



Leibniz-Institut für Kristallzüchtung

im Forschungsverbund Berlin e.V.

Annual Report

2010/11



Leibniz-Institut für Kristallzüchtung
Director: Prof. Dr. Roberto Fornari
Max-Born-Straße 2
12489 Berlin

Phone +49 (0)30 6392 3001
Fax +49 (0)30 6392 3003
Email cryst@ikz-berlin.de
Online www.ikz-berlin.de

Annual Report 2010/11

Reporting period: 7/2010 - 12/2011
Editor: Dr. Maike Schröder
Layout & typesetting: unicom-berlin.de
Cover picture: Lothar M. Peter

All rights reserved.
Reproduction requires the permission of the director of the institute.

© Leibniz-Institut für Kristallzüchtung
im Forschungsverbund Berlin e.V.
Berlin, Juli 2012



Leibniz-Institut für Kristallzüchtung
im Forschungsverbund Berlin e.V.

Annual Report 2010/11



Dear readers, dear colleagues,

in the last year the Leibniz Institute for Crystal Growth has reached again important scientific and technological goals. For the first time worldwide large single crystals of indium oxide were grown from the melt and delivered to different partners for further characterization and epitaxial growth. The study of the effects of travelling magnetic fields on the melt growth, initiated in 2005 with the project KRISTMAG® and continued till June 2011 in the frame of the project AVANTSOLAR, was successfully concluded. In these six years IKZ has accumulated a huge technological and scientific know-how which will further be applied in three areas: design of crystal growth systems equipped with magnet-heater modules, application of non-stationary magnetic fields to multicrystalline and monocrystalline solar silicon, as well as to VGF growth of gallium arsenide. We look forward to further advancement in all three areas. The possibility of using cheaper starting materials for the FZ or pedestal methods, for example silicon granules, instead of the usual expensive polycrystalline bars, was successfully demonstrated and patented. The development of a crucible-free growth system coupled to the use of cheaper starting materials might indeed create new perspectives for the cost-effective application of FZ technology also in the solar field. The silicon carbide epitaxy was optimized for 3" substrates and high quality p/n junctions were obtained. These epitaxial structures served as basis for the fabrication of efficient deep-UV detectors in cooperation with the Ferdinand Braun Institute and the company sgLux GmbH. A beautiful example of collaboration between three partners in Adlershof indeed! Also the sublimation of AlN made consistent progress and the first AlN substrates "made in IKZ" were delivered to research partners. In the area of dielectric crystals, we have to register the extension of the family of scandate crystals with new entries, namely the mixed crystals (GdSm)ScO₃ and (SmNd)ScO₃. With this achievement IKZ is now able to supply a full range of substrates for the deposition of advanced perovskite layers, allowing a fine tuning of the strain in the films and, consequently, of the physical properties. The readers will find many more results and highlights in the next pages.

Liebe Leser und Kollegen,

erneut hat das Leibniz-Institut für Kristallzüchtung im letzten Jahr bedeutende wissenschaftliche und technologische Ziele erreicht. Weltweit erstmalig wurden große Indiumoxid-Einkristalle aus der Schmelze gezüchtet und entsprechend konnten Proben an verschiedene Partner für die weitere Charakterisierung und Epitaxie geliefert werden. Die in 2005 mit dem Projekt KRISTMAG® begonnenen Untersuchungen zur Auswirkung von Wandermagnetfeldern auf die Kristallzüchtung aus der Schmelze wurden im Rahmen des Projekts AVANTSOLAR weitergeführt, das im Juni 2011 erfolgreich abgeschlossen wurde. In diesen sechs Jahren hat das IKZ ein signifikantes Know-How aufgebaut, das derzeit in folgenden drei Bereichen Anwendung findet: in der Entwicklung von Züchtungsanlagen, ausgerüstet mit einem Heizer-Magnet-Modul, in der Anwendung von nicht-stationären Magnetfeldern bei der Züchtung von multi- und monokristallinem Silizium, sowie bei der VGF-Züchtung von Galliumarsenid. Wir sehen den weiteren Entwicklungen in diesen Bereichen erwartungsvoll entgegen. Ein Verfahren, das den Einsatz von günstigeren Ausgangsmaterialien für die FZ- oder Pedestalmethode ermöglicht, wurde erfolgreich demonstriert und zum Patent angemeldet. Statt der üblicherweise verwendeten polykristallinen Siliziumstäbe ermöglicht dieses Verfahren z.B. auch den Einsatz des günstigeren Siliziumgranulats. Gemeinsam mit der Entwicklung eines tiegelfreien Züchtungssystems könnte der Einsatz dieser Ausgangsmaterialien tatsächlich neue Perspektiven für die kostengünstige Anwendung der FZ-Technologie im Bereich der Photovoltaik eröffnen. Ein wirklich hervorragendes Beispiel für die erfolgreiche Zusammenarbeit dreier Partner in Adlershof findet sich im Bereich der Siliciumcarbid-Epitaxie, die für 3-Zoll Substrate optimiert wurde. Die erzeugten epitaxialen Strukturen zeigen hochwertige p/n-Übergänge und bilden die Grundlage für die Herstellung von effizienten deep-UV-Detektoren durch das Ferdinand-Braun-Institut und die sgLux SolGel Technologies GmbH. Weiterhin machte die Sublimation von AlN kontinuierliche Fortschritte, die ersten AlN-Substrate „Made in IKZ“ wurden an die Forschungspartner geliefert. Im Bereich der dielektrischen Kristalle wurde die Familie der Seltenerdscandate durch neue Mitglieder, nämlich durch die gemischten Kristalle (GdSm)ScO₃ und (SmNd)ScO₃, erweitert. Mit diesem Erfolg ist das IKZ nun in der Lage, ein breites Spektrum von Substraten für die Abscheidung von Perowskitschichten zur Verfügung zu stellen. Sie ermöglichen die sehr feine Einstellung der Spannung in den aufgewachsenen Schichten und damit entsprechend auch der physikalischen Eigenschaften. Auf den Seiten dieses Berichts werden Sie viele weitere Ergebnisse und Highlights finden.

In 2011 organisierte das IKZ den 5th International Workshop on Crystal Growth Technology, der damit definitiv in Berlin etabliert wurde, und war stark in die Organisation der German Polish Conference on Crystal Growth in Frankfurt/Oder und Slubice eingebunden. Zahlreiche IKZ-Mitarbeiter

During 2011 IKZ organized the 5th Intern. Workshop on Crystal Growth Technology, now definitely established in Berlin, and was involved in the organization of the Joint Polish-German Conference on Crystal Growth in Frankfurt/Oder and Slubice. Many IKZ co-workers substantially contributed to the success of both events, as Chairmen, members of the Programme Committees and local organizers.

The funding from projects and third parties amounted 2.4 M Euro in 2011. Remarkably, this high amount came for about two thirds from projects in cooperation with industrial partners, which confirms the strong application-oriented nature of IKZ.

The IKZ re-organization was successfully concluded. The future structure of IKZ will be based on three crystal growth departments, an interdisciplinary section, which will support the growth activities with simulation, crystal processing and characterization, and the group of general service. The corresponding formal steps, like for instance the modification of the IKZ statute, have been completed and we started appointing the heads of the departments. To this extent new joint employment with Berlin universities are foreseen and partly implemented.

The construction works were timely concluded at the end of 2010. An investment of 2.6 M Euro, in largest part coming from the so-called "Konjunkturpaket II", allowed us to solve the problem of overcrowded offices and laboratories, posing the conditions for a more effective research activity and a further development of the institute. The new areas were officially inaugurated in April 2011.

I would like to conclude my preface to the Report 2011 with the most pleasant news: the institute has overcome, with very good marks, its seven-year evaluation. We worked hard to compile a clear and complete report for the expert commission and to prepare the institute inspection which took place on 13th and 14th December 2011, but this preparatory phase was also a good opportunity for reflecting about today's activities and planning future tasks. The results of the assessment are however a good remuneration for our efforts; the expert panel rated most of our research themes as very good and in few cases as excellent. We can now confidently look forward to the conclusion of the evaluation process which should sanction the support of the Federal Government and the German States for the next seven years. The good marks obtained by IKZ at this periodic assessment are primarily due to the engagement and valuable work of our scientists and technicians, to the continuous support and advices of our external scientific board and to the stimulating cooperation with many academic and industrial partners. I wish to express my gratitude to all of them.

I wish you a pleasant reading, yours

Roberto Fornari
Director of IKZ
Berlin, March 2012

trugen substantiell zum Erfolg dieser Veranstaltung bei, als Chairmen, als Mitglieder des Programmkomitees und in der Organisation vor Ort.

Die Drittmittel aus Projekten beliefen sich in 2011 auf 2,4 Mio. Euro. Bemerkenswert ist jedoch der Anteil von Projekten mit Beteiligung der Industrie, der ca. zwei Drittel dieser Mittel ausmachte und die stark anwendungs-orientierte Ausrichtung des IKZ belegt.

Die Umstrukturierung des IKZ wurde erfolgreich abgeschlossen. Die Struktur des IKZ sieht nun drei Züchtungsabteilungen vor, sowie eine interdisziplinäre Sektion, die die Züchtungsaktivitäten durch Simulation, Kristallbearbeitung und Charakterisierung unterstützt, und die Gruppe des Allgemeinen Service. Die entsprechenden Formalitäten, wie die Änderung der IKZ-Satzung, sind mittlerweile abgeschlossen und wir haben mit der Besetzung der Abteilungsleiterpositionen begonnen. Es ist vorgesehen, diese Positionen durch gemeinsame Berufungen mit Berliner Universitäten zu besetzen, so wie es zum Teil bereits erfolgt ist.

Die Bauarbeiten wurden fristgemäß abgeschlossen. Eine Investition über 2,6 Mio. Euro, zum größten Teil durch das Konjunkturpaket II der Bundesregierung bereitgestellt, ermöglichte es uns, die Probleme mit den überfüllten Büros und Laboren zu lösen und bietet die Bedingungen für effektivere Forschungsaktivitäten und die Weiterentwicklung des Instituts. Die neuen Büros wurden offiziell im April 2011 eingeweiht.

Ich möchte das Vorwort zu dem Bericht 2011 mit den besten Neuigkeiten abschließen: Das Institut wurde am 13. Und 14. Dezember 2011 im 7-jährigen Rhythmus erneut evaluiert und dabei sehr gut bewertet. Wir haben intensiv an der Erstellung eines klaren und deutlichen Berichts für die Evaluierung gearbeitet, und sorgfältig die Institutsbegehung durch die Expertenkommission geplant. Diese umfangreichen Vorbereitungen boten eine gute Grundlage zur Reflexion über die laufenden Aktivitäten und zugleich zur Planung neuer Vorhaben. Unsere Anstrengungen wurden durch die Ergebnisse der Beurteilung belohnt: die Expertengruppe bewertete die meisten unserer Forschungsthemen als sehr gut und einzelne sogar als exzellent. Wir sehen dem offiziellen Abschluss des Verfahrens entgegen, das die Finanzierung des Instituts durch Bund und Länder für die nächsten sieben Jahre gewährleisten sollte. Die guten Ergebnisse, die das IKZ in diesen sieben Jahren erbracht hat, sind in erster Linie dem Engagement und der wertvollen Arbeit unserer Wissenschaftler und Techniker zu verdanken, sowie der kontinuierlichen Unterstützung unseres externen Wissenschaftlichen Beirats und der stimulierenden Kooperation mit zahlreichen Partnern aus Forschung und Industrie. Ich möchte Ihnen allen an dieser Stelle herzlich danken.

Ich wünsche Ihnen eine unterhaltsame Lektüre.

Roberto Fornari
Direktor des IKZ
Berlin, März 2012

Content

■ Preface	2
■ The Institute	6
■ Events	9
Highlights	14/15
■ Crystal Growth under Travelling Magnetic Fields	16
Classical Semiconductors	22/23
■ Silicon & Germanium	24
■ Multi-crystalline Silicon	31
■ Gallium Arsenide.....	34
Dielectric & Wide Bandgap Materials	36/37
■ Oxides/Fluorides.....	38
■ Gallium Nitride.....	43
■ Aluminium Nitride.....	47
■ Zinc Oxide	53
Layers & Nanostructures	56/57
■ Silicon Carbide Epitaxy	58
■ Si/Ge Nanocrystals.....	61
■ Oxide Layers.....	65
Simulation & Characterization	70/71
■ Numerical Modelling.....	72
■ Physical Characterization.....	78
■ Electron Microscopy	83
■ Chemical & Thermodynamic Analysis	88
■ Crystal Machining.....	90
Appendix	94/95

Leibniz-Institut für Kristallzüchtung im Forschungsverbund Berlin e.V.

FOUNDED 1992

PART of Forschungsverbund Berlin e.V.

MEMBER of the Leibniz Association (WGL)

STAFF	106
Scientists	64 (external funding: 19)
Ph.D. students	15
Master students	3
Technicians	44 (external funding: 11)

BUDGET 2009:	11.6 Mio €
Basic funding	8.1 Mio €
	Joint Initiative for Research and Innovation: 163 T€
Third-party funding:	3.5 Mio €
	Including 1.1 Mio € from Konjunkturpaket II



Foto: Lothar M. Peter

The Leibniz Institute for Crystal Growth is a governmental research and service institute, which is theoretically and experimentally investigating the scientific-technical fundamentals of crystal growth, processing and physico-chemical characterisation of crystalline solids. This ranges from explorative fundamental research to pre-industrial development. The materials presently in development are of fundamental importance in micro-, opto- and power electronics, in photovoltaics, in opto- and laser technology, in acousto-electronics and sensor technology as well as for fundamental research.

The research activities of the institute include bulk single crystals as well as crystalline layers and nanostructures, but also the development of comprehensive crystal growth technologies, which are suitable for different materials.

The research and service tasks of the institute include:

- Development of technologies for growth, processing and characterization of bulk crystals and of crystalline structures with dimensions in the micro- and nanometer range and of comprehensive growth technologies
- Supply of crystals with non-standard specifications for research and development purposes
- Modelling and investigation of crystal growth processes
- Experimental and theoretical investigations of the influence of process parameters on crystal growth processes and crystal quality
- Development of technologies for the chemo-mechanical processing of crystalline samples and scientific investigation of related processes
- Physico-chemical characterisation of crystalline solids and development of suitable methods; investigation of the correlation between physical properties and related physical processes
- Development and construction of components for growth, processing and characterization of crystals

Das *Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ)* ist eine staatliche Forschungs- und Service-Einrichtung, die sich experimentell und theoretisch mit den wissenschaftlich-technischen Grundlagen des Wachstums, der Züchtung, der Bearbeitung und der physikalisch-chemischen Charakterisierung von kristallinen Festkörpern beschäftigt. Dies reicht von der Grundlagenforschung bis hin zum Vorfeld industrieller Entwicklung. Die zurzeit entwickelten Materialien finden vorwiegend Verwendung in der Mikro-, Opto- und Leistungselektronik, der Photovoltaik, in Optik und Lasertechnik, in der Sensorik und Akustoelektronik.

Das Forschungsgebiet des IKZ umfasst Volumenkristalle, kristalline Schichten und Nanostrukturen sowie die Entwicklung von materialübergreifenden Kristallzüchtungstechnologien.

Arbeitsschwerpunkte des Institutes sind:

- Entwicklung von Züchtungs-, Bearbeitungs- und Charakterisierungsverfahren für Massivkristalle sowie kristalline Gebilde mit Abmessungen im Mikro- und Nanometerbereich sowie von materialübergreifenden Kristallzüchtungstechnologien
- Bereitstellung von Kristallen mit speziellen Spezifikationen für Forschungs- und Entwicklungszwecke
- Modellierung und Erforschung der Kristallwachstums- und Kristallzüchtungsprozesse
- Experimentelle und theoretische Untersuchungen zum Einfluss von Prozessparametern auf Kristallzüchtungsvorgänge und Kristallqualität
- Erarbeitung von Verfahren zur Kristallbearbeitung und Erforschung der dabei ablaufenden Vorgänge
- Physikalisch-chemische Charakterisierung kristalliner Festkörper und damit verbunden die Entwicklung geeigneter Methoden; Untersuchung von Materialeigenschaften und den zugrundeliegenden Vorgängen
- Entwicklung und Bau von Anlagenkomponenten für die Züchtung, Bearbeitung und Charakterisierung von Kristallen

Crystals are grown from the melt, from solutions and from the vapour phase and new techniques are developed and improved for the preparation of crystalline layers.

With the combination of bulk crystal growth and layer deposition, the institute possesses ideal conditions to produce customized substrate/layer-combinations.

Materials presently in development:

- Wide band gap semiconductors (crystalline AlN, GaN and ZnO) for high temperature, power- and optoelectronics
- Oxide and fluoride crystals for acousto-electronics, laser-, opto- and sensor technology
- Si-crystals for power electronics and photovoltaics
- Si/Ge-crystals for radiation detectors and diffraction gratings
- Si layers an amorphous substrates for photovoltaics
- Crystalline layers with dimensions in the micro- and nanometer range (SiC-epitaxy and oxide layers, SiGe-microstructures and Si-nanowhisker)

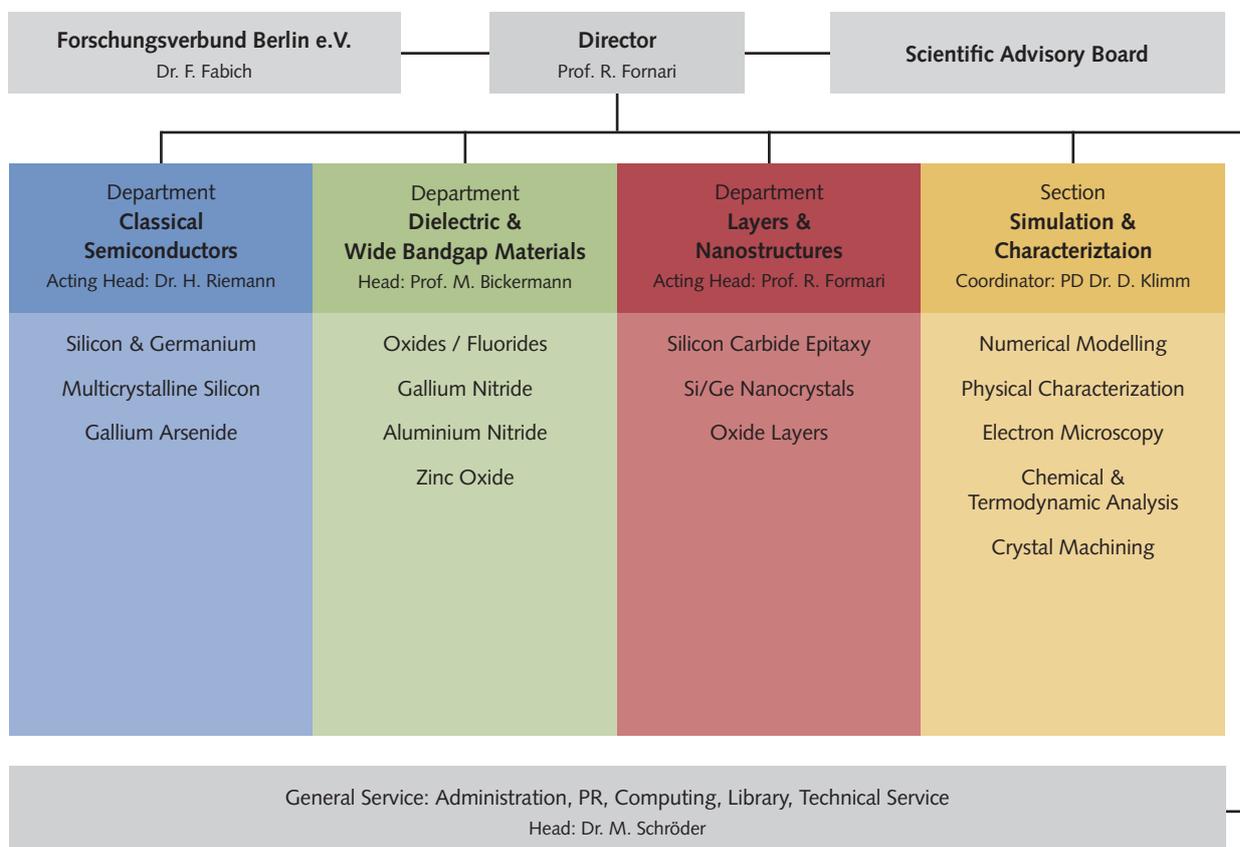
Als Züchtungsverfahren werden Methoden der Züchtung aus der Schmelze, aus der Lösung, aus der Gasphase und davon abgeleitete Verfahren zur Herstellung kristalliner Schichten verwendet.

Durch die mögliche Synergie zwischen Volumenkristallzüchtung und der Abscheidung von Schichten verfügt das Institut über ideale Voraussetzung zur Herstellung von Substrat/Schicht-Kombinationen mit maßgeschneiderten Eigenschaften.

Materialien

- Halbleiter mit großem Bandabstand (AlN-, GaN- und ZnO-Kristalle) für Hochtemperatur-, Leistungs- und Optoelektronik
- Oxidische und fluoridische Kristalle für Lasertechnik, Optik, Sensorik und Akustoelektronik
- Silicium-Kristalle für Leistungselektronik und Photovoltaik
- Silicium/Germanium Kristalle für Strahlungsdetektoren und Beugungsgitter
- Silicium Schichten auf amorphen Unterlagen für die Photovoltaik
- Kristalline Schichten mit Dimensionen im Mikro- und Nanometerbereich (epitaktische SiC- und oxidische Schichten, SiGe-Mikrostrukturen und Si-Nanowhisker)

Organisation Chart / Organigramm



Scientific Advisory Board / Wissenschaftlicher Beirat

- **Dr. Stefan Eichler (Chair)**
Freiberger Compound Materials GmbH, Freiberg
- Dr. Lothar Ackermann
Forschungsinstitut für mineralische und metallische Werkstoffe -Edelsteine/Edelmetalle- FEE GmbH, Idar-Oberstein
- Dr. Hubert Aulich (since 10/2011)
PV Crystalox Solar GmbH, Erfurt
- PD Dr. Silke Christiansen
Max-Planck-Institute for the Science of Light, Erlangen
- Prof. Dr. Knut Deppert
Department of Solid State Physics, Lund University, Sweden
- Prof. Dr. Peter Görnert (until 10/2011)
Innovent e.V., Jena
- Prof. Dr. Fritz Henneberger
Department of Physics, Humboldt Universität zu Berlin
- Prof. Dr. Michael Kneissl (since 10/2011)
Institute of Solid State Physics, Technische Universität Berlin
- Prof. Dr. Andris Muiznieks (until 10/2011)
Department of Physics, University of Latvia, Riga
- Prof. Dr. Jürgen Reif
Institute of Physics and Chemistry, Brandenburg University of Technology BTU Cottbus
- Prof. Dr. Eicke R. Weber
Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE, Freiburg
- Prof. Dr. Albrecht Winnacker (until 10/2011)
Department of Materials Sciences and Engineering, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Representative of the State of Berlin

- Dr. Björn Maul
Senatsverwaltung für Bildung, Wissenschaft und Forschung, Berlin

Representative of the Federal Republic

- Dr. Klaus Heller
Bundesministerium für Bildung und Forschung, Bonn/Berlin

Guests

- Dr. Falk Fabich
Forschungsverbund Berlin e.V.
- Prof. Dr. Günter Weimann
Fraunhofer Institut für Angewandte Festkörperphysik, Freiburg (until 10/2011)
- Prof. Dr. M. Lux-Steiner (chair until 10/2011)
Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie



5th International Workshop on Crystal Growth Technology

The Leibniz Institute for Crystal Growth was the principal organizer of the 5th edition of the International Workshop on Crystal Growth Technology (IWCGT-5), held in Berlin-Köpenick during 26 – 30 June 2011.

The technical program included 25 keynote lectures, two poster sessions and one panel discussion on “Novel equipment and technologies for bulk crystal growth” (for details see <http://iwcgt5.ikz-berlin.de>). Over 170 delegates from 28 countries actively participated in the sessions and in the memorable boat trip from Köpenick to downtown Berlin.

