

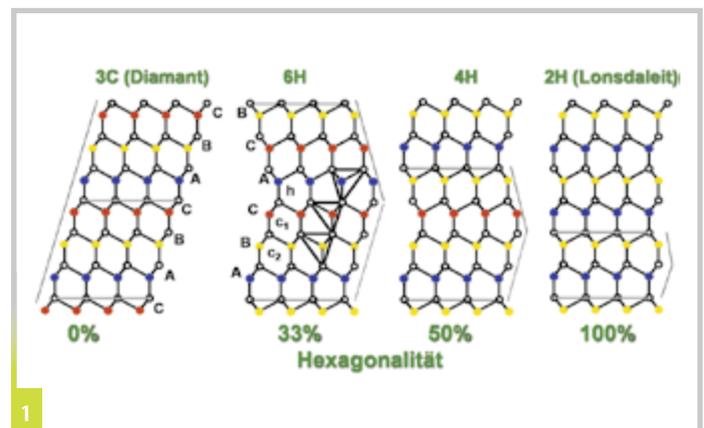
# Kristallstrukturengineering

## ZUR ENTWICKLUNG NANOELEKTRISCHER BAUELEMENTE

Materialien können bei gleicher chemischer Zusammensetzung mit verschiedenen räumlichen Anordnungen der Atome (Kristallstrukturen) auftreten und daher unterschiedliche physikalische Eigenschaften aufweisen.

Wissenschaftler vom Institut für Materialien und Bauelemente der Elektronik berichten, wie die gezielte Nutzung dieses Phänomens, auch bezeichnet als Kristallstrukturengineering, zu neuartigen nanoelektronischen Bauelementen führen kann.

Die Entwicklung der Mikroelektronik war in den letzten Jahrzehnten hauptsächlich durch die ständige Reduzierung der Strukturmaße (Skalierung) geprägt. Diese Entwicklung ist kurz vor ihrem Endpunkt, da eine weitere Verkleinerung der Strukturen an physikalische Grenzen stößt. Gegenwärtig besitzen modernste Transistoren bereits Kanallängen von unter 30 nm (ein Nanometer entspricht 0,000000001 m), das sind nur noch einige Hundert Atome. Deshalb findet eine massive Intensivierung der Forschung an alternativen Bauelement- und Systemkonzepten statt, die die weitere Entwicklung der Elektronik sichern soll. Diese Forschung zielt unter anderem auf die Nutzbarmachung von Quanten-Effekten, die erst bei Strukturen im Bereich weniger Nanometer auftreten, sowie auf neuartige Strukturierungsverfahren und Materialkombinationen. Wesentliche Grundbausteine zukünftiger, nanoelektronischer Bauelemente zur Nutzung quantenmechanischer Effekte sind vor allem Halbleiter-Heterostrukturen, das heißt kristalline, epitaktisch mit Atomlagengenauigkeit aufeinander aufgewachsene Materialien, mit denen atomar scharfe Energiebarrieren, Quantenkanäle und kontrolliert verlaufende Bandprofile mit Abmessungen im Nanometerbereich realisiert werden können. Damit verbunden ist aber



eine Vielzahl von neuen Problemen, wie die von der Grenzfläche zwischen den unterschiedlichen Materialien ausgehende Defekte sowie Interdiffusion oder Streueffekte der Ladungsträger an den Grenzflächendefekten. Benötigt werden verstärkt »*man-made*« Materialien, deren Eigenschaften bisher nur durch Kombination verschiedener Materialien genau auf den Anwendungszweck zugeschnitten werden können. Man spricht hier auch vom *Materialengineering*.

Seit einiger Zeit wird eine neue Art von Halbleiter-Heterostruktur diskutiert, die aus Schichten nur eines Materials in unterschiedlichen Kristallstrukturen besteht. Bei diesem auch als *Kristallstrukturengineering* bezeichneten Weg wird ein Effekt ausgenutzt, der als Polymorphie bekannt ist. Die unterschiedlichen Er-

scheinungsformen eines Materials haben die gleiche chemische Zusammensetzung (Stöchiometrie), unterscheiden sich aber in der räumlichen Anordnung der Atome (Kristallstrukturen) und besitzen daher unterschiedliche physikalische Eigenschaften. Ein typisches Beispiel hierfür sind die beiden bekanntesten Kristallstrukturen des Kohlenstoffs, Diamant und Graphit, die sehr unterschiedliche Eigenschaften besitzen. Weißer Phosphor, roter Phosphor, schwarzer Phosphor und violetter Phosphor sind polymorphe Modifikationen des Phosphors. Auch manche organische Moleküle wie beispielsweise Arzneistoffe, Pigmente oder Fette können im kristallinen Zustand polymorph auftreten.

