicht aus unterschiedlichen Materialien,

deren Gitterkonstanten (oder sogar Kristallstrukturen) nicht zueinander passen. Hier kommt eine Vielzahl von Effekten wie z.B. die Insel- oder Versetzungsbildung hinzu, die oft einem qualitativ hochwertigen Schichtwachstum entgegensteht. Gerade moderne Halbleiterschicht-

strukturen oder magnetische Mehrfachschichten beruhen jedoch essentiell auf der Heteroepitaxie. Ein detailliertes Verständnis des Wachstumsvorgangs ermöglicht hier oft eine gezielte Beeinflussung des Verhaltens. So kann z.B. durch Beimischung einer geringen

Menge eines dritten Stoffes, eines sogenannten „Surfactants“, in einigen Fällen auch unter ungünstigen Bedingungen eine glatte Schicht abgeschieden werden.

Bei höheren Temperaturen liegt das aufgebrauchte Material oft mit der Unterlage. In Bild 3 ist dieser Prozeß für das Beispiel der Eisensilizidbildung gezeigt. Die Siliziumatome in der im linken Bild sichtbaren Insel mischen sich mit dem abgeschiedenen Eisen und bilden eine Silizidinsel, die an der unterschiedlichen Gitterstruktur zu erkennen ist.

Messungen wie die hier gezeigten können über ein besseres Verständnis der physikalischen Grundlagen des Wachstumsprozesses helfen, „Rezepte“ zu entwickeln, die die Qualität dünner Schichten verbessern und neuartige maßgeschneiderte Schichtstrukturen ermöglichen.

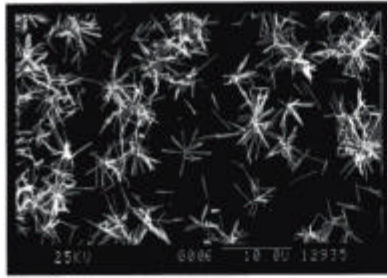
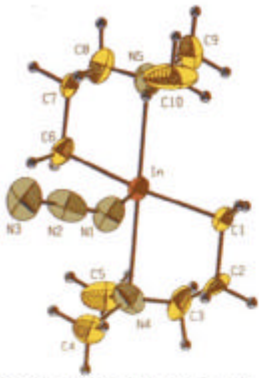
Roland A. Fischer

## *Metallorganische Precursor-Chemie für Neue Materialien*

Ob dünnste Schichten oder feinste Pulver, ob porös, amorph oder kristallin, die Vielfalt an Eigenschaften und Formen der anorganischen Stoffwelt ist Drehscheibe der Materialforschung. Repräsentative Technologiefelder dafür sind Verschleißschutz, Hochleistungskeramik, Photovoltaik, Informationstechnik, Supraleitung und Katalyse. Die Nutzung physikalisch-chemischer möglicher Effekte stößt aber zunehmend an stoffliche Grenzen. Die Metallorganische Precursor-Chemie kann helfen, diese Grenzen zu überwinden. Ein aktueller, am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II bearbeiteter Fall betrifft die Gruppe-III-Nitride. Das quarternäre System AlGaInN ist aufgrund der isomorphen Mischbarkeit und der daraus resultierenden variablen direkten, weiten Bandlücke (1.9 eV InN; 3.45 eV GaN; 6.2 eV AlN), sowie hoher chemischer, mechanischer und thermischer Beständigkeit

in einzigartiger Weise für eine Fülle von Anwendungen geeignet, z. B. in der Optoelektronik („blauer Laser“, energieeffiziente, elektrolumineszente Lichtquellen). Die Herstellung der Nitride als dünne Epitaxieschicht, als nanodisperse Pulver oder kolloidale Lösungen ist schwierig. Für kommerzielle Bauteile, z. B. Leuchtdioden, ist die Metallorganische Chemische Dampfabscheidung (MOCVD) die Methode der Wahl. Bislang müssen dazu gefährliche, selbstentzündliche Metallalkyle, z. B. Trimethylgallium: Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, verdampft und mit 10.000-fachem Überschuß Ammoniak (NH<sub>3</sub>), einem giftigen und aggressiven Gas, bei sehr hohen Temperaturen um 1000 °C an einer Oberfläche zur Reaktion gebracht werden. In einem unlängst publizierten Übersichtsaufsatz von NEUMAYER und EKERDT, zu diesem Thema wird festgestellt: „The most pressing need is for an InN