From 1998 till 2008 the IWCGT were traditionally located in Beatenberg (Switzerland). With a letter signed by fifteen leading crystal growers, in December 2009 IKZ was invited to take over the organization of this series of Workshop. This invitation was a sign of recognition from the international crystal growth community, therefore Director and many other colleagues accepted the task and enthusiastically engaged themselves in the organization of IWCGT-5. This Workshop was primarily a forum where industry and academic research could establish a profitable dialog. Its format was somewhat between school and conference and the lecturers did a superb job, succeeding in meeting the expectations of expert and young crystal growers as well as those of the industry representatives. Main aim of IWCGT-5 was to discuss the latest technological developments in terms of specific machinery, control software and experimental procedures for the preparation and processing of high-quality crystalline materials. Different categories of materials were considered, from classical to novel wide bandgap semiconductors, from oxides for NLO and laser technology to oxides for sensors and scintillators, up to modern meta-materials. Such broad spectrum was selected in order to stimulate the cross-fertilization

Das Leibniz-Institut für Kristallzüchtung war Hauptorganisator des 5. International Workshop on Crystal Growth Technology (IWCGT-5), der vom 26-30. Juni 2011 in Berlin-Köpenick stattfand. Das Programm umfasste 25 Vorträge, zwei Postersessions, sowie eine Podiumsdiskussion zu neuen Anlagen und Technologien für die Züchtung von massiven Kristallen (siehe auch <http://iwcgt5.ikz-berlin.de>). Mehr als 170 Teilnehmer aus 28 Ländern nahmen die Möglichkeit wahr, sich aktiv an der Tagung zu beteiligen, sowie an dem bemerkenswerten Ausflug mit dem Schiff von Köpenick ins Zentrum von Berlin.

Zwischen 1998 und 2008 wurde der IWCGT traditionell in Beatenberg (Schweiz) veranstaltet. 2009 trugen 15 führende Kristallzüchter in einem Schreiben die Bitte an das IKZ heran, die zukünftige Organisation des Workshops zu übernehmen. Direktor und zahlreiche Kollegen des Instituts nahmen diese Bitte als Zeichen der Anerkennung durch die internationale Kristallzüchtungs-Community gerne an und begannen enthusiastisch mit der Organisation des IWCGT-5. Der Workshop bot in erster Linie ein Forum für den Austausch zwischen Industrie und wissenschaftlicher Forschung. Entsprechend lag das Format der Veranstaltung zwischen dem einer Schule und einer Konferenz und es gelang den Vortragenden hervorragend, den unterschiedlichen Erwartungen von Experten, jungen Kristallzüchtern und Repräsentanten aus der Industrie gerecht zu werden.

Das Hauptanliegen der IWCGT-5 lag in der Diskussion der neuesten technologischen Entwicklungen im Hinblick auf spezielle Züchtungsanlagen oder -komponenten, Software zur Regelung, aber auch zur experimentellen Versuchsführung für die Züchtung und Bearbeitung von hochwertigen kristallinen Materialien. Die behandelten Materialien erstreckten sich von klassischen über neuartige breitlückige Halbleiter, von Oxiden für die NLO und Lasertechnologie

and the extension of proven technologies from one field to the other. The proceedings will appear as special issue of Journal of Crystal Growth in summer 2012.

The positive feedback from speakers and many attendees confirms the high scientific value and superb organization of this event. The IWCGT Steering Committee already decided that there are many good reasons to maintain the series of Workshops in Berlin. IWCGT-6 will thus take place with the same format in 2014, probably again in Köpenick.

über Oxide für Sensoren und Szintillatoren bis hin zu modernen Meta-Materialien. Das Spektrum wurde bewusst so breit gewählt, um den gegenseitigen Gedankenaustausch zu stimulieren und die Anwendungsmöglichkeiten etablierter Technologien für neue Materialien zu diskutieren. Die Proceedings erscheinen in einer Sonderausgabe des Journal of Crystal Growth im Sommer 2012.

Vortragende und zahlreiche Teilnehmer bestätigten den hohen Wert und die gute Organisation der Veranstaltung. Das Lenkungs-komitee hat daher und aufgrund weiterer guter Gründe beschlossen, die Veranstaltungsreihe in Berlin fortzusetzen. IWCGT-6 wird 2014 entsprechend im gleichen Format in Berlin stattfinden, eventuell sogar wieder in Köpenick.





Inauguration of the new IKZ storey

Einweihung der IKZ Gebäudeaufstockung

In 2009 IKZ applied for the expansion of its building in the frame of the so-called "Konjunkturpaket II". The application was positively considered and approved. The expansion of IKZ, with an additional storey, was a real challenge, from the technical and organization point of view. Nevertheless the entire project was successfully completed within fourteen months, thanks to the excellent coordination between IKZ, the Forschungsverbund Berlin, the administration of Berlin Senate, the architects and engineering consultants, and the different companies which carried out the construction works.

The new surface of about 1000 m² was used for:

- 9 offices for IKZ staff
- 5 offices for the IT staff of FVB
- 2 modern rooms which will host the servers of IKZ and FVB Corporate Network
- 1 electronic and electro-technical workshop
- 2 rooms to be used as archives
- 1 meeting room (36 m²), for small seminars, project discussions etc.

The complex construction works on the top of the existing building 19.30 and the refurbishment of the roof of the main crystal growth hall amounted to about 2.6 M Euro. The greatest part of this amount was covered by the "Konjunkturpaket II" (2.056 M Euro), while the rest was paid by IKZ (about 310,000 Euro) and FVB (about 230,000 Euro). The ratio between the amounts paid by IKZ and FVB reflects the number of offices and the actual surface occupied by IKZ and FVB-IT co-workers. Indeed also the Corporate

Das IKZ hatte 2009 im Rahmen des Konjunkturpakets II einen Antrag zur Erweiterung des Institutsgebäudes eingereicht, der positiv bewertet und genehmigt wurde. Die Aufstockung des IKZ stellte sowohl technisch als auch organisatorisch eine echte Herausforderung dar. Trotzdem wurde das Vorhaben Dank der exzellenten Koordination zwischen dem IKZ, dem FVB, der Berliner Senatsverwaltung, dem Ingenieurbüro DGI und den verschiedenen Firmen, die die Bauarbeiten durchgeführt haben, innerhalb von vierzehn Monaten erfolgreich abgeschlossen.

In knapp 1000 m² Nettogröße wurden neue, wichtige Räumlichkeiten geschaffen, nämlich:

- 9 Büros für IKZ-Mitarbeiter
- 5 Büros für die IT-Gruppe,
- 2 moderne Serverräume für die Elektronik des IKZ und der IT-Gruppe des Forschungsverbunds Berlin (Corporate Network)
- 1 neue Elektrowerkstatt
- 2 Archivräume für das IKZ und das Corporate Network
- 1 Seminarraum (36 m²), für Beratungen, Projektdiskussionen, etc.

Die Kosten für die komplexen Bauarbeiten im Gebäude 19.30 und die Sanierung des Daches der Züchtungshalle beliefen sich auf knapp 2,6 Mio. Euro, von denen 2,1 Mio. aus den Mitteln des Konjunkturpakets II finanziert wurden. Die fehlenden 540.000 Euro wurden zum größten Teil vom IKZ getragen (ca. 310.000 Euro), der Rest vom Forschungsverbund Berlin (ca. 230.000 Euro).



Network greatly benefited from the expansion of IKZ building as new offices and a very functional place for the server and backup systems became available. Moreover, there will be a consistent saving with respect to the past, when the IT-group was hosted in an external building in Adlershof, as here no rent has to be paid.

Thanks to the new surface and additional internal measures, IKZ reached several important targets:

- More rational arrangement of several research teams, with better aggregation and quicker access to their own labs
- Improvement of work conditions and elimination of overcrowded offices
- Place for new equipments and possibility to start new research activities
- More efficient use of existing rooms and creation of a central room for graphics
- Installation of solar modules on the new roof.

The new premises were officially inaugurated on 14 April 2011. Representatives of the Berlin Senate Administration, of Forschungsverbund Berlin, the architects and construction companies, and of course the IKZ personnel took part in the nice fest which followed the tour through the new rooms.

Dieses Verhältnis spiegelt sich in der Verteilung der Büroflächen wider, die jeweils von den Mitarbeitern des IKZ und den Mitarbeitern der IT-Gruppe besetzt werden. Durch diese Baumaßnahmen steht dem Corporate Network des Forschungsverbundes tatsächlich eine neue, moderne Unterkunft und eine effiziente Infrastruktur für die Elektronik zur Verfügung, die gleichzeitig eine nachhaltige Ersparnis der Mietkosten für eine externe Unterbringung ermöglichen.

Mit der Gebäudeaufstockung und weiteren internen Maßnahmen hat das IKZ folgende Ziele erreicht:

- Rationalisierung, in dem Arbeitswege (Büro-Labor) abgekürzt und einige Arbeitsgruppen wieder zusammengelegt wurden
- Verbesserung der Arbeitsbedingungen, indem besonders akute Situationen (d.h. bis zu vier Mitarbeiter in kleinen Büros) überwunden wurden
- Platz für neue Forschungsanlagen bzw. neue Forschungsthemen
- Effektivere Nutzung der existierenden Räume und Einrichtung eines neuen Grafikraums
- Installation von Solarmodulen auf dem neuen Dach.

Die neuen Räumlichkeiten wurden am 14. April 2011 feierlich eingeweiht in Anwesenheit von Vertretern der Senatsverwaltung, des Forschungsverbunds Berlin, der Architekten, Bauleiter und Baufirmen, und natürlich des IKZ Personals.



Highlights



Crystal Growth under
Travelling Magnetic Fields

Crystal Growth under Travelling Magnetic Fields

Kristallzüchtung im wandernden Magnetfeld



Fig. 1: Germanium crystal grown in a heater-magnet-module
 Abb. 1: Germanium Kristall gezüchtet in einem Heizer-Magnet-Modul

Introduction

This research activity was introduced in 2005 with the project KRISTMAG® – *crystal growth in travelling magnetic field – development of an industrial method for production of improved semiconductor materials for information, communication and sensor techniques* – co-financed by the European Regional Developments Fund (EFRE), Zukunftsfonds Berlin and Zukunftsagentur Brandenburg. This work had been motivated by the industrial demand for increasing the yield of the crystal growth processes, particularly in the production of semiconducting compounds, by enlarging the dimensions while maintaining or even enhancing the crystal quality. To achieve this, one of the main challenges is the control of the buoyancy-driven convection, which causes undesired temperature fluctuations due to non-stationary convection streams with increasing melt volumes. In addition, the very large melt mass prevents stabilization by simply playing with rotation rates. However, it is known that magnetic fields can influence the melt convection and with it the morphology of the interface and the impurity distribution in the crystal. However, a cost-effective technology of industrial relevance was not available so far. One major drawback was the strong shielding effect, which can be observed when the coils to produce a magnetic field are placed outside the growth vessel. Within the framework of the KRISTMAG® project, an *inner* heater-magnet-module (HMM) for the coupled generation of heat and travelling magnetic fields (TMF) had been successfully developed for application in crystal growth equipments of industrial scale. Since the magnetic field is generated very close to the melt, the needed magnetic induction in the mT-range (1-8 mT) is very low, which makes this heater-magnet approach very appealing also for production purposes. By applying a travel-

Einleitung

Die Aktivität auf diesem Gebiet wurde 2005 mit dem Projekt KRISTMAG® – Kristallzüchtung im wandernden Magnetfeld: Entwicklung eines Industrieverfahrens zur Produktion verbesserter Halbleitermaterialien für IuK- und Sensortechnik – aufgenommen, finanziert durch den Europäischen Fonds zur Regionalen Entwicklung (EFRE), Zukunftsfonds Berlin und Zukunftsagentur Brandenburg. Die Motivation zur Durchführung dieses Projekts ergab sich aus dem Bedarf der Industrie speziell im Bereich der Halbleitermaterialien die Ausbeute von Kristallzüchtungsprozessen zu erhöhen, beispielsweise durch die Vergrößerung des Kristalldurchmessers bei gleichbleibender oder möglichst verbesserter Qualität. Um dies zu erreichen, liegt eine der größten Herausforderungen in der Kontrolle der auftriebsgetriebenen Konvektion, die gerade in größeren Schmelzvolumen unerwünschte Temperaturschwankungen aufweist, verursacht durch nicht-stationäre Konvektionsströmungen. Eine Stabilisierung durch Variation der Rotationsgeschwindigkeit ist für Schmelzen mit großer Masse jedoch nicht möglich. Die Anwendung von Magnetfeldern zur Beeinflussung der Schmelzkonvektion und damit der Morphologie der Phasengrenze und der Verteilung an Verunreinigungen im Kristall ist seit langem bekannt, allerdings stand bislang noch keine kostengünstige Technologie für den industriellen Einsatz zur Verfügung. Ein besonderer Nachteil lag in der starken Abschirmung, da die Spulen zur Erzeugung des Magnetfelds üblicherweise außen an den Züchtungsanlagen angebracht wurden. Im Rahmen des Projekts KRISTMAG® wurde am IKZ ein industriell einsetzbares Heizer-Magnet-Modul (HMM) entwickelt, bei dem durch einen geschickten Aufbau des Heizers die Möglichkeit besteht, mit diesem gleichzeitig ein wanderndes Magnetfeld (travelling magnetic field – TMF) zu erzeugen, das sich entsprechend im Innern der Anlage und in direkter Nähe zur Schmelze befindet. Dadurch ist die erforderliche Leistung zur Erzeugung einer effektiven magnetischen Induktion im mT-Bereich (ca. 1-8 mT) sehr gering, was diesen Ansatz zur Erzeugung von Magnetfeldern auch für die industrielle Produktion attraktiv macht. Durch die Anwendung von Wandermagnetfeldern können unerwünschte Strömungen in der Schmelze unterdrückt werden, die effektive Steuerung erfolgt dabei über die Variation von Amplitude, Frequenz und Phasenverschiebung des dreiphasigen Stromes. Dieser für die TMF-Erzeugung notwendige drei-phasige Wechselstrom wird gleichzeitig mit einer Gleichstromkomponente zur Steuerung des Schmelz- und Kristallisationsprozesses in das Heizer-Magnet-Modul eingespeist. Die Entwicklung der HMM und der Züchtungsprozesse wurden durch numerische Modellierung am IKZ und beim Projektpartner WIAS unterstützt. Die Anwendbarkeit

ling magnetic field, the melt perturbation can be suppressed by controlling effectively amplitude, frequency and phase shift of the three-phase current. The three-phase alternating current (AC) for TMF generation and a direct current (DC) component for controlling the melting and crystallization process are simultaneously supplied to the heater-magnet module. The development of the HMM and growth processes were assisted by numerical modeling, performed at IKZ and at the partner institute WIAS. The feasibility of the process has been demonstrated by the growth of germanium and gallium arsenide crystals in HMM-equipped VGF, LEC and VCz pullers.

The **KRISTMAG**[®] concept has been described in numerous publications and attracted much interest, which resulted in a number of invited talks at national and international conferences. 6 patents have been granted in Germany, two of them also extended to several other countries. In 2008, the **KRISTMAG**[®] consortium, consisting of IKZ as coordinator, the Weierstrass-Institute for Applied Analysis and Stochastics WIAS (Berlin) and the two companies Steremat Elektrowärme GmbH (Berlin) and Auteam Industrie-Elektronik GmbH (Fredersdorf-Vogelsdorf, Brandenburg), was awarded with the Innovationspreis Berlin-Brandenburg.

In the same year, a new project started based on the same research theme, which was again funded by the European Regional Developments Fund (EFRE), Zukunftsfonds Berlin and Zukunftsagentur Brandenburg. The project **AVANTSOLAR**, dealing with equipment design and process development of a new crystallisation technology for photovoltaic silicon and germanium, has been successfully completed in 2011. Again, 7 patents were filed during the project period and the results were presented in peer-reviewed journals and by more than 50 talks on national and international conferences.

It should also be mentioned that the **KRISTMAG**[®] concept has been installed in several commercial crystallization equipments. Four of them are placed at the IKZ, namely the vertical Bridgman crystallizer "VGF-M" for mc-silicon solidification, the Czochralski puller "CI 358" for silicon growth, the LEC puller "Mark 34" for GaAs growth, and the VGF furnace "Kronos" for Ge and GaAs crystallization. Another crystal growth furnace equipped with HM-modules and used for directional solidification of G2-sized multicrystalline silicon ingots has been developed by the **KRISTMAG**[®] consortium and sold by Steremat GmbH. In addition, the HM-modules were also implemented in crystal growth equipments for epitaxial growth of II-VI compounds. For more than one year a TMF-supported HMM mixer for controlled Hg-Cd-Te melt-solution stirring during the LPE dipping process is successfully applied by a IR device manufacturer [1]. Finally, the prototype based on the **KRISTMAG**[®] concept was further developed for the directional solidification of large silicon ingots (G5) for photovoltaic application. This was done in close cooperation with industrial partner and in the frame of the **AVANTSOLAR** project. A HMM and its power supply were suited to industrial requirements and successfully tested.

des Prozesses wurde durch die Züchtung von Germanium- und Galliumarsenid-Kristallen in mit HMM ausgerüsteten VGF-, LEC- und VCz-Anlagen erfolgreich demonstriert.

Das **KRISTMAG**[®]-Konzept wurde in zahlreichen Publikationen beschrieben und ist auf ein breites Interesse getroffen, wie zahlreiche eingeladene Vorträge auf nationalen und internationalen Konferenzen belegen. Sechs Patente wurden vom deutschen Patent- und Markenamt erteilt, davon wurden zwei ebenfalls erfolgreich in weiteren Ländern patentiert. In 2008 wurde das Projektkonsortium, bestehend aus dem Weierstrass-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik WIAS (Berlin), den zwei Unternehmen Steremat Elektrowärme GmbH (Berlin) und der Auteam Industrie-Elektronik GmbH (Fredersdorf-Vogelsdorf, Brandenburg) unter Leitung des IKZ mit dem Innovationspreis Berlin-Brandenburg ausgezeichnet.

Im gleichen Jahr wurde ein weiteres Projekt zu diesem Forschungsthema begonnen, das erneut durch den EFRE-Fond, Zukunftsfonds Berlin und Zukunftsagentur Brandenburg gefördert wurde. Dieses Projekt **AVANTSOLAR**, das sich mit der Anlagen- und Verfahrensentwicklung einer neuen Kristallzüchtungstechnologie für photovoltaisches Silizium und Germanium befasste, wurde Mitte 2011 erfolgreich abgeschlossen. Erneut wurden während der Projektlaufzeit sieben Patente angemeldet, die Ergebnisse in referierten wissenschaftlichen Fachjournalen veröffentlicht und durch mehr als 50 Vorträge auf nationalen und internationalen Konferenzen präsentiert.

Es sollte zudem erwähnt werden, dass das **KRISTMAG**[®]-Konzept bereits in einigen industriell genutzten Züchtungsanlagen eingesetzt wird. Vier davon befinden sich noch am IKZ, nämlich die „VGF-M“ Anlage zur Erstarrung von multikristallinem Silizium nach dem Vertical Bridgman-Verfahren, die Czochralski-Anlage „CI 358“ für die Silizium-Züchtung, die LEC-Anlage „Mark 34“ für die Züchtung von Galliumarsenid und eine weitere VGF-Anlage „Kronos“ für die Kristallisation von Germanium und Galliumarsenid. Eine weitere mit HMM ausgerüstete Anlage des **KRISTMAG**[®]-Konsortiums für die gerichtete Erstarrung von multikristallinen Siliziumblöcken der Größe G2 wurde durch die Firma Steremat Elektrowärme GmbH verkauft. Hinzu kommt noch die Anwendung des **KRISTMAG**[®]-Konzepts für epitaktische Züchtung von II-VI Verbindungen. Seit mehr als einem Jahr wird ein HMM zur Erzeugung von Wandermagnetfeldern erfolgreich von einem Hersteller von Bauelementen im IR-Bereich zur kontrollierten Durchmischung einer Hg-Cd-Te-Schmelze während des LPE-Prozesses eingesetzt [1]. Schließlich wurde im Rahmen des Projektes **AVANTSOLAR** in Kooperation mit Partnern aus der Industrie ein neuer Prototyp für die gerichtete Erstarrung von großen Siliziumblöcken (G5) für die Photovoltaik entwickelt. Ein auf der **KRISTMAG**[®]-Technologie basiertes HMM inklusive Leistungsversorgung wurde an die industriellen Erfordernisse angepasst und erfolgreich getestet. Das in den vergangenen sieben Jahren erarbeitete Know-How wird derzeit in den Forschungsaktivitäten der Gruppen „Galliumarsenid“ und „Multikristallines Silizium“ eingesetzt. Berichte zu diesen Themen finden sich im Bereich der

Based on the know-how of nearly seven years development, research is continued in the groups "Gallium Arsenide" and "Multicrystalline Silicon" as described later in the reports of the department "Classical Semiconductors". The advancements during the reporting period from July 2010 until December 2011 are described below.

VGF of germanium under travelling magnetic field combined with ultrasound vibration

The growth of high-quality 4-inch Ge single crystals in the VGF "Kronos" with heater-magnet module has been continued. To obtain favourable melt-solid interface morphology the experimental investigations were combined with numerical analysis. Double-frequency TMF was used to control the interface shape at the triple region between melt, solid and container wall. A nearly contactless regime was found when optimum process conditions were identified. Further, high doping efficiency has been achieved by Ga and Sb for p- and n-type crystals, respectively. The axial carrier distributions correlate with a nearly complete homogeneously magnetic melt mixing. Low dislocation densities of $(0.6 - 3) \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ and high carrier mobilities of $2500 - 2800 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ were measured in the as-grown crystals when TMF-supported stationary flow regime and slightly convex interface were properly adjusted. In $\langle 100 \rangle$ -oriented crystals the centre was partially free of dislocations.

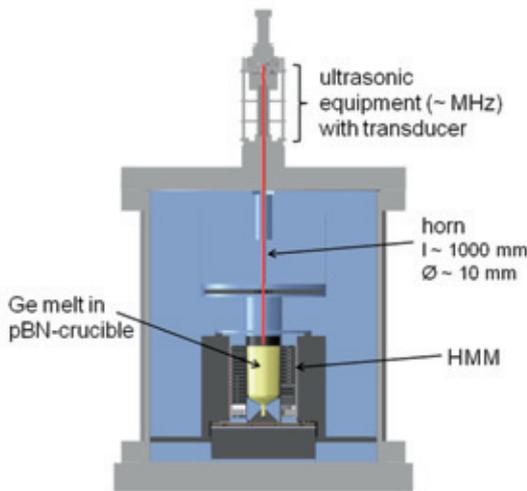


Fig. 2: VGF "Kronos" with combined HMM and US generator
 Abb. 2: VGF-Anlage „Kronos“ mit kombiniertem HMM und Ultraschall-Generator

For the first time the TMF was combined with ultrasound (US) vibration. Frequencies in the MHz-range were directed into the melt by a transducer connected with an US generator outside the growth vessel (Fig. 2). As demonstrated by the numerical simulations made at the Institute for Electrotechnology (ETP) at the Leibniz University of Hanover, the induced Schlichting vortices near the interface reduce the diffusion boundary layer very effectively [2]. Completely striation-free Ge crystals were obtained under such growth

Abteilung Klassische Halbleiter. Im Folgenden werden die Fortschritte im Berichtszeitraum von Juli 2010 bis Dezember 2011 beschrieben.

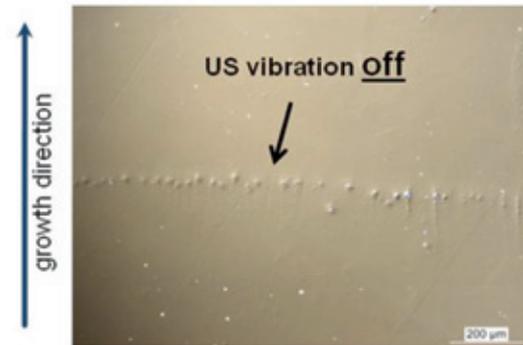


Fig. 3: Interface contour by micro blisters, indicating when the US vibration is switched off (detected on an etched longitudinal cut)
 Abb. 3: Phasengrenzfläche mit Mikrobläschen, die jeweils das Abschalten des Ultraschalls anzeigen (geätzte Kristalllängsscheibe).

VGF-Züchtung von Germanium im Wandermagnetfeld unter Anwendung von Ultraschall

Die Züchtung von hochwertigen 4"-Germanium-Einkristallen in der mit einem HMM ausgerüsteten VGF-Anlage „Kronos“ wurde fortgeführt. Auch hier wurden die Experimente durch numerische Analysen unterstützt, um eine geeignete Morphologie der fest-flüssig Phasengrenze zu erzielen. Wandermagnetfelder mit zwei Frequenzen wurden eingesetzt um die Form der Phasengrenze in der Region zwischen Schmelze, Kristall und Tiegelwand zu beeinflussen. Durch optimale Prozessführung war es möglich, ein nahezu kontaktfreies Regime zu erhalten. Eine hohe Effizienz wurde für die p- und n-Typ Dotierung mit jeweils Ga oder Sb erreicht, die axiale Ladungsträgerverteilung korreliert mit einer fast vollständig homogenen magnetischen Durchmischung. Kristalle, bei denen während des Wachstums die TMF-Bedingungen so eingestellt wurden um ein annähernd stationäres Strömungsfeld und eine leicht konvexe Phasengrenze zu erzeugen, zeigten geringe Versetzungsdichten von $0,6-3 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ und eine hohe Ladungsträgermobilität von $2500 - 2800 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. In $\langle 100 \rangle$ -orientierten Kristallen waren Bereiche im Zentrum sogar versetzungsfrei.