Auch verschiedene herkömmliche Halbleiter, wie die II-VI Verbindungen ZnS und CdSe,

die Gruppe III-Nitride oder Siliziumkarbid (SiC), können in verschiedenen Kristallstrukturen auftreten. Diese Materialien zeigen hierbei in der Regel eine Änderung in der atomaren Anordnung nur in einer Richtung (eindimensionale Polymorphie), die man auch als Polytypie bezeichnet (siehe *Abbildung 1*). Die Anordnung benachbarter Kristallbereiche kann in diesem Fall durch eine Rotation um  $180^\circ$  gegeneinander oder eine Spiegelung an ihrer Kontaktebene beschrieben werden. Hieraus resultiert in einem perfekten Kristallgitter ein Kristalldefekt, den man als  $180^\circ$ -Rotationszwilling oder Zwillingsstapelfehler bezeichnet. Der periodische Einbau eines solchen Kristalldefektes führt zu einer Umwandlung der Kristallstruktur, die dann wiederum perfekt bezüglich der neuen Atom-anordnung ist. Der Abstand zwischen den periodisch eingebauten Kristalldefekten (Periodizität), das heißt die Anordnung der verschiedenen orientierten Kristallbereichen aufeinander, bestimmt hierbei die neue Kristallstruktur. Für größere Abstände von periodisch eingebauten Kristalldefekten sprechen wir zunächst von sogenannten Zwillingsübergittern. Mit einer Verringerung der Abstände kann in Abhängigkeit von der Periodizität beispielsweise das perfekte, ungestörte kubische Kristallgitter in verschiedene hexagonale und rhomboedrische Strukturen überführt werden. Die unterschiedlichen Kristallstrukturen werden als Polytypen bezeichnet. Eine Heterostruktur aus unterschiedlichen Polytypen bezeichnet man als heteropolytypische Struktur. Da in diesem Fall die unterschiedlichen Bestandteile aus nur einem Material bestehen, sind die Grenzflächen innerhalb einer solchen Struktur von Natur aus frei von Defekten, gitterangepasst und kohärent.

Das große Interesse an Zwillingsübergittern und heteropolytypischen Strukturen basiert auf der zu erwartenden Möglichkeit der breiten Variation der elektronischen und optischen Eigenschaften mit nur einem Material, wie es sonst nur durch Variation verschiedener Materialien möglich ist. Hierdurch können einerseits die beim konventionellen *Materialengineering* auftretenden Nachteile vermieden

tern Quanteneffekte ausbilden können.<sup>4</sup> Dies würde neue Anwendungsfelder für Silizium eröffnen, wie Resonante Tunnelioden oder andere Bauelemente, die auf Quanteneffekten basieren, bis hin zu effektiveren Fotozellen auf der Basis von Si. Darüber hinaus geben Berechnungen Grund zu der Annahme, dass die Integration von solchen Silizium-Nanostrukturen in die Si-Technologie, gegenüber der

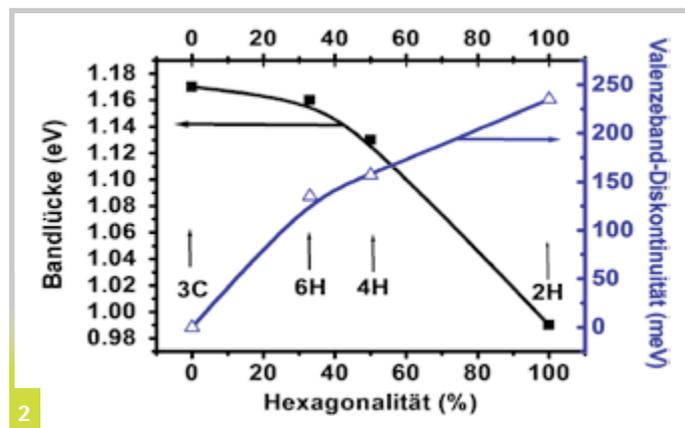


Abbildung 1  
Stapelfolge in  $[111]$  bzw.  $[0001]$ -Richtung für die häufigsten dicht-gepackten Polytypen (a) 3C; (b) 6H; (c) 4H; (d) 2H (graue Linien markieren Grenzen der Einheitszelle).