precursor which deposits high-quality InN at growth temperatures less than 500 °C and allows higher indium mole fractions to be incorporated in device quality ternary and quaternary alloys with gallium and aluminum nitrides“ (Chem. Mater. 1996, 8, 9-25). Die Metallorganische Precursor-Chemie kann solche und ähnliche Probleme innovativ lösen, indem maßgeschneiderte, alternative Vorläuferstoffe entwickelt werden, aus denen das gewünschte Material in prozeßtechnisch einfacher Weise zugänglich wird. Bild 4 zeigt die Molekülstruktur eines solchen neuartigen Indiumnitrid-Precursors. Diese Chemikalie ist unempfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit, nicht selbstentzündlich, und die Herstellung von kristallinen InN nach dem MOCVD-Verfahren gelingt tatsächlich ohne Ammoniak bei Temperaturen um 400 °C! Die Idee ist, die notwendigen Stickstoffatome schon im Precursormolekül in geeigneter Weise an die Indiumatome zu binden und die InN-Einheiten dann mit einer organischen Hülle zu versehen, die sowohl für die verfahrenstechnische Handhabbarkeit als auch für den komplexen Chemismus der Schichtbildung optimale Stoffeigenschaften garantiert. Die wichtige InN-Einheit wird erst durch diesen Trick, gleichsam in chemisch geschützter Form, in der Gasphase transportabel. An der Oberfläche der wachsenden Schicht wird sie infolge einer z. B. thermisch induzierten, selektiven Abspaltung der Ligandhülle dann wieder freigesetzt. Ein solches „Precursorengineering“ ermöglicht es auf molekularer Ebene die chemischen Prozesse zu steuern, welche für der Bildung des Materials entscheidend sind. Nur in konsequenter interdisziplinärer Zusammenarbeit mit Oberflächen- und Festkörperphysik sowie Physikalischer Chemie kann das Potential der metallorganischen Precursorchemie voll entfaltet und das Ziel eines Technologietransfers erreicht werden. Die dazu erforderlichen Kooperationen werden zur Zeit aufgebaut.



**Bild 4:** (Links) Molekularstruktur von Azido [bis(dimethylamino)phosphoryl]indium („AZIN“), ein sogenannter Einkomponenten-Precursor zur Metallorganischen chemischen Dampfabscheidung (MOCVD) dünner Schichten und Nanokristalliten aus Indiumnitrid. (Rechts) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von InN-Kristalliten, die auf einer Saphir-Oberfläche (0001-Orientierung) bei 400° C aus „AZIN“ gewachsen sind. Aufgrund gehemmter Nukleation und stark anisotropem Wachstum bildeten sich Büschel aus Indiumnitrid-Whiskern.

Ulrich Wieser, Bernd Klehn, Ulrich Kunze

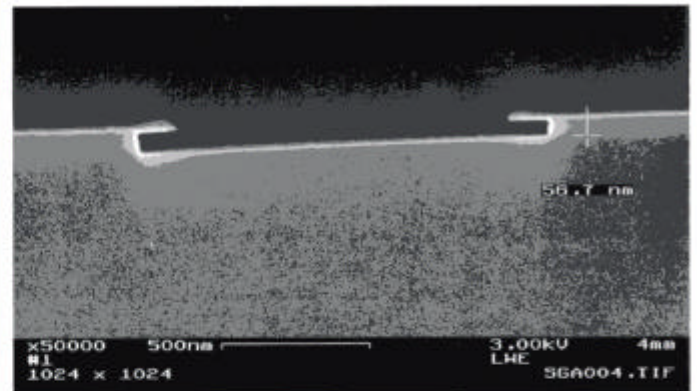
## Nanostrukturierung von Halbleiterschichtsystemen