Erste Versuche zur Kombination von TMF und Ultraschall (US) wurden durchgeführt. Frequenzen im MHz Bereich wurden über einen Transducer der Schmelze zugeführt, der mit einem US-Generator außerhalb der Schmelze verbunden wurde (Abb. 2). Numerische Simulationen des Instituts für Elektroprozessentechnik (ETP) der Leibniz-Universität Hannover zeigten, dass die induzierten Schlichting-Wirbel nahe der Phasengrenze die Diffusionsgrenzschicht effektiv verringert [2]. Auf diese Weise gezüchtete Germanium-Kristalle zeigten keinerlei Striations. Ein Abschalten des Ultraschalls führte zu den in Abbildung 3 gezeigten Mikro-Bläschen. Hierbei handelt es sich offenbar um Einschlüsse, die entstehen, sobald keine grenzflächen-nahe Durchmischung stattfindet.

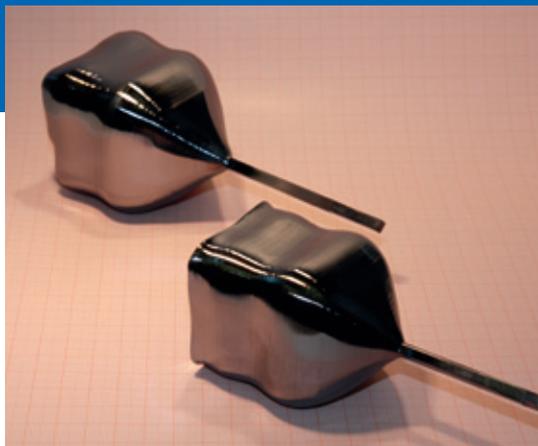


Fig. 4: Silicon crystals with square cross section pulled by Czochralski method under travelling magnetic field.

Abb. 4: Silizium-Kristalle mit quadratischem Querschnitt, gezüchtet nach der Czochralski-Methode unter Anwendung von Magnetfeldern.

conditions. When the US vibration was switched off an interface demarcation by micro blisters has been observed (Fig. 3). Obviously, they represent inclusions incorporated when the close-by interface mixing is stopped.

TMF Czochralski growth of silicon crystals with square cross section

Conventionally grown Czochralski (Cz) silicon crystals for photovoltaic (PV) application have an unfavorable cylindrical shape leading to essential material loss during wafer cutting. Additionally, the typical high oxygen concentration promotes solar cell degradation. Within the Cz(M)-Solar project, funded by CaliSolar GmbH, a new pulling technology for growth of silicon crystals with both square cross section and lower oxygen content was developed [3]. A TMF-assisted Cz growth regime for faceted crystals pulled in [001]-direction was applied. Due to the TMF-generated very low and stable radial temperature gradient [4] the kinetic effects become dominant and the growing crystal body shows four {110} facets parallel to the pulling axis (Fig. 4). Numerous single crystalline Si crystals with reproducible square cross sections up to $91 \times 91 \text{ mm}^2$ were obtained in downward directed TMF (Fig. 4). Until now TMF frequencies in the range $f = 60 - 300 \text{ Hz}$ and a phase shift of $\varphi = 90^\circ$ were applied. According to high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) the four macroscopically flat faces are microscopically composed of {110} sub-facets and {111} macro steps. Etch pit densities (EPD) up to 10^4 cm^{-2} were determined. Due to the magnetically induced high-speed melt flow toroid an effective SiO evaporation from the melt surface takes place. As a result, reduced oxygen concentration up to $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ can be achieved.

Directional solidification of PV silicon ingots in travelling magnetic fields

Silicon ingots of 14 kg mass have been directionally solidified under the influence of travelling magnetic fields in the "VGF-M" furnace. The AC/DC ratio, AC amplitudes, TMF direction, frequency, phase shift, and cooling rates were varied with the aim of optimizing the crystal quality and obtaining very large grains. Applying TMF the interface can be

TMF-unterstützte Czochralski-Züchtung von Silizium-Kristallen mit quadratischem Querschnitt

Mit dem konventionellen Czochralski-Verfahren gezüchtete Silizium-Kristalle besitzen für photovoltaische Anwendungen einen ungünstigen zylindrischen Querschnitt, da während der Kristallbearbeitung ein relativ großer Teil der Kristallfläche abgeschnitten wird. Zusätzlich führt die typischerweise hohe Sauerstoffkonzentration zu einer Degradation der Solarzellen. Im Rahmen des von der CaliSolar GmbH finanzierten Projekts Cz(M)-Solar wurde eine neue Züchtungsmethode für Siliziumkristalle mit quadratischem Querschnitt und gleichzeitig verminderter Sauerstoffkonzentration entwickelt [3]. Hierbei wurden TMF auf die in [001]-Richtung orientierte CZ-Züchtung von facettierten Kristallen angewendet. Durch die Anwendung von Magnetfeldern wurden sehr niedrige und stabile radiale Temperaturgradienten gewährleistet [4], in denen kinetische Effekte dominieren und die Kristalle während des Wachstums vier {110}-Facetten parallel zur Ziehachse zeigen (Abb. 4).

Zahlreiche einkristalline Si-Kristalle mit reproduzierbarem quadratischem Durchschnitt bis zu $91 \times 91 \text{ mm}^2$ wurden in abwärts gerichtetem TMF gezüchtet. Dabei wurden Frequenzen im Bereich von $f = 60 - 300 \text{ Hz}$ bei einer Phasenverschiebung von $\varphi = 90^\circ$ angewandt. Durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) konnte gezeigt werden, dass die vier makroskopisch flachen Seiten mikroskopisch aus {110}-sub-Facetten und {111} Makrostufen bestehen. Die Kristalle wiesen eine Ätzgrubendichte (EPD) von kleiner als 10^4 cm^{-2} auf. Der magnetisch induzierte Schmelztoroid besitzt eine hohe Geschwindigkeit, wodurch die SiO-Verdampfung auf der Schmelzoberfläche begünstigt wird, was wiederum zu geringen Sauerstoffkonzentrationen bis zu $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ führt.

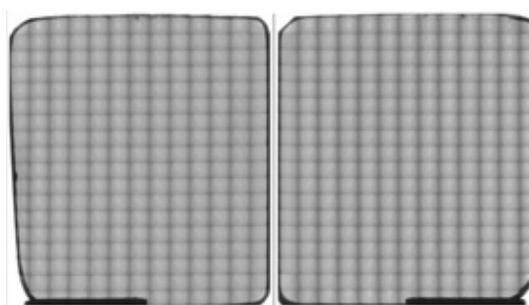


Fig. 5: Cross sectional IR transmission of a "VGF-M" mc-Si ingot without foreign phase inclusions

Abb. 5: IR-Transmission eines "VGF-M" mc-Si Blocks (Querschnitt) ohne Einschlüsse von Fremdphasen

Gerichtete Erstarrung von PV-Siliziumblöcken in Wandermagnetfeldern

Bis zu 14 kg schwere Siliziumblöcke wurden unter Anwendung von Wandermagnetfeldern in der „VGF-M“-Anlage gerichtet erstarrt. Die Magnetfeld- und Züchtungsparameter - AC/DC-Verhältnis, AC-Amplitude, TMF-Richtung, Frequenz, Phasenverschiebung und Abkühlgeschwindigkeit - wurden für eine hohe Kristallqualität und möglichst große

controlled in shape and stability. Controlling the flow pattern in the melt, a favorable slightly convex interface shape has been obtained and constitutional supercooling at a morphologically stable melt-solid interface has been avoided. As a result inclusion-free ingots were obtained, with no evidence of second phase formation by IR transparency measurements (Fig. 5). All ingots showed no sticking to the container walls. Multicrystalline structures with grain sizes up to some cm were observed (see report "Multi-crystalline Silicon" Fig. 1a). Such dimensions exceed significantly the mean grain sizes reported in the literature. Minority carrier lifetimes of up to 40 μs have been measured on polished vertical cuts obtained from the central ingot region. Concentrations of interstitial oxygen $O_i = (1-4) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and substitutional carbon $C_s = (3-5) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ have been measured on vertical cuts by FTIR.

Within the framework of the project **AVANTSOLAR**, the heater-magnet module concept was successfully scaled-up and adapted for industrial application. Industrial scale ingots (G5) were grown in a HM-module under the influence of various travelling magnetic fields. Fig. 6 shows an image of an ingot, which has been successfully solidified in the prototype furnace equipped with **KRISTMAG**[®] heater-magnet modules. Due to the effective mixing of the melt no foreign particle inclusions could be detected within the 640 Kg blocks. The presence of fewer residual inclusions was limited to the last-to-freeze surface of the blocks. Hence, high homogeneous IR transmission was obtained. Minority carrier lifetimes of up to 30 - 40 μs were determined. Although the process could not be optimized yet, solar cells fabricated with multicrystalline Si from the blocks grown under TMF show very promising efficiency and properties.

References

- [1] H. Bitterlich, Ch. Frank-Rotsch, W. Miller, U. Rehse, P. Rudolph, J. Crystal Growth 218 (2011)1034.
- [2] B. Ubbenjans, Ch. Frank-Rotsch, J. Virbulis, B. Nacke, P. Rudolph, Crystal Research and Technology 47 (2012) 279
- [3] P. Rudolph, M. Czupalla, B. Lux, F. Kirscht, Ch. Frank-Rotsch, W. Miller, M. Albrecht, J. Crystal Growth 218 (2011) 249.
- [4] W. Miller, Ch. Frank-Rotsch, P. Rudolph, J. Crystal Growth 218 (2011) 244.

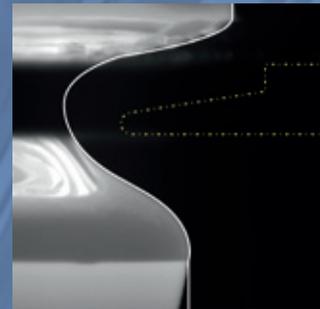
Korngrößen optimiert. Form und Stabilität der Phasengrenze wurden mittels TMF eingestellt. Durch eine geeignete Beeinflussung der Schmelzkonvektion konnte eine leicht konvexe Phasengrenze während der Züchtung eingestellt und die konstitutionelle Unterkühlung an einer morphologisch stabilen flüssig-fest Grenzfläche vermieden werden. Auf diese Weise konnten Blöcke erhalten werden, die keine Einschlüsse aufwiesen und auch in IR Durchlässigkeits-Messungen keine Anzeichen für die Bildung einer zweiten Phase erkennen ließen (Abb. 5). Zudem wurde bei keinem der Blöcke ein Verkleben mit der Tiegelwand beobachtet. Multikristalline Strukturen mit Korngrößen im Bereich von mehreren Zentimetern wurden erhalten (Abb. 6), die damit deutlich die in der Literatur beschriebenen Durchschnittswerte übertrafen. Minoritätsträger-Lebenszeiten von bis zu 40 μs wurden auf polierten vertikalen Schnitten aus den im Zentrum liegenden Bereichen der Blöcke gemessen. Die Bestimmung der interstitiellen Sauerstoffkonzentration $O_i = 1-4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und des Gehalts an substitutionellem Kohlenstoff $C_s = 3-5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ mittels FTIR erfolgte ebenfalls an vertikalen Schnitten .



Fig. 6: A mc-Si ingot (> 600 kg) solidified under the influence of TMF. Abb. 6 Ein unter dem Einfluss von Wandermagnetfeldern erstarrter mc-Si Block (> 600 kg).

Im **AVANTSOLAR** Projekt wurde das Heizer-Magnet-Konzept erfolgreich für die industrielle Anwendung hochskaliert. Blöcke in der für die Industrie relevanten Größe (G5) wurden in einem HM-Modul unter Anwendung von verschiedenen Magnetfeldern gezüchtet. In Abbildung 6 ist ein solcher Block abgebildet, der in der mit **KRISTMAG**[®] Heizer-Magnet-Modulen ausgestatteten Prototypanlage erfolgreich erstarrt wurde. Aufgrund der effektiven Durchmischung der Schmelze wurden Fremdeinschlüsse in den 640 kg Blöcken erfolgreich verhindert, wenige verbleibende Einschlüsse wurden nur auf der Oberfläche der Blöcke, d.h. in der Region, die als letztes erstarrt, festgestellt. Auch hier wurde eine hohe, homogene IR-Transmission beobachtet. Minoritätslebenszeiten von bis zu 30-40 μs wurden festgestellt. Auch wenn das Verfahren insgesamt noch optimiert werden muss, zeigen Solarzellen aus den unter TMF gezüchteten multikristallinen Siliziumblöcken vielversprechende Eigenschaften und Effizienzen.

Silicon & Germanium



Multicrystalline Silicon



Gallium Arsenide



Classical Semiconductors

Acting head of the department: Dr. Helge Riemann

The Department „Classical Semiconductors“ presently consists of three subject-related groups:

- silicon, germanium and $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ mixed crystals
- VGF single crystal growth influenced by external fields (gallium arsenide)
- directional solidification of multi-crystalline PV Silicon blocks

These semiconductors are called “classical” since they have been intensively investigated, developed and practically applied over many decades until today and will be certainly in future, too. In this department, supported by complex numerical simulations, innovative growth techniques and methods for crystal diagnostics and material characterization are developed in order to grow crystals with improved dimensions, structural properties and semiconductor parameters. For this purpose, related further development of the crystal growth equipment is essentially and has to be integrated in the research activities. In this department, the close, partly international research cooperation with industrial partners in the framework either of government-funded or of bilateral projects plays a distinguished role.

Main issues of the “Silicon and Germanium” group regarding Floating Zone (FZ) silicon are new concepts aiming at enlargement of the crystal diameter beyond the current limitations, quadratic FZ crystals, mono-isotopic crystals, special doping techniques as well as model based diameter control systems. Regarding Ge, research and development focuses on the CZ growth of ultra high purity crystals, but at the same time the potential of crucible-free methods is under investigation, too. Growth of $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ single crystals is restricted to low concentrations $\leq 10 \dots 14\%$ of either the Si or the Ge component. Otherwise, constitutional super cooling destabilizes the growing interface. One goal is to extend these limits because there is great scientific interest to apply these crystals e.g. for x- and neutron-ray monochromators, γ -detectors, thermoelectric energy converters and others.

Over the last years at IKZ, controlling the melt-flow field by travelling magnetic fields generated by the AC current of ohmic heaters via Lorentz-forces has been investigated numerically, experimentally and with respect to equipment engineering. Combined heater-magnet-modules (KRISTMAG[®]) were developed in the frame of two joint projects with industrial partners. After completing the project AVANTSOLAR successfully in 2011, the research and development is now continued in two new groups: “Multicrystalline Silicon” and “Gallium Arsenide” were established in 2011, applying this innovative technique on the directional solidification of multi-crystalline (mc) silicon blocks with improved grain structure and decreased impurity content and VGF-growth of homogeneous and low-dislocated GaAs single crystals, respectively.

Die Abteilung „Klassische Halbleiter“ besteht gegenwärtig aus den drei Themengruppen:

- Silicium, Germanium und $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ Mischkristalle
- VGF Züchtung von Einkristallen unter externen Feldeinflüssen (Galliumarsenid)
- VGF Block-Kristallisation von multikristallinem Solarsilicium

Die hier genannten Halbleiter kann man als „klassisch“ bezeichnen, da sie schon seit vielen Jahrzehnten bis heute und ganz sicher auch in Zukunft mit anhaltend hoher Intensität erforscht, weiterentwickelt und in der Praxis vielfältig eingesetzt werden. In der Abteilung werden flankiert von komplexer numerischer Simulation innovative Züchtungsmethoden sowie Diagnose- und Charakterisierungsmethoden entwickelt mit der Zielstellung, Kristalle mit verbesserten Dimensionen, Struktureigenschaften und Halbleiterparametern zu züchten. Davon nicht zu trennen ist die erforderliche Weiterentwicklung der Anlagentechnik, zum großen Teil in eigener Regie. Die enge, teilweise internationale Kooperation mit Industriepartnern sowohl im Rahmen öffentlich geförderter als auch bilateraler Projekte spielt in dieser Abteilung eine herausragende Rolle.

Schwerpunkte der Gruppe „Silicium und Germanium“ sind für FZ- Silicium neue Ansätze für die Überwindung der Durchmesser Grenzen, Kristalle mit quadratischem Querschnitt, mono-isotopische Kristalle, Dotierungsmethoden für spezielle Elemente sowie modellbasierte Regelungskonzepte. Beim Germanium wird an der CZ- Züchtung von Kristallen extremer Reinheit gearbeitet, gleichzeitig aber auch das Potential tiegelfreier Züchtungsverfahren erforscht. Mischkristalle von Silicium und Germanium stellen eine besondere Herausforderung dar, da sie wegen starker Segregationseffekte bisher nur in einem begrenzten Mischungsbereich züchtbar sind. An ihnen besteht aber großes Interesse für den Einsatz in der Forschung u.a. für effektive Monochromatoren (Röntgen- und Neutronenstrahlen), γ -Detektoren und thermoelektrische Energiewandler.

Am IKZ wurde in den letzten Jahren die gezielte Beeinflussung der Schmelzenkonvektion mit magnetischen Wanderfeldern über die induzierten Lorentz-Kräfte numerisch, experimentell und anlagentechnisch untersucht bzw. realisiert. Die erfolgreiche Entwicklung kombinierter Heizer-Magnet-Module (KRISTMAG[®]) am IKZ resultierte aus der Zusammenarbeit mit Partnern aus Industrie und Forschung. 2011 wurde das Projekt AVANTSOLAR erfolgreich abgeschlossen, die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten dieser innovativen Technik werden in den neu etablierten Themengruppen „Multikristallines Silicium“ und „Galliumarsenid“ fortgesetzt. Anwendungsgebiete sind die gerichtete Erstarrung multikristalliner PV-Siliziumblöcke mit verbesserter Kornstruktur und Fremdstoffverteilung, die Regulierung des Sauerstoffeintrags bei der Züchtung von CZ Silicium sowie die Züchtung homogener, versetzungsarmer GaAs Kristalle nach dem VGF-Verfahren.

Silicon & Germanium

Head: Dr. Helge Riemann

Team: Dr. N. Abrosimov, M. Czupalla, J. Fischer, B. Hallmann-Seiffert, L. Lehmann, Dr. A. Lüdje, R. Menzel, Dr. M. Neubert, K. Reinhold, M. Renner, Dr. H. Rost, T. Turschner, N. Werner, M. Wünscher

Characterization: K. Banse, Dr. K. Irmscher, M. Naumann

Crystal Machining: M. Imming, Dr. U. Juda, T. Wurche

Technical Services/Equipment Maintenance and Development: R.-P. Lange, M. Ziem

Funding: BMBF, industry

Cooperations: Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Toulouse (FR); Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt DLR, Berlin; ECN Petten (NL); European Space Agency ESA; Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie, Berlin; Max-Planck-Institut für Mikrophysik, Halle; Institute of Physics of the Ukrainian National Academy of Science, Kiev (UA); Max-Planck-Institut für Physik, München; Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig; REC Solar Grade Silicon LLC, Moses Lake/WA (US); Institute for Solid State Physics of the Russian Academy of Science, Chernogolovka (RU); Siltronic AG, Burghausen; Topsil Semiconductors AS, Frederikssund (DK); University of Manchester (UK)

Overview

During the reporting period, the group Silicon & Germanium was involved in several different research tasks and projects, some of which have been described earlier.

The project FZSil, funded by the German Ministry for Education and Research (BMBF) is part of the leading-edge cluster "Solar Valley Central Germany". The project aims at lowering the costs for the production of floating zone (FZ) silicon, including feedstock material and crystal growth, to make it competitive to the market leading silicon grown by the Czochralski (CZ) method. Even though the material properties make FZ silicon an ideal candidate for high-efficiency solar cells, its impact on the market is hindered by higher production costs compared to CZ material. By adapting the floating zone process and the production of the polycrystalline silicon rods as feedstock material to industrial demands, a distinct cost reduction should be achieved without loss on the solar cell's efficiency. In the frame of this project, the close linkage between the Siemens process for preparation of the feedstock silicon and the FZ process on one hand and the close co-operation between crystal growers, polysilicon producers and equipment manufacturers on the other hand provide best conditions for the establishment of the process in the solar industry. With the competence and know-how in cell production and characterization provided by further project partners, nearly the entire solar cell value chain is represented. In the first project phase (6/2009 – 12/2010), the principal feasibility of the project had been demonstrated. This period also was used to establish the framework conditions for phase 2 (1/2011 – 12/2013), in which a new FZ puller meeting the demand of the solar market is build at the project partner PVA Tepla. Optimization of the Siemens process at PV Crystalox in Bitterfeld should reduce the costs of the polysilicon rods, which are tested in IKZ's FZ pullers as feedstock material for the crystal growth.

The investigation of basic growth conditions and the development of new concepts for the enlargement of the crystal diameter in FZ growth beyond the state of the art are in the focus of a bilateral project with the Danish company TOPSIL. For this purpose, numerical simulations and growth experiments are carried out, using lower frequencies, active and passive after heat, as well as re-designed inductors showing innovative geometric details. As a new

Übersicht

Die Themengruppe Silicium und Germanium arbeitete auch in diesem Berichtszeitraum an einer Vielzahl von Projekten und anderen Forschungsaufgaben, über die zum Teil bereits früher berichtet wurde.

Das BMBF Projekt FZSil ist Teilprojekt des Spitzenclusters "Solar Valley Mitteldeutschland" und hat das Ziel, die Kosten der Rohstab- und Kristallherstellung für FZ (Floating Zone) Silicium zu senken und es für den Solarmarkt konkurrenzfähig z.B. zu dem etablierten CZ Silicium zu machen. Wafer aus FZ Silicium sind aufgrund ihrer Materialeigenschaften ideal geeignet für die Entwicklung hocheffizienter Solarzellen. Die höheren Kosten gegenüber dem Czochralski-Prozess haben bisher jedoch eine Marktdurchdringung des FZ-Prozesses in der Photovoltaik-Industrie verhindert. Ziel dieses Projekts ist, den FZ-Prozess gemeinsam mit dem Siemensprozess für die Rohstabherstellung so an die Anforderungen der PV-Industrie anzupassen, dass eine möglichst hohe Kostenreduktion bei nahezu gleichbleibenden Zellparametern, insbesondere deren Effizienz, eintritt. Im Rahmen dieser Zusammenarbeit bietet die enge Verzahnung von Siemens- und FZ-Prozess unter gleichzeitiger Einbindung von Kristallzüchtern, Herstellern von Polysilicium und Anlagenbauern einmalige Voraussetzungen zur Etablierung dieses Prozesses in der Solarindustrie. Unterstützt werden die Arbeiten durch die Kompetenz und Erfahrung weiterer Projektpartner bezüglich Zellherstellung und Charakterisierung, wodurch nahezu die gesamte Wertschöpfungskette einer Solarzelle im Projekt abgebildet ist. In der ersten Projektphase (6/2009-12/2010) galt es im Verbund die prinzipielle Machbarkeit dieses Unterfangens zu demonstrieren und die für dieses Projekt nötigen Rahmenbedingungen zu schaffen. In Phase 2 (1/2011-12/2013) entsteht beim Projektpartner PVA TEPLA eine neue FZ Anlage, die den Bedürfnissen des Solarmarktes entsprechen soll. Parallel dazu sollen durch Optimierung des Siemensprozesses beim Partner PVCSS Bitterfeld die Ausgangskosten für die Einsatzstäbe reduziert werden. Die Tauglichkeit dieses Materials für die FZ Kristallzüchtung wird am IKZ mit den dort bestehenden FZ-Anlagen evaluiert.

Ein von 2009 bis 6/2012 laufendes bilaterales Projekt mit der dänischen Fa. TOPSIL hat zum Ziel, neue Konzepte und grundlegende Wachstumsbedingungen für die Steigerung

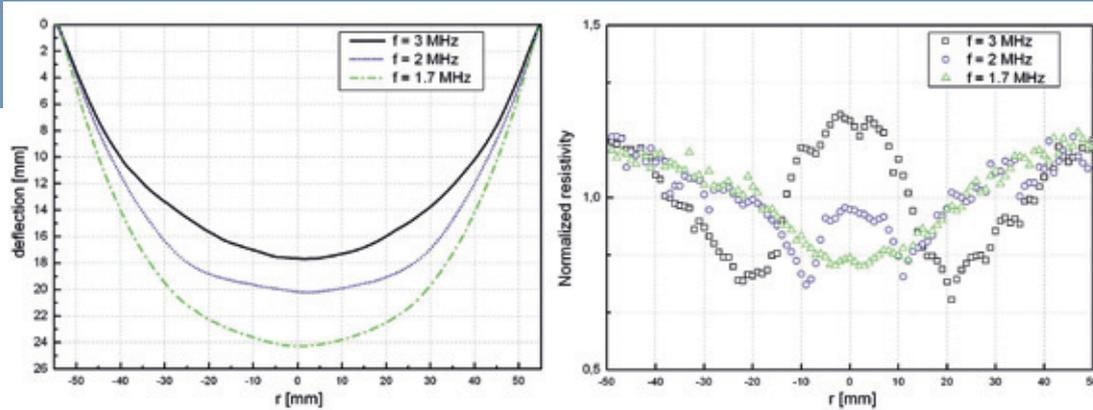


Fig. 1: Phase interfaces of 100 mm FZ crystals using different working frequencies (left) and corresponding radial resistance profiles (right)

Abb.1: Verläufe der Phasengrenzen für 100mm FZ Kristalle bei verschiedenen Arbeitsfrequenzen(links) und korrespondierende radiale Widerstandsprofile(rechts)

topic mainly neglected in the literature so far, the thermal interaction with the gas environment is taken into account. Comparative growth experiments will be carried out either at IKZ and the Danish partner. A Ph.D. thesis is conducted as an important part of this co-operation.