Abbildung 2  
Bandabstand von Si und Valenzbanddiskontinuität zu kubischem Si als Funktion der Hexagonalität (berechnete Werte siehe Verweis 6).

werden, zum anderen können neuartige, bisher nicht realisierte Eigenschaften genutzt werden.<sup>1</sup>

### Eigenschaften von Si-Polytypen und heteropolytypischen Strukturen

Für Silizium, das Basismaterial der heutigen Elektronik, werden Polytypen und heteropolytypische Strukturen beziehungsweise deren vermutete Eigenschaften seit einiger Zeit diskutiert.<sup>2,3</sup> Die verschiedenen Polytypen des Siliziums wurden bisher kaum untersucht; heteropolytypische Silizium-Strukturen konnten experimentell noch nicht realisiert werden. Allerdings zeigen theoretische Untersuchungen, dass sich in Schichtstapeln mit sehr dünnen Bereichen unterschiedlicher Si-Strukturtypen (Nanostrukturen) und Zwillingsübergit-

herkömmlichen Kombination von Silizium mit anderen kristallinen Materialien, wie Silizium/Germanium-Mischschichten einige zusätzliche Vorteile hat, wie das Fehlen von Streueffekten durch Mischkomponenten oder von spannungsinduzierten Defekten. Ebenso spielt die Verbreiterung der Grenzfläche durch Interdiffusion beim Einsatz von nur einem Material keine Rolle. Das würde zusätzliche Freiheitsgrade im Design zukünftiger Silizium-basierender elektronischer Bauelemente ermöglichen.

Nichtkubisches Silizium ist auch ein indirekter Halbleiter, dessen fundamentale Bandlücke mit abnehmendem Abstand der Zwillingsstapelfehler (zunehmender Hexagonalität) kleiner werden sollte (*Abbildung 2*). Aus Photoleitungsmessungen wurde beispielsweise für hexagonales

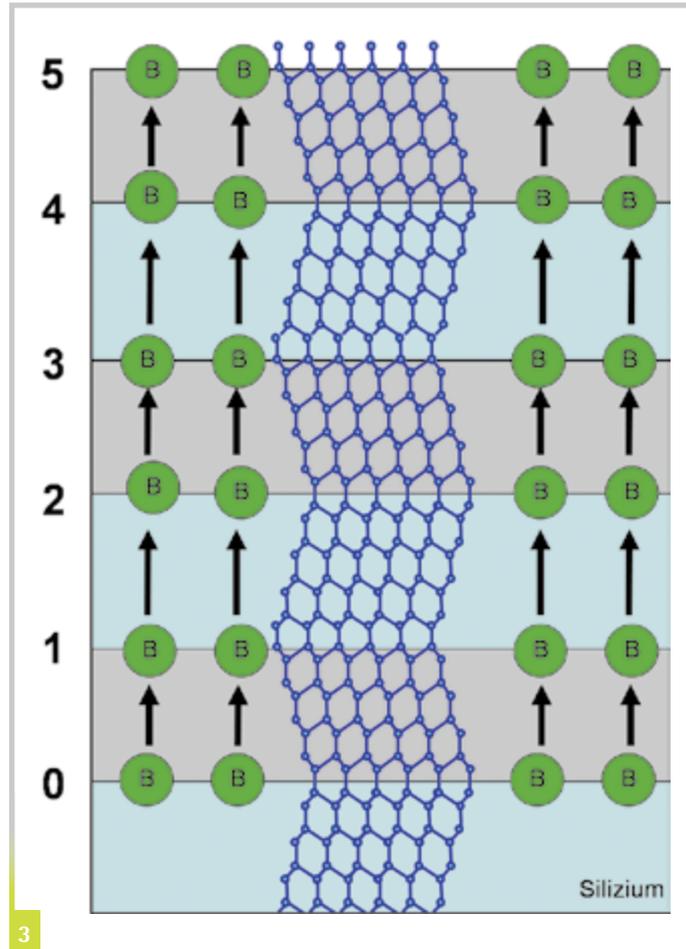


Abbildung 3  
Schematischer Ablauf der Strukturmodifizierung des Siliziums im Beschichtungs-Temperatur-Zyklus.