Die Herstellung von lateralen Strukturen auf der Längenskala von einigen zehn Nanometern (nm), die *Nanostrukturierung*, gilt als Schlüssel für die Weiterentwicklung hochintegrierter Schaltungen über das nächste Jahrzehnt hinaus. Ausgangspunkt für die Herstellung

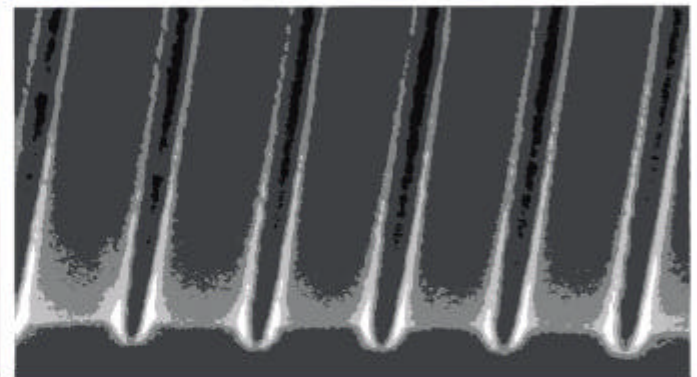
von lateralen Strukturen sind durch die Kristalleigenschaften bestimmten Anisotropie, wodurch z.B. eine V-förmige Nut in das Material hineingeschnitten werden kann. Durch Bedeckung großer Teile der Oberfläche mit einem ätzresistenten Polymerfilm (Fotolack) wird der Ätzangriff auf bestimmte Stellen

Die Ätze stoppt abrupt am unteren Heteroübergang, d.h. sie greift Si nicht nachweisbar an. Durch die absichtlich lang gewählte Ätzzeit wird die Si-Deckschicht ca. 150 nm tief unterätzt und die Si-Deckschicht bildet

abgetragen und nach dem Entfernen des Resistfilms mit TMAH V-förmige Nuten entlang der Linien in die Oberfläche geätzt (Bild 6).



**Bild 5:** Spaltfläche durch eine Si/SiGe-Heterostruktur senkrecht zu einer geätzten Nut in einer Aufnahme mittels Rasterelektronenmikroskop. Der SiGe-Film ist als hellerer Streifen vom dunkleren Si-Substrat unterscheidbar. Die freistehenden Si-Stege sind 10 nm dick.



von lateralen Strukturen auf der Längenskala von einigen zehn Nanometern (nm), die *Nanostrukturierung*, gilt als Schlüssel für die Weiterentwicklung hochintegrierter Schaltungen über das nächste Jahrzehnt hinaus. Ausgangspunkt für die Herstellung von lateralen Strukturen sind durch die Kristalleigenschaften bestimmten Anisotropie, wodurch z.B. eine V-förmige Nut in das Material hineingeschnitten werden kann. Durch Bedeckung großer Teile der Oberfläche mit einem ätzresistenten Polymerfilm (Fotolack) wird der Ätzangriff auf bestimmte Stellen

von lateralen Strukturen sind durch die Kristalleigenschaften bestimmten Anisotropie, wodurch z.B. eine V-förmige Nut in das Material hineingeschnitten werden kann. Durch Bedeckung großer Teile der Oberfläche mit einem ätzresistenten Polymerfilm (Fotolack) wird der Ätzangriff auf bestimmte Stellen



**Bild 6:** Spaltfläche durch eine Si/SiGe-Heterostruktur senkrecht zu einer geätzten Nut in einer Aufnahme mittels Rasterelektronenmikroskop.

von lateralen Strukturen sind durch die Kristalleigenschaften bestimmten Anisotropie, wodurch z.B. eine V-förmige Nut in das Material hineingeschnitten werden kann. Durch Bedeckung großer Teile der Oberfläche mit einem ätzresistenten Polymerfilm (Fotolack) wird der Ätzangriff auf bestimmte Stellen

von lateralen Strukturen sind durch die Kristalleigenschaften bestimmten Anisotropie, wodurch z.B. eine V-förmige Nut in das Material hineingeschnitten werden kann. Durch Bedeckung großer Teile der Oberfläche mit einem ätzresistenten Polymerfilm (Fotolack) wird der Ätzangriff auf bestimmte Stellen