Another co-operation contract with the company REC SOLAR GRADE SILICON LLC in Moses Lake/USA is effective until the middle of 2013. While the growth of FZ silicon crystals in order to characterize the feedstock rods produced by deposition of mono silane (SiH_4) has been completed in 2012, currently the focus lies on growth of test crystals from samples of silicon granulate by a process developed at IKZ. Here, the melt is only in contact with the surrounding granular silicon, thus inhibiting the contamination of the melt from a foreign crucible material.

Since 2010, the development of a model-based predictive control of the FZ growth process is carried out in the frame of another Ph.D. thesis. Such a concept has not been reported until now, but it may offer a coherent solution for all phases of the growth process, including the thin neck. An efficient process control is assumed as the key for a high yield, especially at large crystal diameters.

With the very successful defense of the Ph.D. thesis of Michael Wünscher on "Crucible-free crystal growth of germanium: simulations and experiments" the experimental and theoretical investigations of the FZ and pedestal growth of germanium were finally concluded in August 2011.

The activities with the Max-Planck-Institute in Munich in the frame of the project GERDA are temporarily discontinued. The equipment at IKZ currently is not sufficient to provide the extremely high purity required for germanium crystals to be used for intrinsic detectors. It became clear that for this aim, the crystals only can be grown in pure hydrogen atmosphere. Continuation of the project is planned in 2012, as soon as the technical requirements are provided at IKZ, namely the installation of a new Czochralski puller in a lab approved for hydrogen utilization.

$\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ crystals are grown for the ESA project SEMI THERM ("Investigation of thermophysical properties of liquid semiconductors in the melt and the undercooled state under microgravity conditions"). Since no single crystals were required, also the challenging composition at $x = 0.5$ could be provided as polycrystalline material.

des Durchmessers von FZ Kristallen auch bis über den heutigen Stand hinaus zu untersuchen. Schwerpunkte sind hier numerische Modellierungen und Züchtungsexperimente mit verminderten Arbeitsfrequenzen, aktiven und passiven Nachheizern sowie Induktoren mit neuartigen geometrischen Details. Dabei soll die thermische Wechselwirkung mit der Gasumgebung einbezogen werden, die soweit bekannt bisher beim FZ-Verfahren nicht näher untersucht wurde. Vergleichende Züchtungsexperimente finden sowohl am IKZ als auch beim dänischen Partner statt. Wichtiger Bestandteil des Projekts ist eine Promotion.

Zur Testung und Charakterisierung von Silicium Rohmaterial für die Kristallzüchtung besteht mit der Firma REC SOLAR GRADE SILICON LLC in Moses Lake/USA bis Mitte 2013 ein Kooperationsvertrag, der die Züchtung und Charakterisierung von FZ Siliziumkristallen aus Poly-Siliziumstäben, die aus Monosilan (SiH_4) abgeschieden wurden beinhaltet, sowie die Züchtung kleiner Einkristalle direkt aus Proben von Silizium Granulat nach dem am IKZ entwickelten Granulat-Eigentiegelverfahren. Mit diesem Verfahren wird die Kontamination des Materials verringert, da der Kontakt der Schmelze mit einem Tiegel vermieden wird.

Eine weitere Promotion auf dem Gebiet der modellbasierten prädiktiven Regelung des FZ Züchtungsprozesses wird seit März 2010 bearbeitet. Über ein solches Regelungskonzept für die FZ-Kristallzüchtung ist bislang nicht berichtet worden. Es lässt eine einheitliche Lösung über alle Prozessphasen einschließlich der Dünnhalszüchtung erwarten. Eine leistungsfähige Prozessregelung wird gerade für große Kristalldurchmesser beim FZ Verfahren als notwendige Voraussetzung für eine gute Kristallausbeute angesehen.

Die mehrjährigen experimentellen und theoretischen Arbeiten zur FZ- und Pedestal- Züchtung von Germanium fanden im August 2011 mit der sehr erfolgreichen Verteidigung der Dissertation von Michael Wünscher: „Crucible-Free Crystal Growth of Germanium: Simulation and Experiments“ einen vorläufigen Abschluss.

Die Arbeiten am Unterauftrag zum Projekt GERDA des MPI für Physik in München wurden vorübergehend eingestellt, nachdem es mit der vorhandenen Technologie nicht möglich war, die extremen Reinheitsanforderungen an die Germaniumkristalle, die für die Herstellung von intrinsischen Detektoren gebraucht werden, zu erreichen. Aus den vor-

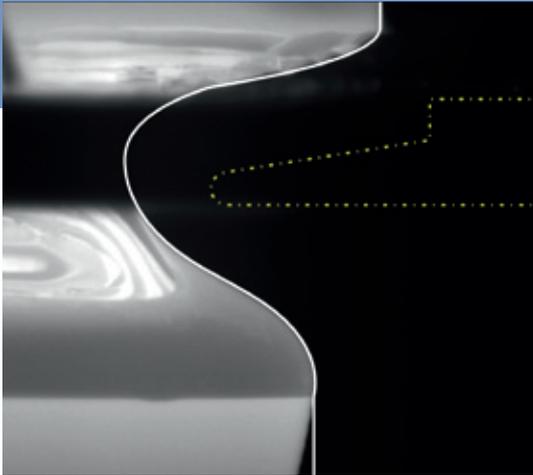


Fig. 2: Germanium FZ process, including a sketch of the inductor profile and the contour of the melt interface as determined numerically, also showing the region hidden by the inductor.

Abb. 2: Germanium FZ- Prozess mit eingezeichnetem Induktor Querschnitt und der berechneten Kontur der Schmelzoberfläche auch im vom Induktor abgedeckten Bereich

Results

In the reporting period, the first phase of the project FZSil "Optimization of the float zone process for the production of monocrystalline silicon to be used in solar cells" has been successfully concluded, setting out the conditions for continuation in the next phase. The problem of crack formation of the polysilicon feedstock material manufactured using the Siemens process has been overcome. Meanwhile, the project partner PV Crystalox is now able to deliver crack free rods (\varnothing 130 – 150 mm), which are grinded and treated wet-chemically at IKZ as preparation for the FZ growth. Using the radiation reflectors developed at IKZ or additional lamp heating, a smooth off-melting can be achieved even for an originally rough rod surface. Still it was not possible to grow dislocation-free FZ crystals from this feedstock material so far. Reference growth experiments with electronic grade resulted in dislocation free crystals, indicating that neither equipment nor process parameters had been responsible for this behaviour. For further investigation, small test crystals were grown from samples drilled out from different regions of the polysilicon rod. The material around the core of the rod seemed to be most crucial and we found that in fact this material or the starting conditions at the deposition of polycrystalline material, respectively, prevent the growth of single crystals from these rods. However, small dislocation free single crystals could be grown at IKZ from the feedstock material using the pedestal method, as well as large Czochralski crystals at Fraunhofer CSP. Thus, we assumed that inclusions of SiO_2 , SiC or Si_3N_4 could be responsible for the loss of single crystallinity especially during the FZ process, rather than the total concentration of impurities in the material. Other methods like pedestal or Czochralski growth will not be influenced significantly by these inclusions, because they are dissolved in the melt before starting the growth process.

Another activity of the group in the frame of the cluster Solar Valley Central Germany has been the development of FZ silicon with a quasi-square shape by modification of the inductor design or geometric ratio, respectively. This work has been supported by numerical modelling on variations

liegenden Ergebnissen und den gewonnenen Erfahrungen lässt sich folgern, dass Kristalle dieser Reinheit nur in reinem Wasserstoff gezogen werden können. Eine Fortsetzung der Arbeiten mit einer neuen CZ-Anlage in einem für Wasserstoff zugelassenen Labor ist für 2012 vorgesehen.

$\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ Mischkristalle wurden u.a. für das ESA-Projekt SEMITHERM („Investigations of thermophysical properties of liquid semiconductors in the melt and the undercooled state under microgravity conditions“) gezüchtet. Da hier keine Einkristalle benötigt wurden, konnte auch der schwierige Fall für $x=0,5$ als Polykristall einbezogen werden.

Ergebnisse

Im Berichtszeitraum konnte Phase 1 des FzSil-Projekts „Optimierung des Float-Zone Verfahrens zur Herstellung von monokristallinen Siliziumkristallen für Solarzellen“, erfolgreich verteidigt und abgeschlossen werden. Damit waren die Voraussetzungen für die Fortsetzung in Phase 2 gegeben. Nach anfänglicher massiver Rissbildung an den Polysilizium-Stäben können diese nun vom Projektpartner PVCCS (\varnothing 130-150 mm) rissfrei nach einem modifizierten Siemens-Verfahren hergestellt und am IKZ nach Formschleifung und nasschemischer Reinigung dem FZ-Prozess unterzogen werden. Auch bei rauer Morphologie der Rohstaboberfläche kann ein glattes Abschmelzen durch den Einsatz der am IKZ entwickelten Strahlungsreflektoren oder zusätzlicher Lampenheizung reproduzierbar gewährleistet werden. Bisher gelang es jedoch nicht, daraus versetzungsfreie FZ Einkristalle zu züchten. Um Anlagen- und Verfahreneinflüsse als Ursache zu separieren, wurden Referenzversuche mit electronic-grade-Polystäben durchgeführt, die generell versetzungsfreie FZ-Kristalle ergaben. Zur weiteren Ursachenklärung wurden Kerne aus verschiedenen Bereichen der Polystäbe ausgebohrt und daraus kleine FZ- Test- Kristalle gezogen. Das Material im Kernbereich rund um die sogenannte Seele war dabei besonders kritisch. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Seele bzw. die Bedingungen zu Beginn des Abscheidungsprozesses für den Verlust der Einkristallinität verantwortlich gemacht werden müssen. Da aber sowohl kleine tiegelfreie Pedestal- Kristalle am IKZ als auch große Czochralski-Kristalle am CSP aus diesem Rohmaterial versetzungsfrei gezogen werden konnten, werden für den FZ-Prozess als Problem Einschlüsse aus SiO_2 , SiC oder Si_3N_4 vermutet, die sich bei den genannten Verfahren während der Verweilzeit vor Prozessbeginn in der Schmelze auflösen können, und nicht etwa zu hohe Gesamtkonzentrationen an Verunreinigungen.

In einem Unterauftrag (QFZ) wurden Arbeiten zur Entwicklung von FZ-Silizium mit quadratischem Querschnitt mit modifiziertem Induktordesign bzw. Geometrieverhältnis und parallel dazu numerische Simulationen zur Stabilisierung des Temperaturfeldes für den wachsenden QFZ-Kristall durch Variation der Induktorschlitze durchgeführt. Obwohl es gelang, einen Kristall mit annähernd quadratischem Querschnitt ($116 \times 111 \text{ mm}^2$) und einer Länge von ca. 135 mm stabil zu züchten, sind noch weitere Entwicklungsarbeiten notwendig, um reproduzierbar stabile Wachstumsbedingungen einzustellen.

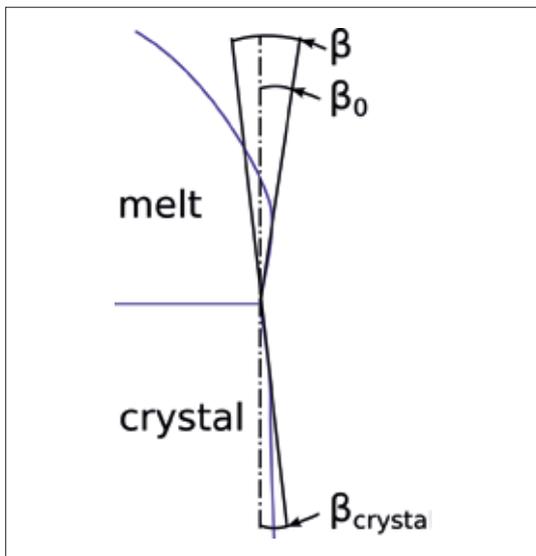


Fig. 3: Scheme for the determination of the growth angle from Fig. 2
Abb.3: Prinzip der Bestimmung des Wachstumswinkels aus Abb.2

of the inductor slits in order to stabilize the temperature field during growth. We succeeded in growing a crystal with nearly square shape (116 x 111 mm²) and 135 mm length, but further development is required to establish reproducible and stable growth conditions.

Interesting results could also be achieved in the project funded by the Danish company Topsil. Dislocation free crystals were grown by the FZ method at lower frequency, compared to the conventional 3 MHz. Growth experiments performed at 1.7, 2.2 and 3 MHz, using the same inductor to allow direct comparison, gave some interesting results. No flash-arcs were observed for 6 inch crystal diameter, using 1.7 MHz at standard pressure in pure argon without addition of nitrogen. Under same conditions, arcs already occurred at diameters larger than 4 inch for the process at 2.2 MHz, compared to 2.5 inch at 3 MHz. Another frequency depending effect is shown in Figure 1. With decreasing frequency the deflection of the phase boundary is enhanced, correlating to an alteration of the radial resistivity distribution from the usual W-shape to a flattened V-shape. In addition, the influence of active and passive after heaters was investigated numerically and by experiment, as well as the effect of additional slits with variable width in the inductor. Crystals with more than 190 mm diameter were grown at the end of the reporting period, but details of the technological development have to be treated confidentially.

In the frame of another project, crystals were grown from polycrystalline silicon rods supplied by the company REC SOLAR GRADE SILICON LLC, Moses Lake/USA, to investigate their suitability for dislocation free growth. These crystals were characterized with respect to their electrical properties (n or p type, axial and radial resistance, minority carrier lifetime) and their process behavior (off-melting, crystallization ...) has been documented. Approx. 25 growth

Das Industrieprojekt mit der Fa. Topsil erbrachte interessante Zwischenergebnisse. So konnten versetzungsfreie FZ Kristalle bei den bisher nicht erforschten Arbeitsfrequenzen 2,2 MHz und 1,7 MHz im Vergleich zur üblichen 3 MHz gezogen werden. Die Versuche wurden alle mit dem gleichen Induktor durchgeführt, um den Frequenzeinfluss zu separieren. Wesentliches Ergebnis war, dass bei 1,7 MHz selbst in reinem Argon bei Normaldruck und ohne Stickstoffzusatz keine Überschlüge bei ca. 6" Kristalldurchmesser vorkamen, und bei 2 MHz unter sonst gleichen Bedingungen immerhin erst oberhalb 4" Durchmesser Überschlüge auftraten (gegenüber ca. 2,5" bei 3 MHz). Weitere deutliche frequenzabhängige Effekte mit sinkender Frequenz sind stärker durchgebogene Phasengrenzen verbunden mit einer Änderung der radialen Widerstandsverteilung von der W-Form hin zu einer flachen V-Form (Abb. 1). Weiterhin wurden aktive und passive Nachheizer numerisch und experimentell untersucht sowie die Wirkung von Nebenschlitzen variabler Breite im Induktor. In der technologischen Entwicklung, deren Details vertraulich sind, wurden am Ende des Berichtszeitraums über 190 mm Kristalldurchmesser erreicht.

Die von der Firma REC SOLAR GRADE SILICON LLC in Moses Lake/USA gelieferten polykristallinen Stäbe wurden auf Eignung zum versetzungsfreien Wachstum getestet und die Kristalle elektrisch charakterisiert (Leitungstyp, axialer und radialer Widerstand und Lebensdauer der Minoritätsladungsträger). Das Prozessverhalten (Abschmelzen, Kristallisation,...) wurde dokumentiert. Zwischen April und Dezember 2011 wurden ca. 25 FZ Züchtungsexperimente durchgeführt. Das Abschmelzverhalten war in der Regel gut. fast alle Kristalle wuchsen versetzungsfrei an. Bei Hinweisen auf anlagen- oder prozessbedingte Fehler wurden die Versuche wiederholt. Für die Charakterisierung wurden jeweils zwei Proben des Kristalls von Anfang und Ende des Zylinders geschnitten und der axiale Widerstandsverlauf entlang der Kristallperipherie gemessen. Die PCD-Lebensdauermessungen wurden an den Probescheiben mehrmals in gleichen Zeitschritten nach der langsam abklingenden Passivierung durch HF-Dip durchgeführt und zurück extrapoliert, um den Einfluss der Oberflächenrekombination insbesondere bei großen Messwerten zu eliminieren. Als zweites Aufgabenfeld dieser Kooperation wurden mehr als 100 kleine Testkristalle (Ø 15 mm, Länge ca. 100 mm) aus Silicium Wirbelschicht-Granulat nach der IKZ-Eigentiegelmethode gezogen und elektrisch charakterisiert. Die Ergebnisse wurden dem Auftraggeber übermittelt und von ihm als unabhängige Referenzmessungen genutzt. Die Zusammenarbeit wird bis Mitte 2013 fortgesetzt.

Im Rahmen der im März 2010 begonnenen Promotion mit dem Thema: „Analyse und Regelung der tiegfleien Floating Zone (FZ) Kristallzüchtung von Silizium“ wird ein modellbasiertes Automatisierungskonzept erarbeitet. Technisch üblich ist es bisher, den Floating-Zone Prozess über empirisch eingestellte PID-Regler zu automatisieren. Diese Regler können bei immer gleichen Prozessbedingungen und detaillierten Prozesskenntnissen durchaus gute Ergebnisse erzielen. Durch Veränderungen von Prozesskomponenten

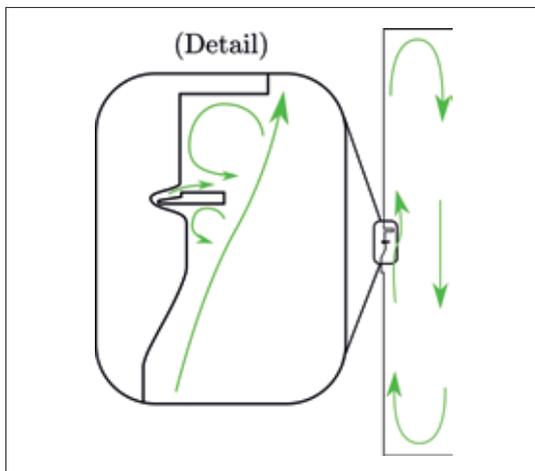


Fig. 4: Simulated convection in the protective gas flow during germanium FZ crystal growth.

Abb.4: Simulation der Konvektion im Schutzgas für einen Germanium FZ-Prozess

experiments were performed from April to December 2011, showing in general a good off-melting performance. Dislocations in the first stage of the growth process could only seldom be observed. Experiments indicating influences from the equipment or process conditions were repeated. Two samples were cut from the front and end of each crystal for characterization and the axial resistance following the crystal periphery was measured. The influence of the surface recombination was reduced by extrapolation of the values achieved by repeated measurement of the PCD-lifetimes of front and end wafers in regular time steps, thus taking into account the decaying passivation by HF-dip. As second task in the frame of this co-operation, more than 100 small silicon crystals (\varnothing 15 mm, 100 mm length) were grown from fluid bed granules by a modified scull-method and characterized again with respect to their electrical properties. These results were used by the company as reference measurements. The co-operation will continue until 2013.

The Ph.D. thesis on the analysis and control of the crucible-free floating zone growth of silicon crystals focuses on the development of a model-based automation. Conventionally, the FZ process is controlled by PID controllers adjusted to empirical values. Therefore, at unvarying process conditions and with detailed knowledge of the process, quite good results may be achieved. Modifications of the process components (inductor, generator, ...), which may be necessary to enhance the crystal diameter or include more process steps, could easily exceed the applicability of the conventional PID controllers. For these cases, a control system based on mathematical models could be more convenient, which covers the automatic control during the complete growth process, including thin neck, build-up of the melt interface and crystal cone, and setting the final diameter. The thesis focuses in part on the mathematical description of the process dynamics during the different process steps, but also on the development of an automated growth process. This

(Induktor, Generator, ...) für immer größere Kristalldurchmesser und bei der Erweiterung auf weitere Prozessphasen gelangen die konventionellen PID-Regler jedoch an ihre Grenzen. Hier bietet sich ein Regelsystem auf Basis eines mathematischen Modells an. Das Ziel ist die automatische Prozessführung praktisch des gesamten Züchtungsprozesses, bestehend aus: Dünnhals, Aufbau der Schmelzzone und des Kristallkonus, gefolgt vom Einschwenken auf den Zieldurchmesser. Die Promotionsarbeit beschäftigt sich einerseits mit der mathematischen Beschreibung der Prozessdynamik in allen Prozessphasen und andererseits mit der Erarbeitung von Vorgaben für einen erfolgreichen Züchtungsprozesses. Das Automatisierungskonzept soll auf verschiedenen Anlagen und für unterschiedliche Kristalldurchmesser eingesetzt werden können.

In der ersten Hälfte des Jahres 2011 entstand eine Bachelorarbeit mit dem Thema: „Anwendung des erweiterten Kalman-Filters in der tiegelfreien Floating Zone (FZ) Kristallzuchtung“. Hiermit wurden modellgestützt die zur Verfügung stehenden Messwerte aufbereitet und gefiltert und so die Qualität der Daten für die Automatisierung entscheidend verbessert. Mitte 2011 wurde erstmals mit diesem Konzept der Aufbau des Kristallkegels mit anschließendem Einschwenken auf den Kristalldurchmesser automatisch durchfahren. Im Herbst 2011 wurde erfolgreich die automatische Züchtung des Dünnhalses realisiert und damit breites Interesse seitens der Industrie geweckt.

Wie weiter oben schon erwähnt, mündeten die Untersuchungen zur tiegelfreien Germanium-Züchtung, über die schon früher ausführlich berichtet wurde, in eine sehr erfolgreich abgeschlossene Promotion. Ergänzend soll noch über die Bestimmung des Wachstumswinkels für FZ-Germanium und die Modellierung des konvektiven Wärmetransports im Schutzgas berichtet werden:

Der Wachstumswinkel von Germanium konnte aus der Auswertung von hochaufgelösten Fotos der FZ Züchtung von Germanium gemessen werden. Dazu wurden alle 10s Aufnahmen der Dreiphasenlinie gemacht und diese als Punkt im Zentrum der Kamera fokussiert. Die Auflösung der Aufnahmen betrug etwa 66 Pixel pro mm. Gemittelt über alle Aufnahmen und drei Serien ergab sich ein Wachstumswinkel β_0 von $14^\circ \pm 6^\circ$ welcher mit dem Wert von ca. 14° in der Literatur gut übereinstimmt (Abbildungen 2, 3).

Neben der Messung des Wachstumswinkels β konnte auch gezeigt werden, dass die unter Berücksichtigung der elektromagnetischen Kraft berechnete Schmelzenoberfläche eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt. Zum Fitten der Oberflächen wurde diese mittels Kantenerkennung aus den Fotos extrahiert und die numerische Lösung der Laplace-Young-Gleichung durch einen Least-Square-Fit angeglichen. Insbesondere können so die vom Induktor abgedeckten Oberflächenabschnitte rekonstruiert werden.

Wenn man den Kristall als einen Zylinder annimmt, der von einem Gas umströmt wird, kann man mittels der mittleren Nusselt-Zahl die Kühlwirkung der natürlichen

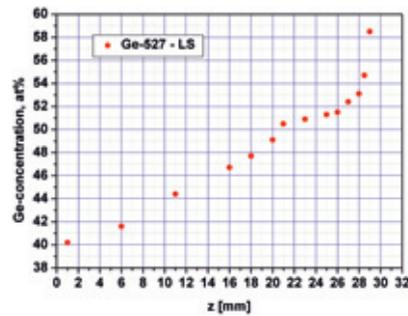
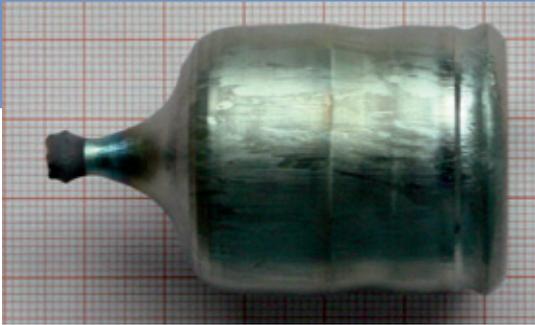


Fig. 5: $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ poly crystal with $x = 0,5$ at the middle position and corresponding radial Ge distribution.