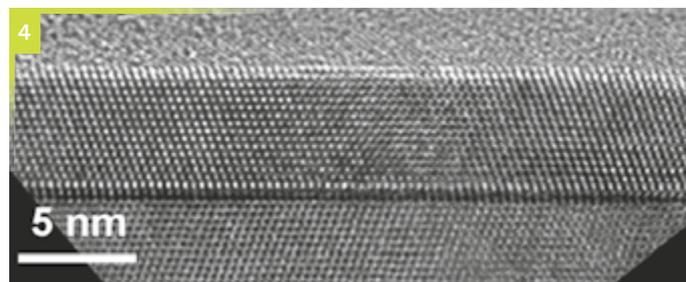


Abbildung 4  
TEM-Querschnittsaufnahme einer Si-Schicht, gewachsen bei 700 K auf einem mit circa 0.4 ML Bor bedeckten Si(111) Substrat mit einem Zwillingsstapelfehler in der Grenzfläche Substrat/Schicht.

Si ein Wert von 0.8 eV abgeschätzt<sup>5</sup> (kubisches Silizium hat eine Bandlücke von 1,1 eV). Es ist weiterhin zu erwarten, dass sich durch die Modifizierung der Kristallstruktur des Si und der damit verbundenen Änderung der elektronischen Struktur die Beweglichkeit der Ladungsträger, insbesondere der Löcher, erhöht.<sup>6</sup> Dies wäre ein weiterer Vorteil für den Einsatz von Si mit modifizierter Kristallstruktur in schnellen elektronischen Bauelementen.

#### Herstellung von nichtkubischen Silizium-Heterostrukturen

Während kubisches Silizium einkristallin mit Kristalldurchmessern von bis zu 450 mm hergestellt werden kann, ist die Herstellung von kristallinem nicht-kubischem Si nur unter extremen Bedingungen (ähnlich denen der Diamantherstellung) möglich. Dies ist nicht zuletzt auf die hohe Stapelfehlerenergie des Siliziums zurückzuführen.<sup>7</sup> Es wurde

bereits vor mehr als 40 Jahren darüber berichtet, dass sich unter hohem Druck und einer gleichzeitigen Wärmebehandlung kubisches Si in hexagonales Si umwandelt.<sup>8</sup> Derartige extreme Bedingungen sind in einem Herstellungsprozess durch Epitaxie nicht realisierbar. Epitaxie ist eine Form des Kristallwachstums, bei welcher die Kristallstruktur der aufwachsenden Schicht sich der des kristallinen Substrates anpasst, solange die physikalischen Eigenschaften (insbesondere die Gitterparameter) der beiden Materialien nicht zu stark voneinander abweichen. Der einzig mögliche Weg zum epitaktischen Wachstum von polymorphen Silizium-Heterostrukturen kann nur darin bestehen, die azimutale Orientierung jeder einzelnen atomaren Gitterebene beziehungsweise von Gruppen von Gitterebenen in Bezug auf die Unterlage gezielt durch eine Modifizierung der Wachstumsbedingungen einzustellen, das heißt für Silizium in die [111]-Kristallrichtung periodisch Rotationszwillinge während des Wachstums in die Schicht einzubauen. Dies lässt sich nur für (111)-orientierte Si-Substrate realisieren. Hierbei ist es wichtig, das Schichtwachstum durch einen Keimbildungsprozess zu realisieren. Die Orientierung der Keime relativ zur Unterlage wird dabei durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche des Substrats und die Wachstumsbedingungen bestimmt. Eine gezielte Änderung der freien Oberflächenenergie sollte es ermöglichen, die Orientierung der Keime und damit die Stapelfolge der Si-Doppellagen definiert einzustellen.