Abb.5: Polykristalliner $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ Kristall mit $x = 0.5$ im Zentrum und entsprechende radiale Germanium-Verteilung.

concept will be applicable to several crystal growth equipments and for different crystal diameters.

In 2011, the application of an extended Kalman filter to the crucible free FZ growth process has been investigated in the frame of a bachelor thesis. Editing the measured values by applying the Kalman filter algorithm helped to improve the automation significantly. In summer 2011 the model based concept was successfully applied to the first stages of the FZ growth – building of the cone and setting the final diameter. The automated growth of the thin neck was implemented later in 2011, raising the industry's interest in this concept.

As mentioned above, the Ph.D. thesis on the crucible-free growth of germanium has been very successfully concluded. Although a large part of this work has been described earlier in detail as highlight 2009/10, we would like to report here on two further details: the determination of the growth angle for FZ germanium and the modelling of the convective heat transport in the inert gas. The growth angle could be determined by analysis of high resolution snapshots during FZ germanium growth. By taking three series of snapshots with a resolution of 66 pixel/mm of the triple phase line every 10 s and focusing on this line as center of the shot, the mean value of the growth angle β_0 was determined to $14^\circ \pm 6^\circ$, well corresponding to the 14° found in literature (Figures 2 and 3). In addition, it could be shown that the melt interface as observed in the experiments could be well described by numerical simulations, taking into account the electromagnetic force. The numerical solution of the Laplace-Young-equation is fitted by the least-square method to values extracted from the snapshots by edge detection and corresponds well to the experimental observation. This enables in particular the determination of interface regions which are not visible due to the inductor.

Assuming the crystal as cylinder circulated by a gas flow, the cooling effect by natural convection could be determined by the mean Nusselt number, which is $7 \text{ W/m}^2\text{K}$ for argon as common inert gas used in crystal growth. For helium or hydrogen this value will increase to 27 and $33 \text{ W/m}^2\text{K}$, respectively. Therefore, the dissipation for helium amounts to 20 kW/m^2 for a temperature of 130°C at the crystal surface. his value is of the same order of magnitude as the loss calculated by the Stefan-Boltzmann radiation law for germanium (60 kW/m^2), leading to the conclusion that the convection has a strong impact on the crystal growth, as could be observed experimentally. The heat flow at the surfaces of crystal, melt and feedstock rod has been simulated

Konvektion abschätzen. Diese beträgt etwa $7 \text{ W/m}^2\text{K}$ für das in der Kristallzüchtung übliche Argon. Diese Kühlwirkung kann unter Benutzung von Helium oder Wasserstoff als Inertgas auf etwa 27 bzw. $33 \text{ W/m}^2\text{K}$ erhöht werden. Unter der Annahme, dass das Gas über der Kristalloberfläche etwa 130°C warm ist, kommt man für Helium auf etwa 20 kW/m^2 an Verlustleistung. Vergleicht man dies mit den Abstrahlungsverlusten nach dem Stefan-Boltzmann Gesetz bei Schmelztemperatur von Germanium, liegt man mit 60 kW/m^2 in der gleichen Größenordnung. Die Gaskonvektion hat demnach einen starken Einfluss auf das Kristallwachstum, wie auch experimentell gezeigt werden konnte. Die Temperaturverteilung auf die Oberfläche von Kristall, Schmelze und Vorratsstab wurde mit dem globalen Modell von FEMAG-FZ simuliert. Diese Temperaturen wurden als Randbedingungen für die Berechnung der Gasbewegung im Programm ELMER benutzt und das Gas als ein Ideales Gas betrachtet. Es bildet sich in der Kammer hauptsächlich eine große Konvektionsrolle aus, die durch das Abkühlen des Gases am kalten Rezipienten und dessen Aufheizen an der heißen Zone getrieben wird. Zusätzlich gibt es noch eine kleine Rolle unter dem Induktor, ebenfalls bedingt durch die Abkühlung durch den wassergekühlten Induktor sowie durch dessen Spoiler-Wirkung (Abb.4). Der Vergleich der Wärmeabgabe an das Gas mit derjenigen durch Abstrahlung (berechnet mittels FEMAG-FZ) zeigt über der Schmelze eine besonders intensive konvektive Kühlwirkung. In diesem Bereich sind einerseits die Strahlungsverluste aufgrund der geringeren Emmissivität der Schmelze und die Strahlungsreflexion an der Unterseite des Induktors relativ klein, aber andererseits ist der Wärmetransport durch das Gas aufgrund der großen Temperaturdifferenz zum wassergekühlten Induktor dicht über der heißen Schmelze besonders intensiv. So liegt für Helium der im Vergleich zu Argon 8-mal größere Wärmestrom gerade in der Nähe der Dreiphasenlinie in der gleichen Größenordnung wie die Abstrahlung. Dies unterstützt die experimentellen Beobachtungen der stabilisierenden Wirkung der Schutzgaskühlung auf den FZ Kristallzüchtungsprozess und zeigt auch, dass die Gaskühlung auch z.B. für Silizium genauer untersucht werden muss.

$\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ -Kristallmaterial mit $x = 0,5$ (50 at% Ge; 50 at% Si) wurde für das ESA-Projekt SEMITHERM („Investigations of thermo physical properties of liquid semiconductors in the melt and the under cooled state under microgravity conditions“) erfolgreich kristallisiert (Abb. 5). Weil die Kristalle schon bei Zimmertemperatur hochleitend werden sollen um die Schwebeverfahren in der Schwerelosigkeit anwenden

using the global model of FEMAG-FZ. These values are then used as boundary conditions for calculation of the gas flow with the code ELMER, assuming ideal gas conditions. Temperature loss at the recipient and its heating at the hot zone results in a large convection vortex and a smaller one below the water-cooled recipient, due to its spoiler effect (Fig. 4). Comparison of radiation loss (calculated with FEMAG-FZ) and heat dissipation to the protective gas shows a significant cooling effect right above the melt interface. In this region the emissivity of the melt and thus the loss by radiation is small, as well as the radiation reflection underneath the inductor, but the heat transport in the gas is very effective, due to the large temperature difference between the cooled inductor and the hot melt. The heat flow of helium, which is eight times higher compared to argon, is in the vicinity of the three phase line of the same order of magnitude as the radiation. This may be an explanation for the stabilizing effect of the cooling by the inert gas on the FZ crystal growth process as experimentally observed and suggests further investigations in this direction, for example also for the silicon growth.

$\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ crystals with $x = 0.5$ (50 at% Ge, 50 at% Si) were grown for the ESA project SEMITHERM – “Investigation of thermo-physical properties of liquid semiconductors in the melt and the under cooled state under microgravity conditions”. The crystals are doped heavily with boron (up to $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) to enable sufficiently high conductivity, needed for floatation at zero gravity just at room temperature. The growth rate was 0.7 mm/h. Determination of the composition proved difficult, EDX measurements showed systematic errors around 4 %, which had to be corrected by exact measurements of the mean density by hydrostatic weighing. Eventually, the desired composition could be detected in the center of the crystal (Fig. 5).

zu können, wurden sie zusätzlich stark mit Bor dotiert (bis $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Die Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls betrug 0,7 mm/h.

Die Bestimmung der Zusammensetzung erwies sich als schwierig. EDX-Messungen (Abb.5 – axiale Ge-Verteilung) zeigten systematische Fehler um ca. 4 %, die aber die durch die genaue Messung der Durchschnittsdichte über hydrostatische Wägung korrigiert werden konnte. So ergab sich tatsächlich mit guter Genauigkeit die gewünschte Zusammensetzung Für die Mitte des Kristalls.

Multi-crystalline Silicon

Head: Dr. Frank M. Kießling

Team: Dr. M. Wünscher

Technical Services/Equipment Maintenance and Development: P. Krause, U. Kupfer, J. Klose, R.-P. Lange, M. Ziem

Crystal Machining: M. Imming, Dr. U. Juda, V. Lange, Th. Wurche

Numerical Modelling: Dr. Ch. Frank-Rotsch, Dr. N. Dropka

Characterisation: Dr. K. Irmischer, M. Naumann, M. Pietsch

Funding: BMU

Cooperations: Auteam Industrie-Elektronik GmbH, Fredersdorf; BTU/IHP Joint Lab, Cottbus; Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg; Roth & Rau AG, Hohenstein-Ernstthal, Schott Solar Wafers GmbH, Jena

Overview

With the successful completion of the project "AVANTSO-LAR" in 2011 the activities based on methods and scientific results described in the highlight "Crystal Growth under Travelling Magnetic Fields" will be continued in the new group "Multi-crystalline Silicon" established on 01 July 2011. In particular the influence of non-steady magnetic fields (travelling magnetic field – TMF) on solidification conditions of multi-crystalline Silicon (mc-Si) is under investigation. Silicon-based solar cell production dominates the PV market and the key issue is cell efficiency at low costs. Today, especially two technologies are of importance for the PV market – the Czochralski growth of silicon single crystals and the vertical gradient freeze technique (VGF) to produce multi-crystalline silicon (mc-Si). Both technologies compete regarding wafer cost and cell efficiency. Lower manufacturing cost of mc-Si wafers is very attractive despite the device efficiency of directionally solidified material is lower due to numerous defects compared to single crystalline silicon wafers. Therefore, the focus of the research activities lies on the process development in respect to an improved crystal quality during directionally solidification of mc-Si. The process developments are supported by numerical simulations of temperature fields, Lorentz force distributions and flow patterns.

In order to solidify mc-Si G1 ingots (13-18 kg) a VGF type furnace is used equipped with KRISTMAG[®] heater magnet modules (HMM). Besides investigations on the influence of TMFs the project "SolarWinS" (solar research cluster for the identification of the maximally attainable conversion efficiency level in multi-crystalline silicon), which will continue over 3 years until 2014, is focused on investigation of the fundamental interactions between silicon and its surroundings during crystallisation, such as crucible purity, coating and working gas.

Results

In the highlight "Crystal Growth under Travelling Magnetic Fields" important results regarding directionally solidification have been already described and will not be repeated at this point. In the framework of the "SolarWinS" project, first experiments have been carried out. The heat input has been kept constant to the greatest possible extent in order to investigate the influence of impurities on the quality of silicon ingots. It is well known that defect act as recombination centres resulting in reduced minority carrier lifetimes. Main sources of the carbon and nitrogen impurity concentrations are the feedstock, the graphite made hot-zone of

Übersicht

Die in dem 2011 abgeschlossenen Projekt „AVANTSOLAR“ erarbeiteten Kompetenzen werden in den Aktivitäten der zum 1. Juli 2011 neu gebildeten Gruppe „Multikristallines Silicium“ weitergeführt. Die angewandten Methoden und Forschungsarbeiten schließen direkt an die in dem Highlight-Artikel „Crystal Growth under Travelling Magnetic Fields“ beschriebenen an. Insbesondere untersucht die Gruppe den Einfluss nichtstationärer Magnetfelder (travelling magnetic field – TMF) auf die Züchtungsbedingungen beim gerichteten Erstarren von multikristallinem Silicium (mc-Si). Die Silicium-basierte Solarzellenproduktion dominiert den Photovoltaik-Markt, wobei die Zelleneffizienz bei geringen Kosten ein Schlüsselthema darstellt. Derzeit wird ein Großteil der für die Photovoltaik verwendeten Siliciums nach dem Vertical Gradient Freeze (VGF)- und dem Czochralski-Verfahren produziert. Letzteres liefert einkristallines Material, aus denen Solarzellen mit einer höheren Effizienz hergestellt werden können. Dagegen weist das multikristalline Silicium aufgrund einer Vielzahl von Defekten einen geringeren Wirkungsgrad auf, ist dafür aber in den Kosten für die Kristallisation sehr viel günstiger. Die Untersuchungen konzentrieren sich entsprechend auf die Verfahrensentwicklung zur Verbesserung der Kristallqualität des mc-Si während des gerichteten Erstarrungsprozesses. Die Prozessentwicklung wird durch numerische Rechnungen der Temperatur-, Lorentzkraft- und Strömungsfelder unterstützt.

Für die gerichtete Erstarrung der multikristallinen Silicium-Blöcke der Größe G1 (13-18 kg) steht eine mit einem KRISTMAG[®]-Heizer-Magnet-Modul (HMM) ausgerüstete VGF-Anlage zur Verfügung. Neben Untersuchungen unter dem Einfluss von TMFs liegen im Projekt „SolarWinS“ (Solar-Forschungscluster zur Ermittlung des maximalen Wirkungsgradniveaus von multikristallinem Silicium) mit einer 3-jährigen Laufzeit bis 2014 die Schwerpunkte auf grundlegenden Untersuchungen zur Wechselwirkung des Siliciums mit den umgebenden Materialien während der Züchtung, wie der Tiegelreinheit, deren Beschichtung und den Gasprozessparametern.

Ergebnisse

Wesentliche Ergebnisse zur gerichteten Erstarrung sind schon im Highlight-Artikel „Crystal Growth under Travelling Magnetic Fields“ beschrieben und sollen hier nicht wiederholt werden. Im Rahmen des Projektes „SolarWinS“ wurden erste Versuche durchgeführt, bei denen die aufgeprägten Prozessparameter zur Erzeugung der Wärme weitestgehend

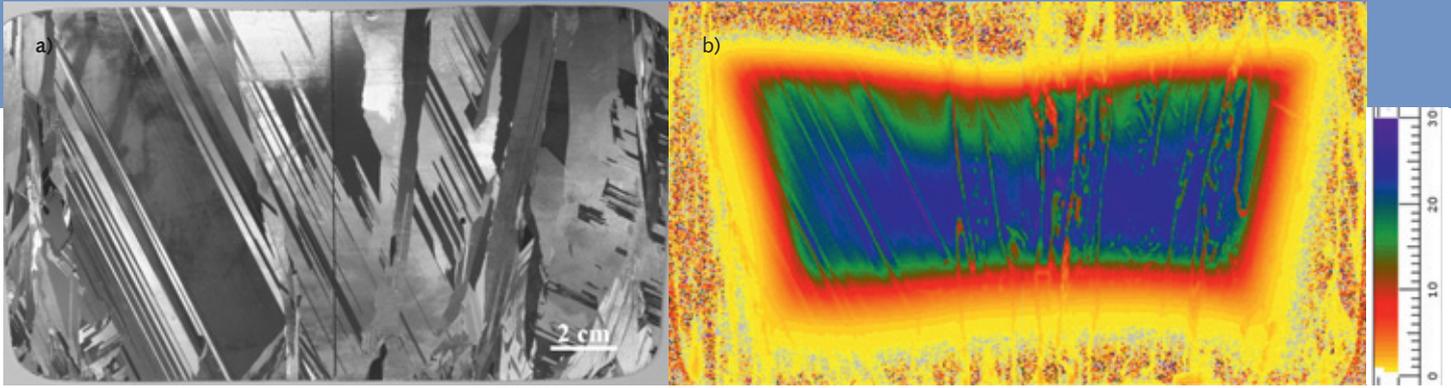


Fig. 1: Image of a – the grain structure and b – its corresponding minority carrier lifetime (colour bar in μs) on a vertical cut; rim areas of low lifetimes are due to post-solidification diffusion processes while inhomogeneities of lifetimes in the centre mostly correlate with those of grain boundaries and dislocation bundles.

Abb.1: Abbildung eines vertikalen Schnitts: a – Kornstruktur und b – der correspondierenden Ladungsträgerlebensdauer (Farbskala in μs); Randbereiche zeigen niedrige Lebenszeiten aufgrund von Diffusionsprozessen nach der Erstarrung, während die Inhomogenitäten der Lebenszeiten im Zentrum zumeist mit denen der Korngrenzen und Versetzungsbündel korrelieren.

the furnace and the Si_3N_4 coating of the crucible, while e.g. metal impurities and oxygen may dissolve from the silica crucible and its wall coating. The diffusion of impurities from the crucible and within the material are determined by the thermal conditions during the solidification and post-solidification. It is assumed that the content of impurities can be reduced in the solidified ingot by using high-purity crucibles and coating materials as well as by a proper gas management based on the interaction of the working gas and its species with the molten silicon surface.

First results show that the solidification conditions change significantly as expected in case high-purity crucibles are used. Besides the incorporation of impurities due to their segregation behaviour, the formation of second phase particles in the melt and their incorporation at the melt-solid interface has to be avoided. The concentrations of carbon and nitrogen in the melt must be kept below their solubility limit, otherwise precipitates of SiC and Si_3N_4 can be formed which are captured at the melt-solid interface as undesired inclusions. Their incorporation in the crystal is attributed to an overcritical v/G ratio at the crystallisation front or rather morphological instabilities, with v the growth rate and G the temperature gradient. Since it is much more difficult to control G the solidification velocity can much more easily adapted. That means, that the crystallisation parameters have to be optimised in order to avoid the incorporation of precipitates effectively, as demonstrated when using standard crucibles (see highlight, Fig. 5 (IR-transmission image)).

The cell efficiency can also be increased by an improved structural perfection of the material. Since the minority carrier lifetime is directly correlated to the cell efficiency, it is an important indicator of the material quality. In order to increase the lifetime, grain boundaries and dislocation bundles have to be reduced or avoided. Thus, we tried to improve the grain size in our ingots in an TMF-assisted process without seeding. Figs. 1a and 1b show images of the grain structure and its corresponding minority carrier lifetime obtained on parallel cuts of one and the same ingot. Grains of several centimetres in size can be seen, which are significantly larger compared with those obtained on commercially available wafers from unseeded directionally solidified ingots. This process is filed for patent [1].

unverändert gehalten wurden. Untersucht werden soll der Einfluss von Verunreinigungen auf die Qualität des Silicium-Blocks. Es ist bekannt, dass Defekte als Rekombinationszentren wirken und zu einer verringerten Lebensdauer der Minoritätsträger führen. Neben den Verunreinigungen im Ausgangsmaterial stellen auch Ofenaufbau und Tiegel, bzw. Si_3N_4 -Tiegelbeschichtung, mögliche Quellen für Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff dar. Metallische Fremdatome können in den Block diffundieren bzw. sich in der flüssigen Si-Schmelze aus dem Tiegel lösen. Die Diffusion von Verunreinigungen aus dem Tiegel und innerhalb des Materials wird durch die thermischen Bedingungen während des Erstarrungsprozesses und nach der Erstarrung bestimmt. Es wird angenommen, dass der Verunreinigungsgrad im erstarrten Block durch den Einsatz hochreiner Züchtungstiegel und Tiegelbeschichtungsmaterialien reduziert werden kann. Derselbe Effekt soll durch ein geschicktes Gasmanagement erreicht werden, basierend auf der Wechselwirkung der Arbeitsgase und ihrer enthaltenen Spezies mit der flüssigen Schmelzoberfläche.

Erste Ergebnisse zeigen, dass sich mit dem Einsatz von hochreinen Tiegelmaterialein erwartungsgemäß auch die Kristallisationsbedingungen signifikant ändern. Neben der Segregation von Verunreinigungen muss der Einbau von Präzipitaten an der flüssig-fest Phasengrenze vermieden werden, d.h., dass die Konzentrationen von C oder N unterhalb der Löslichkeitsgrenze in der Schmelze gehalten werden muss, um die Bildung von SiC und Si_3N_4 -Ausscheidungen und das Einfangen an der fest-flüssigen Phasengrenze als unerwünschte Einschlüsse zu verhindern. Der Einschluss der in der Schmelze gebildeten Partikel ist abhängig von dem Verhältnis der Erstarrungsgeschwindigkeit v zum Temperaturgradient G und erfolgt bei einem kritischen v/G Verhältnis bzw. morphologischen Instabilitäten an der Kristallisationsgrenze. Die Anpassung der Wachstumsgeschwindigkeit ist leichter zu bewerkstelligen, als das gezielte Verändern des Temperaturgradienten. Das bedeutet, dass die Kristallisationsparameter dementsprechend optimiert werden müssen, um den Einschluss von Ausscheidungen effektiv unterdrücken zu können, wie es bei der Verwendung von herkömmlichen Tiegeln gelingt (siehe auch Highlight-Artikel, Abb. 5).

Eine Steigerung der Effizienz kann aber auch über die strukturelle Qualität der Siliziumblöcke erreicht werden. Da

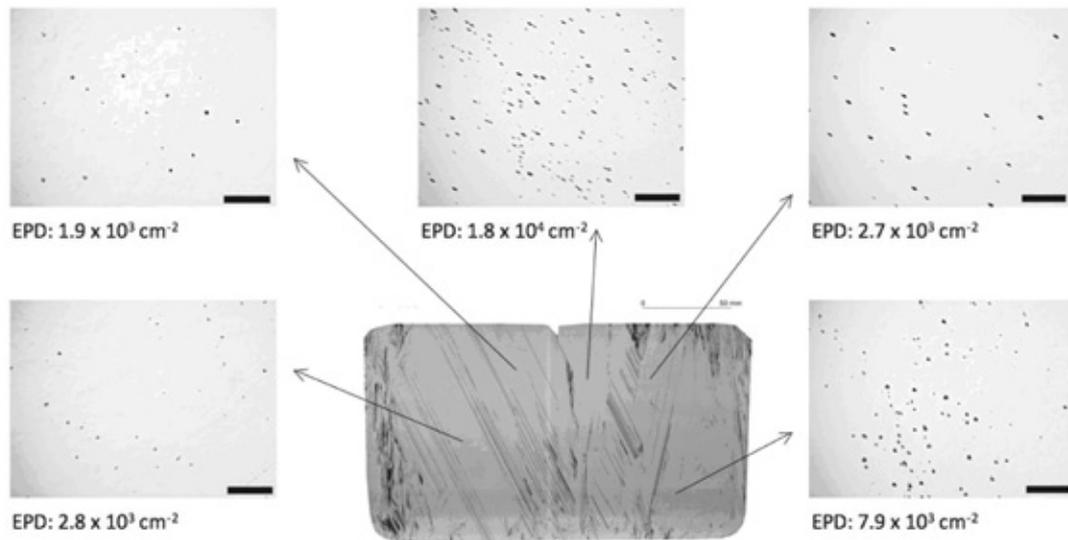


Fig. 2: Images of etched areas on a vertical cut showing mean etch pit densities on different positions. The markers in the EPD pictures correspond to 200 μm .

Abb.2: Abbildungen von geätzten Bereichen auf einem vertikalen Schnitt und der korrespondierenden durchschnittlichen Ätzgrubendichte an verschiedenen Positionen. Die Skalen in den EPD-Abbildungen entsprechen 200 μm .

Mean EPDs (etch pit density – EPD) on different grains of the vertical cut shown in Fig. 1a have been determined. In regions with a typical multi-crystalline structure, EPDs of $(0.7 - 2) \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ were found in bundle-free areas (see Fig. 2), whereas significantly lower densities of $(2 - 3) \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ were measured on the twin lamellae-dominated regions showing large grains and higher crystalline perfection. The dislocation density is not only highly inhomogeneously distributed from grain to grain, but also differs within the grains. EPD known from literature show significantly higher values [2].

In summary, it could be shown that the properties of mc-Si for used in photovoltaic devices can be improved when applying suitable TMFs during the VGF solidification.

References:

- [1] F.M. Kiessling, P. Rudolph, N. Dropka, Ch. Frank-Rotsch, pending patent DE 10 2011 076 860 (2011).
- [2] N. Chen, S. Qiu, B. Liu, G. Du, G. Liu, W. Sun, Materials Science in Semiconductor Processing 13 (2010) 276.

die Minoritätsladungsträgerlebensdauer in engem Zusammenhang mit der Zelleffizienz steht, ist sie ein wichtiger Indikator der Materialqualität. Eine verringerte Zahl von Korngrenzen, Versetzungen und Versetzungsbündelungen führen zu einer erhöhten Lebensdauer. Um die Körner zu vergrößern, wurde ein TMF-unterstützter Prozess ohne Keimvorgabe entwickelt. Abb. 1a und 1b zeigen die Kornstruktur an einem Längsschnitt (LS) und die korrespondierenden Lebenszeiten der Minoritätsladungsträger am benachbarten LS. Der mittlere Bereich des Wafers zeigt eine relativ homogene Verteilung mit Lebenszeiten von 20-30 μs . Die Körner mit cm-Abmaßen sind im Gegensatz zu jenen von kommerziell hergestellten DS Blöcken signifikant vergrößert. Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet [1].

Eine Untersuchung der Versetzungsdichte ergab unterschiedliche Werte für die Ätzgrubendichte (etch pit density – EPD) in den einzelnen Körnern. In den Bereichen mit der typischen multikristallinen Kornstruktur wurden Werte von $(0,7 - 2) \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ gefunden (Abb. 2), während die zwillingsbehafteten Bereiche mit größeren Körnern und einer höherer Kristallqualität mit $(2 - 3) \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ erheblich geringere Versetzungsdichten aufwiesen. Dabei variieren die Werte nicht nur zwischen den Körnern, sondern auch innerhalb derselben Körner. Vergleichswerte aus der Literatur zeigten erheblich höhere Werte [2].

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Eigenschaften von mc-Si für die Anwendung in photovoltaischen Bauelementen durch die Anwendung von geeigneten TMFs in der VGF-Züchtung verbessert werden können.

Gallium Arsenide

Head: Dr. Ch. Frank-Rotsch

Team: Dr. N. Dropka, A. Glacki, O. Root,

Technical Service/Equipment Maintenance and Development: U. Kupfer, J. Klose, P. Lange, M. Ziem

Crystal Machining: M. Imming, Dr. U. Juda, V. Lange, Th. Wurche

Characterisation: K. Banse, Dr. K. Irmscher, M. Naumann, M. Pietsch

Funding: Joint Initiative for Research and Innovation of the Leibniz Association; industry

Cooperations: Auteam Industrie-Elektronik GmbH, Fredersdorf; Freiburger Compound Materials GmbH, Freiberg; Institut für Elektroprozess-technik der Leibniz Universität Hannover (ETP); Steremat Elektrowärme GmbH, Berlin

Overview

The group "Gallium arsenide" has been established on 1st July 2011 with a mission to combine and extend the research activities and experiences gained in the former research group "Non-steady Magnetic Fields", especially on germanium vertical gradient freeze (VGF) growth, to growth of GaAs single crystals. Research is focused on the improvement of efficiency of the commercial VGF GaAs process by minimization of the production costs without loss of the substrate quality. Particularly, the group is investigating the VGF growth of 4" GaAs crystals under the influence of unsteady external fields, i.e. travelling magnetic fields (TMF) generated using the KRISTMAG[®] concept, as well as ultrasound and vibration fields. Introduction of external fields and their forces into the melt has a great potential for beneficial melt/solid interface shaping, improved melt stirring etc.

To meet all scientific and technological challenges, novel growth equipment and technological processes have to be developed. Experimental activities are continuously accompanied by numerical simulations.

The group successfully competed for funding from the Joint Initiative for Research and Innovation of the Leibniz Science Association. In this frame, a Ph.D. thesis is carried out since 2011.

Results

The successful GaAs crystal growth in a heater magnet module with VGF set-up is feasible only if precisely defined temperature gradients in the melt are provided. Therefore, extensive numerical simulations of the furnace were carried out to adjust the geometries and the assignment of materials of heaters and isolation from original Ge VGF equipment (see the highlight report on "Crystal Growth under Travelling Magnetic Fields") to material-specific GaAs requirements. Within the accordingly modified furnace, axial temperature profiles were recorded at different stages of the solidification process, thus determining sets of parameters providing stable growth conditions. For single crystalline growth of gallium arsenide, a constant growth rate of approx. 2 mm/h is most suitable, while for the seeding process it is necessary to provide melting temperature at the seed/melt interface at the onset of crystallization with millimeter precision. Figure 1 shows the typical experimentally measured axial temperature profiles in the VGF furnace adjusted to GaAs growth.

Already in the first half year, several GaAs VGF single crystals with a diameter of 4 inch were successfully grown. Figure 2 shows one of these crystals.

Übersicht

Das Thema „Galliumarsenid“ wurde zum 01. Juli 2011 neu etabliert und knüpft nahtlos an die Aktivitäten und Erfahrungen des Themas „Schmelzzüchtung im Magnetfeld“ an.

Die Weiterentwicklung des für die GaAs Kristallzüchtung etablierten Vertical Gradient Freeze (VGF)-Verfahrens mit dem Ziel geringerer Herstellungskosten bei gleichbleibender bzw. gesteigerter Qualität der Substrate ist eine anspruchsvolle wissenschaftlich-technische Herausforderung. Für dieses Ziel müssen neuartige Züchtungsprozesse und entsprechende Anlagenkomponenten entwickelt werden. Im Mittelpunkt der Arbeiten der Gruppe steht die Entwicklung eines effizienten Prozesses für die VGF-Züchtung von GaAs-Kristallen unter Wirkung von magnetischen Wanderfeldern (TMF). Die Züchtung von 4"-GaAs-Einkristallen erfolgt unter Nutzung eines KRISTMAG[®]-Heizer-Magnet-Moduls (HMM), dabei ist eine definierte Beeinflussung der Strömungsverhältnisse in der Schmelze möglich. Dies ermöglicht eine gezielte Kontrolle der fest/flüssig Phasengrenzform. In die Untersuchungen wird auch der Einsatz weiterer externer Felder wie Ultraschall und Vibration einbezogen. Die Prozessentwicklungen werden zusätzlich durch Simulationsrechnungen unterstützt und rationalisiert.

Die Arbeiten werden im Rahmen eines Forschungsprojektes durchgeführt, das im Wettbewerbsverfahren der Leibniz-Gemeinschaft zur Förderung aus Mitteln des Paktes für Forschung und Innovation ausgewählt wurde. 2011 wurde eine Promotionsarbeit im Rahmen dieses Projektes begonnen.

Ergebnisse

Vor Beginn der GaAs-Züchtungsversuche im Heizer-Magnet-Modul wurden umfangreiche Simulationsrechnungen zur thermischen Isolation der VGF-Anlage durchgeführt. Diese VGF-Anlage wurde bisher für Germanium-Modellversuche eingesetzt (siehe hierzu auch den Bericht "Kristallzüchtung im wandernden Magnetfeld" im Abschnitt „Highlights“). Nach Realisierung einer Reihe von Anlagenanpassungen, die durch die Materialeigenschaften des GaAs bedingt werden, erfolgten Messungen des Temperaturfeldes. Hierzu wurden axiale Temperaturprofile für unterschiedliche Zeitpunkte des Züchtungsprozesses in der Anlage aufgenommen. Für eine erfolgreiche Einkristallzüchtung müssen Parameter ermittelt werden, die zu einer möglichst konstante Züchtungsgeschwindigkeit von ca. 2 mm/h führen. Weiterhin ist notwendig, für den einkristallinen Ankeimprozess die exakte Position der Schmelztemperatur in der Anlage zu vermessen, da nur unter Kenntnis dieser ein Einkristallzüchtungsprozess möglich ist. Abbildung 1 zeigt

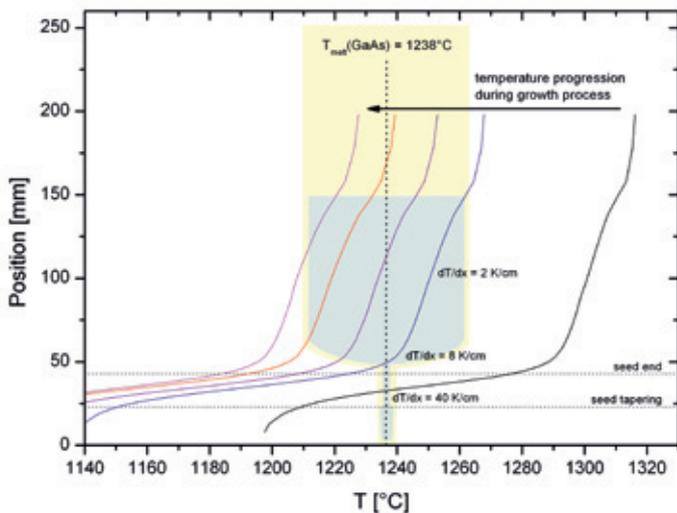


Fig. 1: Experimentally assessed axial temperature profiles in VGF furnace using a dummy after adjustment to GaAs crystal growth.

Abb. 1: Experimentell ermittelte Temperaturprofile für die GaAs-VGF-Züchtung unter Nutzung eines Probekörpers

Fig. 2: 4 inch VGF GaAs single crystal, $m=5$ kg, $\langle 100 \rangle$ -oriented, grown in KRISTMAG[®]-HMM.

Abb. 2: 4 Zoll-VGF-GaAs-Einkristall, $m=5$ kg, $\langle 100 \rangle$ -orientiert gewachsen im KRISTMAG[®]-HMM



An essential prerequisite for a successful control of the solidification interface shape is the determination of the solid/liquid phase boundary by a suitable analytical method. In case of GaAs crystals, the interface shape was revealed by etching longitudinal cuts of Si-doped crystals. In the first crystal, which was grown under weak TMF ($B < 1$ mT), only few weak striations were observed. For comparison, a benchmark GaAs crystal grown in pure buoyancy regime, i.e. without TMF, showed significantly stronger pronounced striations. This indicates a considerable reduction of microinhomogeneity in GaAs due to TMF influence. To allow for a reproducible analysis of the interface shape in dependence on the the magnetic field parameters, we set marks at the phase boundary by remelting the GaAs at defined intervals. In addition to etching studies, Hall measurements were performed to provide information about the radial distribution of the carrier concentration as indicator for the homogeneity of material properties and the interface shape during the growth. Figure 3 shows the radial distributions of the carrier concentrations measured at the front and back region of the crystal, respectively. These results indicate a slightly bended interface shape in the crystals grown under influence of TMF. Systematic variation of magnetic parameters and their influence on GaAs growth is the topic of further investigations.

das Ergebnis von typischen ermittelten Temperaturprofilen in der angepassten VGF-Anlage.

Es gelang bereits im ersten Projekthalbjahr, mehrere GaAs-VGF-Einkristalle mit einem Durchmesser von 4 Zoll zu züchten. Abbildung 2 zeigt einen dieser Kristalle.

Zur gezielten Einstellung der Form der fest/flüssigen Phasengrenze ist eine geeignete Analysemethode unabdingbar. Die Analyse der Phasengrenzform in GaAs-Kristallen erfolgt üblicherweise ätztechnisch an polierten Längsschnitten von dotierten Kristallen. In dem ersten untersuchten Kristall, welcher unter Verwendung eines geringen TMF-Feldes ($B < 1$ mT) gezüchtet wurde, konnten nur partiell schwach ausgeprägte Wachstumsstreifen nachgewiesen werden. Bei einem Vergleichskristall ohne TMF-Einfluss waren die Streifungen deutlich stärker ausgeprägt, dies ist erster Hinweis auf eine Verringerung der Mikroinhomogenität durch den TMF-Einfluss im GaAs. Aufgrund der schwachen Ausbildung der Wachstumsstreifen wurde dazu übergegangen, gezielte Markierungen der Phasengrenze durch Rückschmelzen einzubringen, so dass eine reproduzierbare Auswertung der Form der Phasengrenze in Abhängigkeit von den Magnetfeldparametern gesichert wird. Ergänzend zu den ätztechnischen Untersuchungen wurden Hall-Messungen durchgeführt. Der radiale Verlauf der Ladungsträgerkonzentration gibt Hinweise zur Homogenität der Eigenschaften sowie zur Form der Phasengrenze während des Wachstums. In Abbildung 3 sind zwei radiale Verläufe der Ladungsträger zum einen aus dem Anfangsbereich des Kristallzylinders und aus dem Kristallendbereich dargestellt. Die Verläufe weisen auf eine geringe Durchbiegung der s/l Phasengrenze in den im TMF gewachsenen Kristall hin.

Basierend auf den ermittelten Versuchsbedingungen werden die Arbeiten systematisch unter Variation der Magnetfeldbedingungen fortgesetzt.

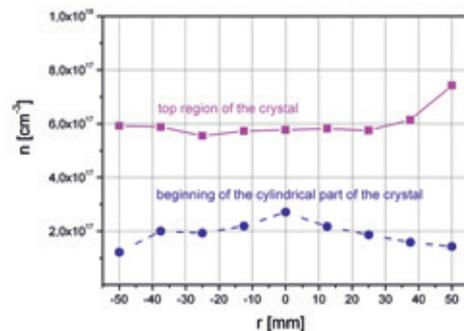
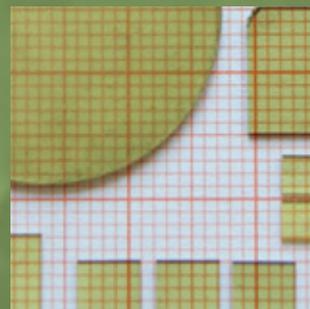


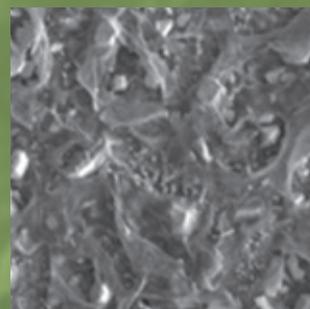
Fig. 3: Radial distributions of carrier concentration in Si-doped 4 inch VGF GaAs crystal obtained by Hall measurements.

Abb. 3: Mittels Hallmessung bestimmte radiale Ladungsträgerverteilungen in einem Si-dotierten 4 Zoll VGF-GaAs-Kristall

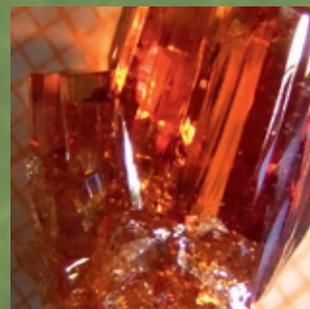
Oxides/Fluorides



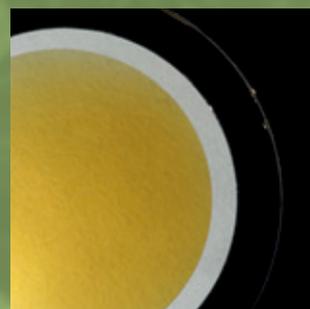
Gallium Nitride



Aluminium Nitride



Zinc Oxide



Oxides/Fluorides

Head: Dr. R. Uecker

Team: M. Bernhagen, M. Brützam, Dr. Z. Galazka, S. Ganschow, J. Philippen, M. Rabe, I. Schulze-Jonack, A. Tauchert

Chemical & Thermodynamic Analysis: Dr. D. Klimm, R. Bertram

Physical Characterization: Dr. K. Irmischer, A. Kwasniewski, Dr. M. Naumann, Dr. M. Schmidbauer

Electron Microscopy: Dr. M. Albrecht

Numerical Modelling: R. Krahl, Dr. H. Wilke

Crystal Machining: Dr. U. Juda, M. Imming, Th. Wurche

Funding: DFG industry, German-Israeli-Foundation

Cooperations: Cornell University, Ithaca, USA; CrySTec GmbH, Berlin; Forschungsinstitut für mineralische und metallische Werkstoffe – Edelsteine/Edelmetalle GmbH (FEE, Idar-Oberstein); Geoforschungszentrum Potsdam; Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf; Humboldt-Universität zu Berlin; Kistler Instrumente AG, Winterthur, CH; Leibniz-Universität Hannover; McMaster University Hamilton/CA; Technische Universität Berlin; Technische Universität Clausthal-Zellerfeld; Technische Universität Wien; University of California Santa Barbara /CA, US; Universität Bremen; Universität zu Köln

Overview

Growth of bulk single oxide and fluoride crystals presents a long and well-established topic at the IKZ. Dedicated to the idea that the institute provides services to the community, the portfolio is steadily updated while growth of materials with continuing interest is researched in long-term collaborations. Long-term collaborations that were continued in the report period include (i) development of new high-temperature pressure sensor materials for use in automotive and other combustion engines (with Kistler Instrumente AG, Winterthur/CH), (ii) preparation of perovskite-type substrates (with CrySTec GmbH, Berlin), (iii) preparation of rare earth (RE) scandates as substrates for thin film strain engineering (with Cornell University, Ithaca, NY/USA), (iv) Yb³⁺-doped CaF₂ crystals for femtosecond laser operation and for diode-pumped chirped pulse amplification (with the Helmholtz-Forschungszentrum Dresden-Rossendorf), and (v) experimental and numerical study of hydrodynamic instabilities during growth of oxidic crystals from the melt (a German-Israeli-Foundation research project). The DAAD-funded research project PROBRAL in the field of rare earth fluorides with the Centro de Lasers e Aplicacoes, IPEN in Sao Paulo/Brazil was restarted after a one year pause. Additionally, besides the project activities the group provided some research institutes with several tailored single crystals: CaF₂ (Institut für Experimentalphysik, FU Berlin); Th:CaF₂ (TU Wien/Austria); α-Al₂O₃ (TU Clausthal); Fe²⁺:Forsterite (Institut für Planetologie, Universität Münster); CeO₂ (KIT/Univ. Karlsruhe); Mg:LiNbO₃ and Bi₁₂SiO₂₀ (Dept. of Physics, Anna Univ. Chennai/India); Wollastonite and Monticellite (GFZ Potsdam).

Three highlights will be elucidated in this report in greater detail. First, the discovery of solid solution formation of neighbored rare earth scandates enables us to provide our partners at Cornell University with substrate crystals for stepless misfit strain engineering of advanced perovskite thin films. Furthermore, the research at IKZ in the field of semiconducting oxides is considerably pushed by the recent results of the DFG-NSF project "Growth and investigation of bulk crystals and epilayers of β-Ga₂O₃, In₂O₃, SnO₂ and ZnO" introduced nearly two years ago (project partners: Physics Department of the Humboldt-University Berlin and Materials Department of the University of California Santa Barbara, CA/USA). Finally, we could prove that the uncer-

Überblick

Die Züchtung von oxidischen und fluoridischen Volumen-kristallen ist seit langem ein Schwerpunktthema am IKZ. Während das Spektrum der Kristalle für die Gewährleistung von Serviceaufgaben ständig aktualisiert wird, erfolgen Untersuchungen an Schwerpunktmaterialien in langfristigen Kooperationen mit verschiedenen Forschungspartnern. Zu den langfristigen Kooperationen, die in der Berichtsperiode fortgeführt wurden, gehören (i) die Entwicklung von neuen Hochtemperatur-Drucksensoren für den Einsatz in Kfz- und anderen Verbrennungsmotoren (mit der Kistler Instrumente AG, Winterthur/CH), (ii) die Züchtung verschiedener Substratkristalle mit Perowskitstruktur (mit der CrySTec GmbH, Berlin), (iii) die Züchtung von Seltenerdscandaten für den Einsatz als Substrat für die Epitaxie von verspannten Schichten (mit der Cornell University, Ithaca, NY/USA), (iv) Yb³⁺-dotierte CaF₂-Kristalle für Femtosekundenlaser und für diodengepumpte CPA (mit dem Helmholtz-Forschungszentrum Dresden-Rossendorf) und (v) experimentelle und numerische Untersuchungen zur Züchtung von oxidischen Kristallen aus der Schmelze (innerhalb eines German-Israeli-Foundation-Projektes). Das DAAD-geförderte Forschungsprojekt PROBRAL auf dem Gebiet der Seltenerdfluoride mit dem Centro de Lasers e Aplicacoes, IPEN in Sao Paulo/Brasilien wurde nach einjähriger Unterbrechung neu gestartet. Neben den projektgeförderten Aktivitäten stellte die Gruppe verschiedene Kristalle für Forschungsaktivitäten an anderen Instituten zur Verfügung: CaF₂ (Institut für Experimentalphysik, FU Berlin); Th:CaF₂ (TU Wien/Österreich); α-Al₂O₃ (TU Clausthal); Fe²⁺:Forsterite (Institut für Planetologie, Universität Münster); CeO₂ (KIT/Univ. Karlsruhe); Mg:LiNbO₃ and Bi₁₂SiO₂₀ (Dept. of Physics, Anna Univ. Chennai/Indien); Wollastonit und Monticellit (GFZ Potsdam).

Drei Highlights werden in diesem Bericht ausführlicher dargestellt. Zunächst wird über die Bildung von Mischkristallen benachbarter Seltenerdscandate berichtet. Als Substrat eingesetzt, ermöglichen sie ein stufenloses „Misfit strain engineering“ von modernen Perowskitschichten (Cornell University). Außerdem wurde die Forschung des IKZ auf dem Gebiet der halbleitenden Oxide durch die Ergebnisse des 2009 gestarteten DFG-NSF-Projektes "Growth and investigation of bulk crystals and epilayers of β-Ga₂O₃, In₂O₃, SnO₂ and ZnO" deutlich voran getrieben (Partner: Institut für Physik, Humboldt-Universität Berlin und Materials De-

tainty regarding the chromium segregation coefficient of the widely used ruby, whose value differs in several publications, is caused by variation of the chromium oxidation state.

Results

In order to replace the radioactive PmScO_3 as well as EuTiO_3 which is thermodynamically unstable in direct contact with silicon, it was investigated whether solid solution formation is possible in the adjacent pseudo-binary systems NdScO_3 – SmScO_3 and SmScO_3 – GdScO_3 . In order to have a real pseudo-binary-system, both end members (i.e., the single rare earth scandates) must melt congruently. We found that this applies to all members of the range of rare earth scandates exhibiting a perovskite type structure, i.e., for LaScO_3 up to DyScO_3 [1]. The still missing data were obtained by high-temperature differential thermal analysis (HT-DTA) measurements confirming that all RE scandates between La and Dy melt congruently.

Based on this knowledge and assuming an ideal behavior of the mixtures in the solid and liquid phase (Schröder-van Laar equation), solidus and liquidus of the NdScO_3 – SmScO_3 and SmScO_3 – GdScO_3 systems were calculated from the melting temperature (T_f) and the heat of fusion (DH_f) of the end members. Several HT-DTA measurements of different mixtures between the above end members confirmed the calculated curves, so that complete solid solution formation in both pseudo-binary systems can be expected. Because liquidus and solidus are very narrow in both systems, very low segregation is expected during crystal growth.

Thus, 1:1 mixtures of SmScO_3 : NdScO_3 and GdScO_3 : SmScO_3 were prepared for Czochralski growth. The respective higher melting RE scandate was used as a seed. The growth processes proceeded without difficulties, the crystals had single phase appearance. The mean composition of both crystals was investigated by ICP-OES leading to the formulas $\text{Sm}_{0.48}\text{Nd}_{0.52}\text{ScO}_3$ and $\text{Gd}_{0.49}\text{Sm}_{0.51}\text{ScO}_3$. Due to the low segregation, the composition of crystal top and bottom differs by less than 2 mol%. Consequently, the following pseudo-cubic (110) lattice constants were calculated from XRD measurements (Table 1).

	$0.5 (\sigma^2 + b^2)^{1/2}$ (Å)	$0.5 c$ (Å)
$\text{Gd}_{0.49}\text{Sm}_{0.51}\text{ScO}_3$	3.9823	3.9745
EuScO_3	3.9846	3.9758
$\text{Sm}_{0.48}\text{Nd}_{0.52}\text{ScO}_3$	4.0036	3.9921
PmScO_3 (PDF 033-1091, quality mark: B)	4.01	3.97

Table 1

The pseudo-cubic lattice constant of $(\text{Gd},\text{Sm})\text{ScO}_3$ almost exactly matches that of EuScO_3 , while that of $(\text{Sm},\text{Nd})\text{ScO}_3$ is close to that of PmScO_3 , i.e., both replacements were successful.

From the above it can be assumed that all adjacent RE scandates form solid solutions with each other. The

partment of the University of California Santa Barbara, CA/USA). Schließlich konnten wir nachweisen, daß die unterschiedlichen Literaturangaben zu den Chrom-Verteilungskoeffizienten im Rubin durch unterschiedliche Chromwertigkeiten verursacht ist.

Ergebnisse

Aus der Reihe der Seltenerdscandate von Praseodym bis Dysprosium sind PmScO_3 und EuScO_3 nicht für den beabsichtigten Einsatz als Substrat geeignet, weil ersteres radioaktiv und letzteres in direktem Kontakt mit Silizium thermodynamisch instabil ist. Um sie zu ersetzen, wurde untersucht, ob die angrenzenden Seltenerdscandate NdScO_3 und SmScO_3 (für PmScO_3) und SmScO_3 und GdScO_3 (für EuScO_3) miteinander Mischkristalle bilden. Voraussetzung für die Bildung von Mischkristallen ist, dass die Endglieder (REScO_3) in beiden pseudobinären Systemen kongruent schmelzen. Aus Literaturangaben und eigenen Hochtemperatur-DTA-Messungen geht hervor, dass alle Seltenerdscandate, die Perowskitstruktur haben (LaScO_3 - DyScO_3), auch kongruent schmelzen [1].

Unter dieser Voraussetzung und unter Annahme eines idealen Mischungsverhaltens in der festen und flüssigen Phase (Schröder-van Laar Gleichung) wurden Solidus- und Liquiduskurve der Systeme NdScO_3 – SmScO_3 und SmScO_3 – GdScO_3 aus den Schmelztemperaturen (T_f) und Bildungswärmen (DH_f) berechnet. Mehrere Hochtemperatur-DTA-Messungen von verschiedenen Mischungen innerhalb beider Systeme bestätigten die berechneten Kurven. Damit kann eine lückenlose Bildung von Mischkristallen innerhalb beider Materialsysteme angenommen werden. Da Solidus und Liquidus in beiden Systemen sehr eng zusammen liegen, ist nur mit geringer Segregation während des Kristallwachstums zu rechnen.