An der Leibniz Universität Hannover konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, Si-Schichten mit einer periodisch veränderten Anordnung der Atomlagen (Zwillingsstapel Fehlern) auf Si(111) Substraten herzustellen.<sup>9</sup> Hierbei wird

auf die Si-Oberfläche zunächst  $\frac{1}{3}$  Monolage Bor aufgedampft und einer thermischen Behandlung bei 750 °C für einige Minuten ausgesetzt. Hierdurch wechseln die kleinen Bor-Atome in energetisch bevorzugte Plätze unterhalb der ersten Si-Atomlage. Dies beeinflusst die Eigenschaften der Si-Oberfläche und damit die Anordnung der Si-Atome in der Si-Schicht, die im nachfolgenden Prozess auf dieser Oberfläche aufgewachsen werden. Das Wachstum wird nach dem Aufbringen der für eine bestimmte Schichtdicke notwendigen Si-Menge unterbrochen. Nachfolgend wird die Probe wiederum einer Hochtemperaturbehandlung unterzogen. Durch die hierdurch hervorgerufene thermische Aktivierung wechseln die vergrabenen Bor-Atome wiederum in die bevorzugten Si-Oberflächenplätze und der Wachstumszyklus kann fortgesetzt werden. Durch den in *Abbildung 3* gezeigten Wachstumszyklus ist es möglich, gezielt Si-Schichten mit einer mo-

mit dem Transmissionselektronenmikroskop die erwartete veränderte Orientierung der Si-Schicht (*Abbildung 4*) mit einer scharfen Grenzfläche. Die Schicht ist gegenüber dem Substrat in der Verwachsungsebene um 180° azimuthal gedreht, was dem Auftreten einer Zwillingsgrenze (Rotationszwilling) in der Schicht/Substrat-Grenzfläche entspricht. Die *Abbildungen 5a und 5b* zeigen an der Leibniz Universität hergestellte Si-Schichtstapel mit einer Periodizität der Zwillingsstapelfehler von 12 bzw. 16 Monolagen (ML) Silizium. Diese periodische Anordnung kann als Zwillingsübergitter aufgefasst werden, für das bereits neuartige Eigenschaften erwartet werden können.

Aus Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop wird allerdings auch deutlich, dass die homogenen Bereiche derzeit nur im Bereich von maximal einigen hundert Nanometern Ausdehnung liegen. Hier macht sich bemerkbar, dass Si-Substrate immer ge-

stuft sind. Selbst bei höchstem präparativen Aufwand ist es nicht möglich, dass die Oberfläche der aus dem Volumenkristall geschnittenen Si-Scheiben exakt mit einer Si-Atomlage korrespondiert. Dieser Fehlschnitt führt zur Ausbildung atomarer Stufen auf der Oberfläche, die die Fehlorientierung ausgleichen. Die in unseren Untersuchungen verwendeten Si(111) Substrate hatten einen Fehlschnitt von nur 0,1°, was zu einem mittleren Stufenabstand (Terrassenbreite) von etwa 170 nm auf der Si(111) Oberfläche führt. Die Bildung von Keimen in gleicher Orientierung und gleicher atomarer Anordnung auf benachbarten Terrassen führt durch das laterale Wachstum der Inseln während des weiteren Prozesses und die Koaleszenz der Inseln über die Stufenkante hinweg zur Ausbildung von unerwünschten Kristalldefekten. Diese Defekte werden als inkohärente Zwillingskorngrenzen bezeichnet (*Abbildung 6*). Dies begrenzt das Wachstum homo-

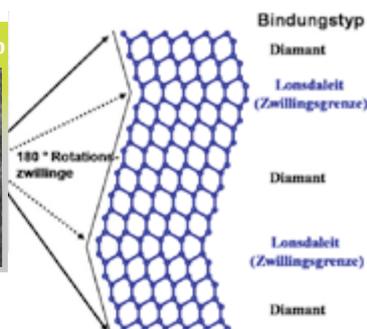
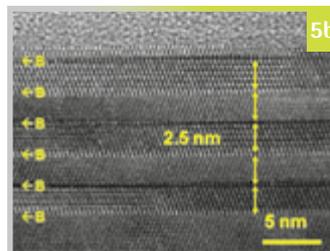
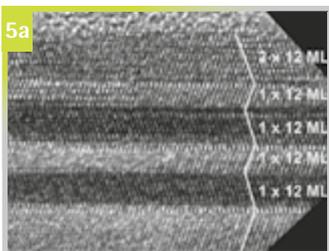