Als Ausgangsschmelze für die Czochralski-Züchtung wurden 1:1-Gemische von SmScO_3 und NdScO_3 , sowie von GdScO_3 und SmScO_3 eingesetzt. Die Keimkristalle kamen vom jeweils höher schmelzenden Mischungspartner. Im Ergebnis des Züchtungsprozesses wurden die erwarteten Einkristalle erhalten. Die Zusammensetzung beider Kristalle wurde mittels ICP-OES untersucht. Entsprechend sind sie mit den Formeln $\text{Sm}_{0.48}\text{Nd}_{0.52}\text{ScO}_3$ und $\text{Gd}_{0.49}\text{Sm}_{0.51}\text{ScO}_3$ zu beschreiben. Aufgrund der geringen Segregation unterscheidet sich die Zusammensetzung der Kristalle zwischen Anfang und Ende um weniger als 2 mol%. Die für die Epitaxie bestimmende pseudokubische (110)-Gittermasche wurde aus Röntgenpulveranalysen berechnet (Table 1).

Wie aus der Tabelle ersichtlich, stimmen die pseudokubischen Gitterkonstanten vom $(\text{Gd},\text{Sm})\text{ScO}_3$ nahezu ideal mit denen des EuScO_3 überein, während die vom $(\text{Sm},\text{Nd})\text{ScO}_3$ sehr nahe bei der des PmScO_3 liegen, d.h., beide Substitutionen waren erfolgreich.

Obige Angaben machen es wahrscheinlich, dass jeweils benachbarte Seltenerdscandate vollständig miteinander mischbar sind. Die Segregation innerhalb der jeweiligen pseudobinären Systeme ist wahrscheinlich – wie in beiden obigen Systemen – relativ gering, so dass angenommen

segregation of all these solid solutions seems to be very small, so that it can be expected that rare earth scandate solid solutions can be grown with every lattice constant between those of DyScO₃ and PrScO₃ (melting temperatures of LaScO₃ and CeScO₃ are too close to the maximum thermal limit of the iridium crucible, so they are excluded from Czochralski growth).

Hence, perovskite-type substrates are now available which enable stepless misfit strain engineering of thin films over a wide range. As an example regarding possible use of such substrates, recently it was found at Cornell University that EuTiO₃ becomes multiferroic (i.e., a strong ferroelectric ferromagnet) when deposited on DyScO₃ substrates (i.e., appropriately strained by +1.1% biaxial tension) [2], while unstrained EuTiO₃ is neither ferroelectric nor ferromagnetic.

In spite of the availability of the series of the perovskite type rare earth scandates in the range PrScO₃ – DyScO₃, there still remained a gap in the pseudo cubic lattice constants between 3.905 Å (SrTiO₃) and 3.945 Å (DyScO₃). First growth attempts of a material lying in the quaternary system SrO-Al₂O₃-Ga₂O₃-Ta₂O₅ led to a single crystal with a lattice constant of 3.9275 Å, i.e., the first perovskite with a lattice constant in the missing range. Strained EuTiO₃ films deposited on this substrate can show colossal magnetoresistance.

As a part of the above mentioned DFG-NSF German-American project, our objective is to provide truly bulk β-Ga₂O₃, In₂O₃ and SnO₂ single crystals and investigate their electrical/optical properties and structural quality. These materials are currently of great interest as transparent (semi)conducting oxides (TCO/TSO) due to their combination of (semi)conductivity and transparency down to blue / UV wavelength range. Such properties open up a number of potential applications in UV optoelectronics (LEDs, transparent electrodes, etc.) and electronics (transparent transistors, Schottky diodes, etc.).

The growth of β-Ga₂O₃ crystals by the Czochralski method and their preliminary characterization were already described in the previous annual report, see also [3]. Based on growth results under different conditions, extensive meas-

werden kann, dass Mischkristalle für praktisch jede Gitterkonstante zwischen denen des PrScO₃ und des DyScO₃ gezüchtet werden können. (Da die Schmelztemperaturen von LaScO₃ und CeScO₃ über 2200°C liegen, können sie nicht nach der Czochralski-Methode unter der standardmäßigen Verwendung von Iridium-Tiegeln gezüchtet werden).

Es sind somit heute Perowskitesubstrate verfügbar, die ein stufenloses Misfit-strain-engineering über einen weiten Bereich ermöglichen. Kürzlich wurde an der Cornell-Universität herausgefunden, dass EuTiO₃ durch die bei der Epitaxie auf einem DyScO₃-Substrat entstehende tensile Schichtverspannung von + 1,1% multiferroisch wird (d.h., ein starker ferroelektrischer Ferromagnet) [2], während unverspanntes EuTiO₃ weder ferroelektrisch noch ferromagnetisch ist.

Trotz der Verfügbarkeit der Seltenerdscandat(misch)kristalle mit Gitterkonstanten zwischen 3.945 Å und 4,02 Å fehlen weiterhin Perowskitesubstrate mit Gitterkonstanten zwischen 3.905 Å (SrTiO₃) und 3.945 Å (DyScO₃). Erste Züchtungsversuche zu einem Material aus dem quaternären System SrO-Al₂O₃-Ga₂O₃-Ta₂O₅ führten zu einem perowskitischen Einkristall mit einer Gitterkonstante von 3.9275 Å, d.h., dem ersten Perowskit mit einer Gitterkonstante im bisher nicht abgedeckten Bereich. Die Epitaxie von EuTiO₃ auf diesem Substrat bewirkt eine Schichtverspannung, die dazu führen kann, dass EuTiO₃ den kolossalen magnetoresistiven Effekt zeigt.

Im Rahmen des oben erwähnten DFG-NSF-Projektes bestand unsere Aufgabe in der Erforschung der Züchtungsbedingungen für β-Ga₂O₃-, In₂O₃- und SnO₂-Volumenkristalle und der Untersuchung ihrer elektrischen und optischen Eigenschaften sowie ihrer strukturellen Perfektion. Auf Grund ihrer Kombination von (halb)leitendem Verhalten und Transparenz bis in den blauen/UV-Bereich sind diese Materialien gegenwärtig von großem Interesse als transparente (halb)leitende Oxide (TCO/TSO). Diese Eigenschaftskombination eröffnet eine Vielzahl von Anwendungen in der UV-Optoelektronik (LEDs, transparente Elektroden usw.) und Elektronik (transparente Transistoren, Schottky-Dioden usw.).

Die Züchtung von β-Ga₂O₃-Kristallen nach der Czochralski-Methode und erste Untersuchungen ihrer Eigenschaften waren bereits in letztem Jahresbericht beschrieben [3]. Die elektrischen und optischen Eigenschaften der unter unterschiedlichen Bedingungen gezüchteten und getemperten Kristalle wurden im Berichtszeitraum umfassend untersucht. Diese Messungen schlossen den spezifischen Widerstand, die temperaturabhängige Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit, DLTS, optische Transmission, Kathodenlumineszenz und hochauflösende TEM ein. Unsere Messungen zeigten, dass die Elektronenkonzentration (und damit der spezifische Widerstand) durch unterschiedliche Züchtungsbedingungen innerhalb einer Größenordnung und durch Temperung in oxidierender Atmosphäre innerhalb einer halben Größenordnung modifiziert werden kann. Darüber hinaus wurde die Konzentration verschiedener Verunreinigungen in den Kristallen mittels ICP-OES und SIMS gemessen.

Im Rahmen des Projektes gelang erstmals weltweit die Züchtung von In₂O₃-Volumenkristallen aus der Schmelze.

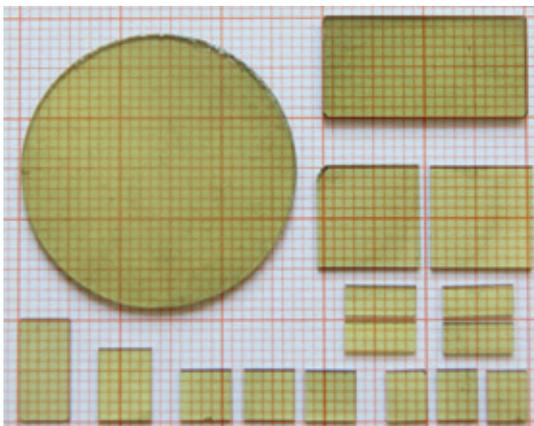


Fig. 1: In₂O₃ wafers after annealing (photograph on millimeter-sized grid).

Abb. 1: In₂O₃-Wafer nach der Temperung (auf mm-Netz).

measurements of electrical and optical properties of β - Ga_2O_3 single crystals were performed on both as-grown and annealed crystals. They included resistivity, temperature dependent carrier concentration and mobility, deep level transient spectroscopy, optical transmittance, cathodoluminescence and high resolution transmission electron microscopy imaging. Our measurements show that electron concentration (and thus resistivity) can be modified within one order of magnitude using different growth conditions and within about half an order of magnitude by heat treatment under an oxidizing atmosphere. In addition, concentrations of a wide spectrum of impurities were measured in β - Ga_2O_3 crystals by ICP-OES and SIMS methods.

For the first time reported in literature, we successfully grew bulk In_2O_3 single crystals from the melt. For that purpose we developed a new growth technique for which a patent is now pending [4]. As-grown In_2O_3 crystals are dark brown in color and exhibit some optical absorption in the visible wavelength range. After annealing in a non-reducing atmosphere, In_2O_3 crystals become yellowish-greenish in color and almost fully transparent in the visible and near IR range (Fig. 1). Electron concentrations of melt grown In_2O_3 crystals exceed 10^{18} cm^{-3} , but decrease after annealing in a non-reducing atmosphere by one order of magnitude to a value similar to that of β - Ga_2O_3 . Currently, we continue with the development of the growth technique as well as with characterization of that material. Preliminary results on growth and characterization have already been submitted for publication [5].

Ruby, chromium doped corundum, was one of the first materials grown in single crystalline form on an industrial scale. The development of melt growth techniques for ruby, mainly the Verneuil and Czochralski methods, were initiated by use of these crystals as gemstones („Geneva rubies“). But soon the crystals were also demanded for their outstanding mechanical and optical properties. Due to their hardness, rubies were used in large scale as bearings in various types of instruments. Half a century ago, Theodore Maiman created the first laser using a ruby single crystal pumped with flash lamps [6]. Within a short time, the first nonlinear optical effect, frequency doubling of ruby laser light in a quartz crystal, and the first Q-switched ruby laser were demonstrated [7,8]. These achievements have triggered rapid development in the newly established field of laser technique and finally led to hundreds of novel applications.

Although ruby single crystals have been grown by a number of growth techniques including growth from the melt, high temperature solutions, the gas phase, and by the hydrothermal method, reliable data on the chromium segregation coefficient are hardly found in the relevant literature. Moreover, values of the distribution coefficient given by different groups vary in a wide range. It was supposed that the uncertainty is caused by variation of the chromium oxidation state.

The predominance diagram of the Cr–O system in the experimental domain (Fig. 2) essentially consists of plots of oxygen fugacity for redox equilibria between different chromium oxides [9]. Chromium (III) oxide is stable over a

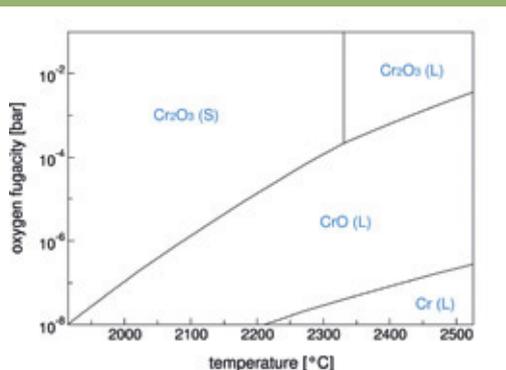


Fig. 2: Predominance diagram of the Cr–O system (only relevant domain shown).

Abb. 2: Der für die Schmelzzüchtung relevante Ausschnitt des Stabilitätsdiagramms des Systems Cr–O.

Die hierfür entwickelte Technologie wurde zum Patent angemeldet. In_2O_3 -Einkristalle sind nach der Züchtung dunkelbraun und zeigen Absorption im sichtbaren Bereich. Nach Temperung in nicht-reduzierender Atmosphäre werden sie grün und vollständig transparent im sichtbaren und nahen IR-Bereich (Abb. 1). Die Elektronenkonzentration der In_2O_3 -Kristalle übersteigt 10^{18} cm^{-3} , sinkt jedoch nach Temperung in nicht-reduzierender Atmosphäre um eine Größenordnung auf einen Wert, der ähnlich dem des β - Ga_2O_3 ist. Gegenwärtig werden sowohl die Entwicklung der Züchtungstechnologie als auch die Kristallcharakterisierung fortgesetzt. Erste Ergebnisse sind bereits zur Publikation eingereicht [5].

Chromdotiertes Aluminiumoxid („Rubin“) war eines der ersten Materialien, das im industriellen Maßstab in einkristalliner Form hergestellt wurde. Die Entwicklung von Schmelzzüchtungsverfahren für Rubin wurde von der Nachfrage nach künstlichen Schmucksteinen angeregt. Die hervorragenden optischen und mechanischen Eigenschaften des Materials erhöhten den Bedarf zusätzlich. Aufgrund ihrer außergewöhnlichen Härte – Rubin ist eines der härtesten bekannten Materialien überhaupt – wurden und werden Rubinkristalle als Lagersteine in den verschiedensten Instrumenten eingesetzt. Vor gut einem halben Jahrhundert gelang Theodore Maiman die Realisierung des weltweit ersten Lasers – eines mit Blitzlampen gepumpten Rubinlasers [6]. Innerhalb kurzer Zeit folgten weitere bedeutende Errungenschaften, wie die Demonstration der Frequenzverdopplung des Rubinlasers in einem Quarzkristall sowie des ersten Lasers mit Güteschaltung [7,8]. Diese Erfolge lösten eine bislang beispiellose Entwicklung auf dem neuen Gebiet der Lasertechnik aus und schufen unzählige neue Anwendungen, die fester Bestandteil unseres täglichen Lebens geworden sind.

Obwohl Rubin mit einer Vielzahl von Verfahren u.a. aus der Schmelze, der Gasphase, der Schmelzlösung und hydrothermal herstellbar ist, finden sich in der Literatur nur wenig zuverlässige Daten zum Verteilungskoeffizienten des Chroms, d.h. die von verschiedenen Gruppen angegebenen Werte weichen zum Teil erheblich voneinander ab. Es wird angenommen, dass diese Abweichungen mit den verschiedenen Oxidationsstufen des Chroms in Zusammenhang stehen.

In Abb. 2 ist der für die Schmelzzüchtung relevante Ausschnitt des Stabilitätsdiagramms des Systems Cr–O dargestellt [9]. Über einen weiten Parameterbereich ist Chrom(III)-oxid stabil. Cr_2O_3 und α - Al_2O_3 (Korund) sind

wide range of (easily adjustable) temperatures and oxygen partial pressures. Crystalline Cr_2O_3 and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ are isostructural and form a complete series of solid solutions. Due to its higher melting temperature, the distribution coefficient of Cr_2O_3 upon melt solidification exceeds unity. However, if the oxygen partial pressure is low, chromium(II) oxide may be formed that significantly reduces the melting temperature. At the same time, discussion of crystallization phenomena has to be extended to a ternary system; in our case the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3\text{—CrO}$ seems to be an appropriate domain allowing for a sufficiently variable oxygen partial pressure. Sections of constant oxygen partial pressure can be calculated, which reflect the experimental situation (see below); the equilibrium distribution coefficient of chromium equals the ratio of solidus and liquidus compositions at the melting temperature of corundum (depicted by blue squares in Fig. 3).

To verify the distribution coefficient data obtained from thermodynamical considerations, we have grown small ruby crystals by the Czochralski technique. Different atmospheres yielding oxygen partial pressures at the melting temperature of corundum (2053°C) between 10^{-1} bar and 10^{-8} bar were applied. The chromium content of the grown crystals was measured by optical emission spectroscopy (ICP-OES), see also the report of the Chemical and Thermodynamic Analysis group. Since the total crystallized fraction of the melt was of the order of 2% only, the chromium distribution can be simply expressed as the ratio of the chromium contents in the crystal and in the initial melt: $k_{\text{Cr}} = [\text{Cr}]_{\text{crystal}}/[\text{Cr}]_{\text{melt}}$.

As can be seen in Fig. 3, the experimental data are in excellent agreement with the theoretical predictions. For oxygen partial pressures of about 10^{-4} bar, the chromium distribution coefficient is expected to become unity. Ruby crystals grown under such conditions may show an extremely homogenous dopant distribution and optical uniformity.

References:

- [1] J.M. Badie, Rev. int. Hautes Temp. Refract. **15**, 183 (1978)
- [2] J.H. Lee et al., Nature, **466**, 954 (2010)
- [3] M. Mohamed, C. Janowitz, I. Unger, R. Mancke, Z. Galazka, R. Uecker, R. Fornari, J. R. Weber, J. B. Varley, C. G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett., **97**, 211903 (2010)
- [4] Z. Galazka, R. Uecker, R. Fornari, PCT/EP 2012/057447
- [5] Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmischer, D. Schulz, D. Klimm, M. Albrecht, M. Pietsch, S. Ganschow, A. Kwasniewski, R. Fornari, J. Crystal Growth (2011), in press
- [6] T.H. Maiman, Nature **187**, 493 (1960)
- [7] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, and G. Weinreich, Phys. Rev. Lett. **7**, 118 (1961)
- [8] F.J. McClung, and R.W. Hellwarth, J. Appl. Phys. **33**, 828 (1962)
- [9] D. Klimm, S. Ganschow, D. Schulz, R. Bertram, R. Uecker, P. Reiche, and R. Fornari, J. Crystal Growth **311**, 534 (2009)

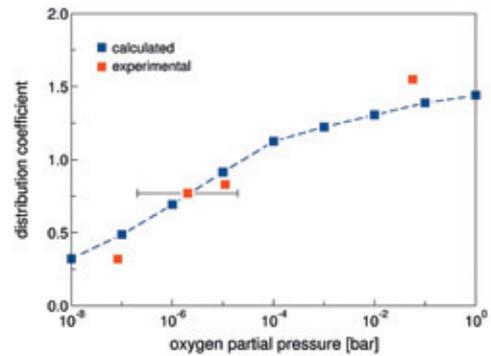


Fig. 3: Predicted and experimentally obtained dependence of the chromium distribution coefficient in ruby on the oxygen partial pressure during growth.

Abb. 3: Thermodynamisch abgeschätzter und experimentell bestimmter Verteilungskoeffizient des Chroms in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck während der Züchtung.

isostrukturell und bilden lückenlos Mischkristalle, wobei der Verteilungskoeffizient des Cr_2O_3 aufgrund des höheren Schmelzpunktes größer als 1 ist. Wenn aber der Sauerstoffpartialdruck gering ist, und das ist bei Schmelzzüchtung aus Metalliegeln der Fall, kann sich Chrom(II)-oxid bilden, welches die Schmelztemperatur der Mischung herabsetzt. In diesem Falle ist aber das Phasendiagramm $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ für die Beschreibung der Kristallisation nicht ausreichend. Vielmehr muss die Betrachtung auf ein ternäres System, welches einen variablen Sauerstoffdruck zulässt, ausgedehnt werden. Im Falle der Rubinzüchtung scheint das System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3\text{—CrO}$ hierfür geeignet. In diesem System lassen sich Schnitte konstanter Sauerstoffkonzentration berechnen, die unterschiedlichen experimentellen Situationen entsprechen. Der Verteilungskoeffizient des Chroms lässt sich in diesen Schnitten als Quotient der Chromanteile in fester und flüssiger Phase abschätzen (blaue Quadrate in Abb. 3).

Zur Verifizierung dieser Vorhersagen wurden mittels der Czochralski-Methode Rubinkristalle in verschiedenen Atmosphären mit Sauerstoffpartialdrücken bei Züchtungstemperatur (2053 °C) im Bereich von 10^{-1} und 10^{-8} bar gezüchtet. Der Chromgehalt dieser Kristalle wurde nasschemisch (ICP OES) bestimmt (s. auch Bericht Chem. & Thermodyn. Analyse) und der Verteilungskoeffizient des Chroms nach $k_{\text{Cr}} = [\text{Cr}]_{\text{Kristall}}/[\text{Cr}]_{\text{Schmelze}}$ berechnet. Abb. 3 zeigt, dass die experimentell erhaltenen Werte für k_{Cr} ausgezeichnet mit den thermodynamisch abgeschätzten übereinstimmen. Für einen Sauerstoffpartialdruck von etwa 10^{-4} bar sollte der Verteilungskoeffizient den Wert 1 annehmen, folglich die Chromsegregation praktisch verschwinden. Unter diesen Bedingungen gezüchtete Kristalle lassen eine äußerst hohe makro- und mikroskopische Homogenität der Chromverteilung und damit der optischen Eigenschaften erwarten.

Gallium Nitride

Head: apl. Prof. Dr. D. Siche

Team: Dr. D. Gogova, Dr. S. Golka, K. Kachel, R. Nitschke, R. Zwierz

Characterization: Dr. K. Irmischer, A. Kwasniewski

Numerical Modelling: Dr. K. Böttcher

Technical Service/Equipment Maintenance and Development: U. Jendritzki, P. Krause, U. Kupfer, F. Münter, M. Ziem

Funding: Joint Initiative for Research and Innovation of the Leibniz Association, IBB (ProFIT), International Bureau of BMBF

Cooperations: Institute of Applied Physics (IAP), Russian Academy of Sciences (RAS), Nizhny Novgorod, Russia; Institut für Umwelt-technologien GmbH (IUT), Berlin; Leibniz Institute for Plasma Science and Technology (INP), Greifswald; Brandenburg University of Technology (BTU), Cottbus

Overview

Gallium nitride (GaN) is a basic semiconductor for opto- and high frequency power electronics. Until now, sapphire, silicon, silicon carbide and aluminium nitride are used as substrates for hetero-epitaxy of GaN, resulting in high dislocation densities of $> 10^6 \text{ cm}^{-2}$ in the grown layers, even though epitaxial lateral overgrowth or similar expensive methods are used. Bulk GaN crystals as homo-epitaxial substrates are expected to mitigate lattice and thermal expansion mismatch, thus reducing defects as well as thermal stresses in these layers generated by orders of magnitude. Therefore they could enhance the performance of the devices significantly. Halide vapour phase epitaxy (HVPE) is an established method for the hetero-epitaxial growth of about 300 μm thick layers which are offered as freestanding substrates after the sapphire is lifted off. Some groups were able to increase the layer thickness to 5-8 mm and to cut wafers from such disks. But still, freestanding substrates as well as wafers are highly defective (dislocation, low angle grain boundaries, wafer bow, lattice curvature) due to use of sapphire substrates. HVPE uses ammonia as precursor for reactive nitrogen, and gallium is transported as GaCl, which limits process duration due to the formation of ammonium chloride as a by-product. At typical growth temperatures of 1050°C, growth rates of 500 $\mu\text{m}/\text{h}$ have been reported [1], but only rates below 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ seem to lead to acceptable material quality. Stresses increase with layer thickness and so called V-pits are formed which decompose the growing interface. Worldwide no real bulk crystals could be realized so far in a cost efficient process. Ammonothermal growth has a certain potential to fulfill these requirements. But at growth rates of 2 $\mu\text{m}/\text{h}$, a prerequisite for commercial use is scalability which has not yet been demonstrated. Therefore growth from Ga vapour stays highly promising for both layer and bulk growth. To overcome the disadvantages of conventional chemical vapor transport (CVD) of GaN, we focused on exploring two supplementary CVD approaches. The first is actually a physical vapor transport (PVT), employing a pure gallium source and plasma-activated nitrogen instead of ammonia; the second one is a chlorine-free CVD which we denote as pseudo-halide vapor phase epitaxy (PHVPE).