Abbildung 5  
TEM-Querschnittsaufnahmen von a) Si Schichtstapel mit 12-fach periodischer Anordnung von Grenzflächenzwillingen; b) Si-Schichtstapel mit 16-fach periodischer Anordnung der Grenzflächenzwillingen und der hieraus resultierenden Bindungskonfiguration in den Bereichen der Struktur.

difizierten Kristallstruktur herzustellen. Die einzelnen Schritte im Wachstumszyklus können dabei *in situ* (also direkt während des Prozesses) mittels Elektronenbeugung und Photoelektronen-Spektroskopie beobachtet und somit auch gezielt beeinflusst werden.<sup>10</sup> Es wurden erstmals Schichten mit unterschiedlicher Periodizität definiert und reproduzierbar realisiert. Das Wachstum von zunächst nur einer Si-Schicht auf einer Bor-bedeckten Si(111) Oberfläche zeigt in der Aufnahme

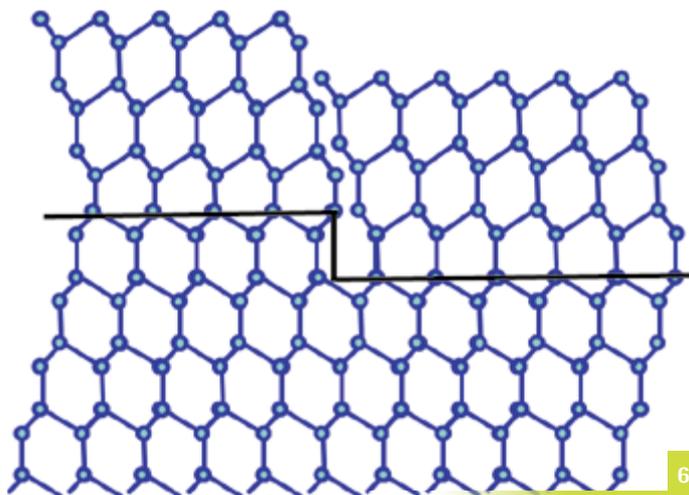


Abbildung 6  
Illustration der Ausbildung einer inkohärenten Zwillingskorn-grenze durch inkohärente Keimbildung in Zwillingsposition auf benachbarten Terrassen.



**Prof. Dr. H. Jörg Osten**

Jahrgang 1957, leitet seit 2002 das Institut für Materialien und Bauelemente der Elektronik an der Leibniz Universität Hannover und ist Vorstandsmitglied des Laboratoriums für Nano- und Quantenengineering. Das Institut beschäftigt sich mit neuartigen Entwicklungen für die Si-basierende Mikro- und Nanoelektronik. Die Forschung konzentriert sich auf neue, insbesondere kristalline Materialien sowie Bauelementekonzepte auf Silizium. Kontakt: [osten@mbe.uni-hannover.de](mailto:osten@mbe.uni-hannover.de)



**Apl. Prof. Dr. rer. nat. habil. Andreas Fissel**

Jahrgang 1957, ist seit 2002 als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Laboratorium für Informationstechnologie der Fakultät für Elektrotechnik und Informatik angestellt. Seine Arbeitsschwerpunkte sind: Herstellung und Charakterisierung von Eigenschaften kristalliner Halbleiterheterostrukturen und von neuen Materialien für die Si-basierende Nano- und Mikroelektronik. Kontakt: [fissel@lfi.uni-hannover.de](mailto:fissel@lfi.uni-hannover.de)

Technologie hergestellt werden können. Mesas mit einer lateralen Ausdehnung im Bereich der mittleren Diffusionslängen der Siliziumatome bieten die Möglichkeit der Präparation stufenfreier Oberflächen. Die Epitaxie auf solchen stufenfreien Mesa-Oberflächen verhindert die Bildung inkohärenten Zwillingsgrenzen. Bei einer Mesagröße von 8 µm (Mikrometer) sind beispielsweise bei einem Fehlschnitt von 0,1° noch etwa 50 Stufen vorhanden, die in einem Epitaxieprozess durch

**Literatur**

- 1 R.E. Algra et al., Nature 256 (2008) 369; P. Caroff et al., Nature Nanotechnol. 4 (2008) 50; F.C. Ross, Nature Nanotechnology 4 (2009) 17; A.K. Dick et al., Nanoletter 10 (2010) 3494, P. Caroff, et al., IEEE Journal of selected Topics in Quantum Electronics 17 (2011) 829.
- 2 M. Murayama und T. Nakayama, J. Phys. Soc. Jap. 61 (1992) 2419; Phys. Rev. B 49 (1994) 4710.
- 3 C. Raffy et al., Phys. Rev. B 66 (2002) 075201.
- 4 Z. Ikonic et al., Phys. Rev. B 48(1993)17181.
- 5 J.M. Besson et al., Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 473.
- 6 C. Persson and E. Janzen, J. Phys.: Condens. Matter 10 (1998) 10549.
- 7 P. Käckell et al., Phys. Rev. B 58 (1998) 1326.
- 8 R.H. Wentorf and J.S. Kasper, Science 139 (1963) 338.

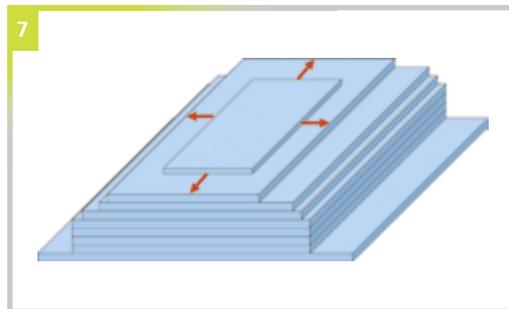


Abbildung 7  
Illustration der Präparation stufenfreier Mesa-Oberflächen durch Stufenfluss in der Epitaxie

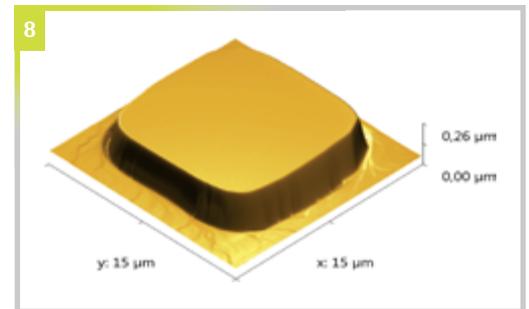


Abbildung 8  
Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer 10x10 µm² stufenfreien Mesaoberfläche.

gener, heteropolytypischer Strukturen oder Zwillingsgübergitter auf etwa die Dimensionen der Terrassenbreite.

Da Substrate ohne Stufen, das heißt mit einer exakten Orientierung der Oberflächen gegenüber den atomaren Netzebenen des Kristallgitters nicht herstellbar sind, besteht der einzige Ausweg im Wachstum auf kleineren, definierten Substratbereichen (Mesa), die durch eine Strukturierung der Substratoberfläche definiert mit Standardschritten der Si-

einen jetzt gewünschten Stufenfluss zu den Kanten der Mesa hin ausgewachsen werden können (Abbildung 7). In unseren bisherigen Untersuchungen gelang es, Mesas mit einer Fläche von 10 x 10 µm² stufenfrei herzustellen.<sup>11</sup> Abbildung 8 zeigt hierzu ein repräsentatives Beispiel. Dies versetzt uns jetzt in die Lage, perfektere Übergitter herzustellen und ihre elektrischen und elektronischen Eigenschaften erstmals genauer zu untersuchen.

- 9 A. Fissel, E. Bugiel, C. L. Wang, H. J. Osten, J. Crystal Growth 209 (2006) 392; A. Fissel, J. Krügener, E. Bugiel, T. Block, H.J. Osten, IEEE Proceedings, COMMAD 08, pp. 148-151.
- 10 J. Krügener, H.J. Osten, A. Fissel, Physical Review B 83 (2011) 205303.; A. Fissel, J. Krügener, H.J. Osten, Journal of Crystal Growth 323 (2011) 144; A. Fissel, J. Krügener, D. Schwendt, H. J. Osten, phys. stat. sol. (a) 207 (2010) 245; A. Fissel, J. Krügener, H.J. Osten, Surf. Sci. 603 (2009) 477.
- 11 J. Krügener, H.J. Osten, A. Fissel, Surf. Sci. 618 (2013) 27-35; A. Fissel, J. Krügener, H.J. Osten, Phys. Stat. Sol. (c) 10-11 (2012) 2050-2053.