Results

First, for PVT, investigations were performed on a gallium source for providing elemental Ga, which is transported to the substrate by nitrogen as carrier gas. To get reasonable Ga partial vapor pressures, the gallium source has to

Überblick

Galliumnitrid (GaN) ist ein grundlegendes Halbleitermaterial für die Opto- und die Hochfrequenz-Leistungselektronik. Bis jetzt werden Saphir, Silizium, Siliziumkarbid und Aluminiumnitrid als Substrate für die Heteroepitaxy von GaN genutzt. Daraus resultieren in den gewachsenen Schichten hohe Versetzungsdichten von $> 10^6 \text{ cm}^{-2}$, obwohl epitaktisches laterales Überwachsen oder ähnliche aufwändige Methoden zur Senkung der Defektdichte angewandt werden. Man erwartet, dass massive GaN-Kristalle als Homoepitaxie-Substrate die Fehlpassung der Gitter und der thermischen Ausdehnungskoeffizienten verringern und somit die Defekte und die in diesen Schichten generierten thermischen Spannungen um Größenordnungen reduzieren. Daher könnten sie die Leistungsfähigkeit der Bauelemente wesentlich verbessern. Die Halide Gasphasenepitaxie (HVPE) ist eine etablierte Methode für das hetero-epitaktische Wachstum von ca. 300 μm dicken Schichten, die nach dem Entfernen des Saphirs als freistehende Substrate angeboten werden. Einige Gruppen konnten die Schichtdicke auf 5-8 mm erhöhen, um aus solchen Scheiben Wafer zu schneiden. Aber noch sind sowohl die freistehenden Substrate als auch die Wafer wegen des benutzten Saphirsubstrates sehr defektreich (Versetzungen, Kleinwinkelkorn Grenzen, Waferverbiegung, Gitterkrümmung...). Die HVPE nutzt Ammoniak als Träger für reaktiven Stickstoff. Gallium wird als GaCl transportiert, was die Prozessdauer wegen der Bildung von Ammoniumchlorid als Nebenprodukt begrenzt. Bei typischen Wachstumstemperaturen von 1050°C wurden Wachstumsraten bis zu 500 $\mu\text{m}/\text{h}$ berichtet [1], aber scheinbar führten nur Raten unter 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ zu einer akzeptablen Materialqualität. Die Spannungen wachsen mit der Schichtdicke und sogenannte V-Gruben entstehen und zersetzen die wachsende Phasengrenze. Das ammonothermale Wachstum hat ein gewisses Potenzial die Anforderungen an ein Substrat zu erfüllen. Aber bei Wachstumsraten von 2 $\mu\text{m}/\text{h}$ ist die Voraussetzung für eine kommerzielle Nutzung die Skalierbarkeit, die aber bislang nicht nachgewiesen wurde. Daher bleibt das Wachstum aus der Gasphase wünschenswert für das Schicht- und Einkristallwachstum. Wir haben uns auf zwei zusätzliche Verfahren konzentriert, um die Nachteile der konventionellen HVPE zu überwinden. Das erste ist ein tatsächlicher physikalischer Gasphasentransport (PVT), bei dem eine reine Ga-Quelle und Plasma-aktivierter Stickstoff statt Ammoniak verwendet werden; das zweite nutzt zwar Ammoniak, aber für den Ga-Transport eine chlorfreie chemische Gasphasenabscheidung (CVD), die wir als Pseudo-Halide Gasphasenepitaxie (PHVPE) bezeichnet haben.

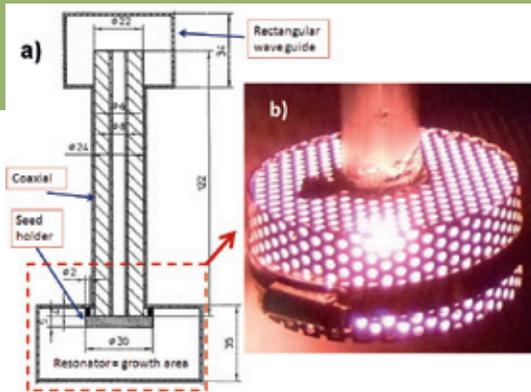


Fig. 1: Microwave model plasma source, a) setup schematic, b) under operation.

Abb. 1: Mikrowellen-Modellplasmaquelle, a) Aufbauschema, b) in Betrieb.

be heated to above 1200°C, typically to 1400°C. At such temperatures, early ammonia decomposition strongly limits the supply with reactive nitrogen, while much lower temperatures in the growth zone lead to strong super-cooling of the Ga vapor resulting in droplet formation and polycrystalline growth. As a consequence, our research focus lies on the activation of nitrogen using plasma. This is already established in molecular beam epitaxy (MBE). However, in MBE considerably lower growth temperatures, pressures, and growth rates are used. Using plasma in GaN thick layer growth thus presents some crucial problems. Most challenging is to operate the plasma at pressures of some 100 mbar to achieve reasonable growth rates. As the mean free path of excited species gets shorter, the plasma location needs to move closer to the substrate, forming a "hot growth area". For now, it is unknown how far the GaN formation can be shifted to higher temperatures into the metastable growth area, and whether controlled growth on a seed will be possible at all under these conditions.

The current plasma work comprises the further development of the nitrogen plasma source along two different directions. Both were conducted in collaboration projects where the partners contribute their expertise in plasma source development. Development of microwave-based plasma is performed by the Leibniz Institute for Plasma Science and Technology INP in Greifswald (funded by the Joint Initiative for Research and Innovation of the Leibniz Association) and supported by cooperation with the Institute of Applied Physics (IAP) in Nizhny Novgorod, Russia (financially supported by the International Bureau of BMBF). Exploration of dielectric barrier discharge (DBD) plasma was funded by Investitionsbank Berlin (ProFIT project) in cooperation with the Institut für Umwelttechnologien in Berlin. The design constraints for the plasma source have been already stated in the last annual report and include (i) a compatible geometry for implementation into the existing growth equipment for plasma formation in the growth area; (ii) a reproducible plasma formation which is long-term stable and homogeneous across a 1" wafer in order to grow low defect density single crystals; (iii) a high rate of reactive nitrogen formation leading to concentrations exceeding $1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ in the growth zone.

The most important aspect of both plasma sources is the choice of durable materials with respect to the extreme

Ergebnisse

Zunächst wurden die Untersuchungen zum PVT an einer Galliumquelle durchgeführt, um elementares Ga im Stickstoffträgergas zum Substrat zu transportieren. Um einen ausreichenden Ga-Partialdruck zu erhalten, musste die Galliumquelle auf über 1200°C, typischerweise auf 1400°C geheizt werden. Bei solch hohen Temperaturen begrenzt der vorzeitige Ammoniakzerfall die Versorgung mit reaktivem Stickstoff, während viel geringere Temperaturen in der Wachstumszone zur starken Unterkühlung des Ga-Dampfes, Tröpfchenbildung und schließlich polykristallinem Wachstum führen. Als Folge daraus konzentrierten wir uns auf die Aktivierung des Stickstoffs im Plasma. Das ist bei der Molekularstrahlepitaxie (MBE) bereits etabliert. Bei der MBE werden jedoch beträchtlich geringere Wachstumstemperaturen, Drücke und Wachstumsraten genutzt. Die Anwendung von Plasma zur Züchtung dicker GaN-Schichten beinhaltet einige entscheidende Probleme. Die größte Herausforderung ist der Plasmabetrieb bei Drücken über einigen 100 mbar, um vernünftige Wachstumsraten zu erreichen. Da die freie Weglänge der angeregten Spezies kürzer wird, muss das Plasma näher am Substrat erzeugt werden, wo es ein „heißes Wachstumsgebiet“ bildet. Bis jetzt ist nicht bekannt, wie weit die GaN-Synthese zu höheren Temperaturen und in den metastabilen Wachstumsbereich verschoben werden kann und ob das kontrollierte Wachstum auf einem Keim unter diesen Bedingungen überhaupt möglich ist.

Die gegenwärtigen Plasmaaktivitäten umfassen die weitere Entwicklung der Stickstoff-Plasmaquelle in zwei verschiedene Richtungen. Sie war in zwei Kooperationsprojekten eingebettet, in denen die Partner ihre Expertise bei der Plasmaquellenentwicklung einbrachten. Die Entwicklung eines Mikrowellen-basierten Plasmas wird mit dem Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie INP in Greifswald durchgeführt (gefördert im Rahmen des Pakts für Forschung und Innovation der Leibniz-Gesellschaft) und wurde durch eine Kooperation mit dem Institut für Angewandte Physik (IAP) in Nizhny Novgorod, Russland, unterstützt (finanzielle Förderung durch das Internationale Büro des BMBF). Die Erforschung des dielektrischen Barrierenentladungsplasmas (DBD) wurde durch die Investitionsbank Berlin (ProFIT-Projekt) in Kooperation mit dem Institut für Umwelttechnologien in Berlin aus EFRE-Mitteln gefördert. Die Design-Anforderungen an die Plasmaquelle wurden bereits im letzten Jahresbericht genannt und umfassen (i) eine passfähige Geometrie zum Einbau in den existierenden Züchtungsaufbau zur Plasmaerzeugung im Wachstumsgebiet; (ii) eine reproduzierbare Plasmaerzeugung, die langzeitstabil ist und homogen über 1"-Wafers, um Einkristalle geringer Defektdichte zu züchten; (iii) eine hohe Generationsrate von reaktivem Stickstoff, mit der Konzentrationen über $1,5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ in der Wachstumszone erreicht werden sollen.

Bezüglich der extremen Züchtungsbedingungen, der hohen Temperatur und der Anwesenheit reaktiver Spezies, ist für beide Plasmaquellen der wichtigste Gesichtspunkt die Wahl stabiler Materialien. Außerdem muss man das

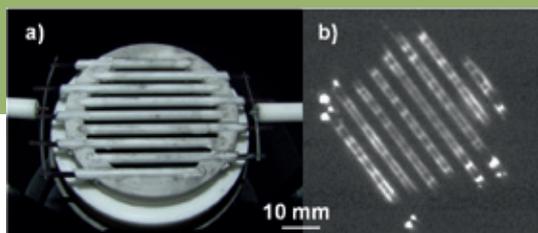


Fig. 2: Dielectric barrier discharge (DBD) plasma source, a) view from outside the reactor, b) under high temperature operation (1100°C, 800 mbar, black body radiation blocked by optical filters).
Abb. 2: Dielektrische Barrierenentladungs-(DBD) Plasmaquelle, a) Ansicht außerhalb des Reaktors, b) im Hochtemperaturbetrieb (1100°C, 800 mbar, Schwarzkörperstrahlung optisch gefiltert)..

growth conditions, namely high temperature and presence of reactive species. Also, unintentional doping by elements sputtered from the crucible or microwave cavity walls has to be avoided. In case of DBD plasma, the more fundamental problems are (i) increase of leakage currents in the barrier ceramics at high temperatures, and (ii) occurrence of cracks in the ceramics due to fast heating up by plasma and non-matching thermal expansion. Such cracks are the source of arc discharges related to strong heating and even melting of electrodes.

1) For the microwave-based plasma, a model plasma source made of aluminum was developed after modeling the electric field distribution. With respect to its implementation into the test reactor, a coaxial microwave supply from the top was favored (Fig. 1a). The challenge is to surround the seed holder with powering microwaves to get maximum field strength below the seed. As an alternative, we will also introduce the plasma from a remote plasma source from the side, although higher carrier gas flows are needed in this case. The model source made from aluminum – easy and cheap to produce in order to optimize the geometry – could be operated at nitrogen pressures of up to 200 mbar (Fig. 1b), but is not high temperature stable and would also react with Ga. The plasma source to be used for GaN growth was constructed and is currently manufactured from refractory metal in a Polish company. The first growth experiments will start in January 2012 with the support of our Russian collaborators.

2) For the dielectric barrier discharge (DBD) plasma, an electrode structure (Fig. 2a) was manufactured which works in the pressure range of 200–1000 mbar. The source was successfully operated in a test environment for longer than 10 h at 1100 °C (Fig. 2b). Based on these promising results, the DBD setup was connected with the Ga source, and a layer of crystallites (see Fig. 3) was grown at 1080 °C on a double side polished sapphire substrate. High resolution X-ray diffraction (HRXRD) measurements confirmed that these crystallites consist of pure GaN. Alas, the growth rate was very low due to the low gallium source temperature of 1230 °C.

Further optimization of the microwave plasma source aims at providing a high rate of reactive nitrogen formation. It was planned to measure this value by the microwave interference method at INP; however, this method is restricted to a modified model plasma source and not applicable in-situ during GaN growth.

The growth equipment was further modified to include a new optical viewport to the plasma for spectroscopic study of excited vapor species. The viewport was created by drill-

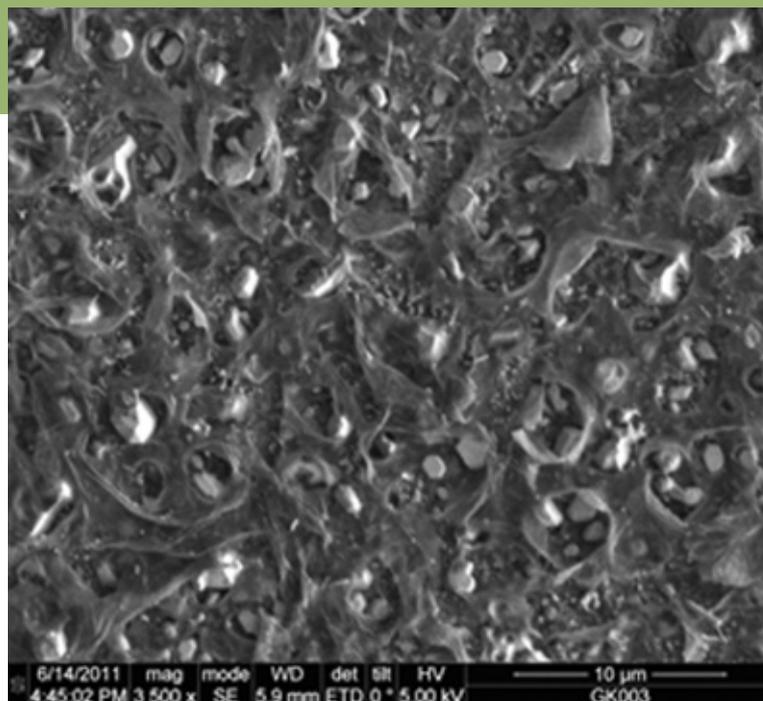


Fig. 3: Scanning electron microscope image of a GaN nucleation layer grown from a mixture of plasma excited Ga vapour and N₂ ($T_{\text{source}} = 1230^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{growth}} \gg 1080^{\circ}\text{C}$, $p = 400$ mbar, growth duration 4 h).

Abb. 3: Rasterelektronenmikroskop-Abbildung einer GaN-Keimschicht, die aus einer mit Plasma angeregten Mischung von Ga-Dampf und N₂ gewachsen ist ($T_{\text{Quelle}} = 1230^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Keim}} \gg 1080^{\circ}\text{C}$, $p = 400$ mbar, Wachstumszeit 4 h).

unbeabsichtigte Dotieren mit Elementen vermeiden, die von den Wänden des Tiegels oder des Mikrowellenresonators gesputtert werden. Im Fall des DBD-Plasmas sind die fundamentalen Probleme (i) das Ansteigen der Leckströme in der Barrierenkeramik bei hohen Temperaturen und (ii) das Auftreten von Rissen in der Keramik aufgrund des schnellen Heizens durch das Plasma und zu geringer Temperaturwechselbeständigkeit der Keramik. Solche Risse sind die Quelle von Bogenentladungen, die zum starken Erhitzen und sogar Schmelzen der Elektroden führen können.

1) Für das Mikrowellen-basierte Plasma wurde, mit Hilfe der Simulation der elektrischen Feldverteilung, eine Modell-Plasmaquelle aus Aluminium entwickelt. Hinsichtlich ihres Einbaus in den Testreaktor wurde ein coaxialer Mikrowellenzugang von oben bevorzugt (Abb.1a). Die Herausforderung bestand darin, die Mikrowellenleistung derart um den Keimhalter herum einzuspeisen, dass die maximale Feldstärke unter dem Keim entsteht.

Alternativ werden wir auch das Plasma einer Remote-Plasmaquelle seitlich einspeisen, obwohl in diesem Fall ein hoher Trägergasfluss benötigt wird. Die Modellquelle aus Aluminium, leicht und preiswert herstellbar um die Geometrie zu optimieren, konnte bei Stickstoffdrücken bis 200 mbar (Abb. 1b) betrieben werden. Sie ist aber nicht Hochtemperatur-stabil und würde auch mit Ga reagieren. Die Plasmaquelle für das GaN-Wachstum besteht aus hochschmelzendem Metall und wird derzeit in einer polnischen Firma gefertigt, die ersten Züchtungsversuche werden im Januar 2012 mit der Unterstützung unserer russischen Partner beginnen.

2) Für die dielektrische Barrierenplasmaentladung (DBD) wurde eine Elektrodenanordnung hergestellt (Abb. 2a) die

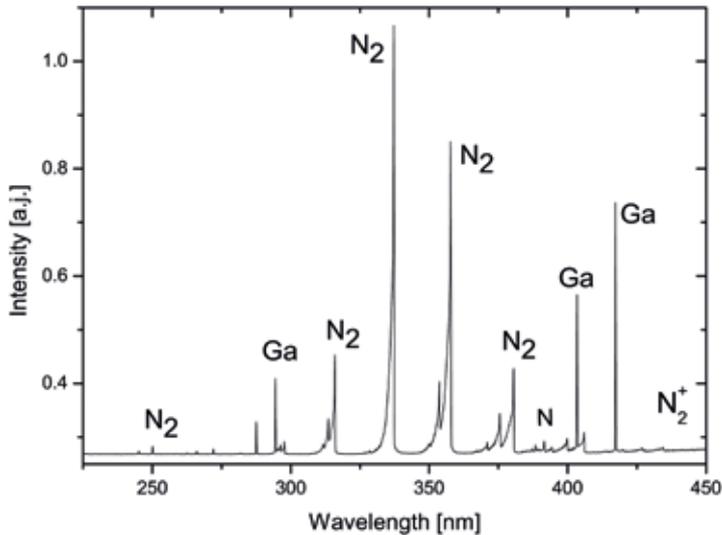


Fig. 4: Optical emission spectrum (OES) of a DBD plasma in a Ga vapor–nitrogen mixture close to the seed.

Abb. 4: Optisches Emissionsspektrum (OES) eines DBD-Plasmas in einer Ga-Dampf-Stickstoffmischung nahe dem Keim.

ing a hole through the crucible side walls, which creates an additional sink for both thermal radiation and vapor species. However, the hitherto used viewport from the top is inaccessible when using a seed holder. These viewports are used for optical emission spectroscopy (OES) for qualitative in-situ plasma characterization. The spectra show typical lines for nitrogen gas species and gallium in different excitations, see Fig. 4. They may be used as markers for excitation efficiency, representing the operation parameters for controlled GaN growth in the metastable region of the phase diagram. Plasma parameters for maximum line intensities should give the maximum growth rate. The data can be used in addition to layer characterization which gives the interplay between growth rate and defect density.

Second, many experiments were conducted to improve the chlorine-free CVD (PHVPE). This novel approach for GaN layer growth is analogous to HVPE, but instead of chloride ions, cyano ions act as transport agent for Ga. The advantage is that no NH_4Cl powder is formed as by-product, which potentially closes the downstream reactor region and effectively limits growth duration in HVPE processes. But in case of uncontrolled HCN formation by the reaction of NH_3 with graphite parts, carbon inclusions are formed. Their concentration depends on the efficiency of HCN formation and thus increases with increasing growth rate. Currently, a carbon free setup is under development to establish in which the PHVPE process is controlled by gaseous carbon supply (methane or propane). The goal is to grow well defined C doped GaN semi-insulating layers and to clarify the role of C as deep acceptor at given impurity levels typical for the PHVPE process. This topic will be studied in collaboration with the institute of solid state physics at the Technical University Berlin.

Reference:

- [1] E. Richter, U. Zeimer, S. Hagedorn, M. Wagner, F. Brunner, M. Weyers, G. Tränkle, J. Crystal Growth **312**, 2537 (2010)

im Druckbereich 200 - 1000 mbar arbeitet. Diese Quelle wurde erfolgreich in einer Testumgebung länger als 10 h bei 1100°C betrieben (Abb. 2b). Auf der Grundlage dieser vielversprechenden Ergebnisse wurde der DBD-Aufbau mit einer Ga-Quelle verbunden und bei 1080°C eine Schicht mit Kristalliten (s. Abb. 3) auf einem beidseitig polierten Saphirsubstrat abgeschieden. Hoch aufgelöste Röntgenbeugungsmessungen (HRXRD) bestätigten, dass diese Kristallite aus reinem GaN bestehen. Leider war die Wachstumsrate wegen der niedrigen Ga-Quellentemperatur von 1230°C sehr gering.

Die weitere Optimierung der Mikrowellen-Plasmaquelle ist darauf gerichtet, eine hohe Rate reaktiven Stickstoffs zu liefern. Es war geplant, diesen Wert mit der Mikrowelleninterferenz-Methode am INP zu messen; jedoch ist diese Methode auf eine modifizierte Modellplasmaquelle beschränkt und nicht in-situ während des GaN-Wachstums anwendbar.

Der Züchtungsreaktor wurde weiter verändert, um einen neuen optischen Zugang zum Plasma für die spektroskopische Untersuchung der angeregten Gasphasenspezies zu schaffen. Es wurden Sichtfenster geschaffen, indem Löcher durch die Tiegelseitenwand gebohrt wurden, was eine zusätzliche Senke für die thermische Strahlung und die Gasspezies schuf. Aber das bisher benutzte obere Fenster ist nicht mehr zugänglich, wenn man einen Keimhalter benutzt. Diese Sichtfenster werden für die optische Emissionsspektroskopie (OES) zur qualitativen in-situ – Plasmaanalyse genutzt. Die Spektren zeigen typische Linien für Stickstoff-Gasspezies und Gallium in verschiedenen Anregungszuständen (s. Abb. 4). Sie können auch als Marker für die Anregungseffizienz benutzt werden, da sie die Betriebsparameter für GaN-Wachstum im metastabilen Bereich des Phasendiagramms repräsentieren. Plasmamparameter mit maximalen Linienintensitäten sollten zu maximalen Wachstumsraten führen. Diese Daten können zusätzlich zur Charakterisierung der Schichten benutzt werden, welche den Zusammenhang von Wachstumsrate und Defektdichte wiedergibt.

Außerdem wurden Experimente zur Verbesserung des chlorfreien CVD-Prozesses (PHVPE) durchgeführt. Diese neue Methode des GaN-Schichtwachstums ist analog zur HVPE, aber anstelle der Chlorionen wirken Cyano-Ionen als Transportmittel für Ga. Der Vorteil ist, dass kein NH_4Cl -Pulver als Nebenprodukt entsteht, welches potenziell den Reaktor ausgang verschließt und die Züchtungszeit in HVPE-Prozessen effektiv begrenzt. Aber im Fall der unkontrollierten HCN-Bildung durch die Reaktion von NH_3 mit Graphitteilen werden Kohlenstoffeinschlüsse in der Schicht gebildet. Ihre Konzentration hängt von der Effizienz der HCN-Bildung ab und wächst somit mit steigender Wachstumsrate. Gegenwärtig wird ein kohlenstofffreier Aufbau entwickelt, um einen PHVPE-Prozess zu etablieren, der durch die Zufuhr gasförmigen Kohlenstoffs kontrolliert wird (Methan oder Propan). Das Ziel ist wohl definiert C-dotierte, semi-isolierende GaN-Schichten zu züchten und die Rolle von Kohlenstoff als tiefen Akzeptor, bei einem für den PHVPE-Prozess typischen Verunreinigungs-niveau zu klären. Dieses Thema wird in Kooperation mit dem Institut für Festkörperphysik der Technischen Universität Berlin bearbeitet.

Aluminium Nitride

Head: Dr. J. Wollweber

Team: C. Hartmann, Dr. A. Dittmar, C. Gugushev, Dr. S. Golka

Physical Characterization: A. Kwasniewski, Dr. K. Irmscher

Electron Microscopy: Dr. M. Albrecht, Dr. T. Schulz

Crystal Machining: Dr. U. Juda, M. Imming, V. Lange, Th. Wurche

Technical Services/Equipment Development: R.-P. Lange, U. Jendritzki, M. Ziem

Funding: BMWi (ZIM), BMBF

Cooperations: CrysTec GmbH, Berlin; FCT Ingenieurkeramik GmbH, Frankenblick; Ferdinand-Braun-Institut, Leibniz-Institut für Höchstfrequenztechnik (FBH), Berlin; Frankenblick; Leibniz Institute for Solid State and Materials Research (IFW), Dresden; Technische Universität Berlin; University of Bayreuth

Overview

Aluminum Nitride (AlN) represents the wide-gap end-point of all compounds in the group of III-nitride semiconductors. The high band gap energy (6.2 eV) and high thermal conductivity (approx. $300 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) close to the value of copper, together with the complete miscibility and low lattice mismatch, make AlN the ideal native substrate material for active AlGa(In)N layers with high Al contents. Such layers are employed for UV emitters and sensors in the 210–350 nm wavelength range, and potentially provide a new generation of high power and high frequency devices such as high electron mobility transistors (HEMTs), surface acoustic wave filters (SAWs), and intersubband gain devices. Although accurate and consistent estimates of future markets are hardly possible, the great potential of such devices is commonly accepted. Different studies of Yole Développement and Strategies Unlimited expect a \$500 million market for UV business and microwave/power electronics to be reached already a few years from now.

On the other hand, commercial breakthrough will depend on reaching efficiency and robustness/lifetime constraints which are directly bound to the availability of lattice matched substrates. Low-defect AlN substrates are therefore key for realization of the above discussed devices featuring epitaxial layers with high Al contents. As AlN has the smallest lattice parameter of all AlGa(In)N compounds, epitaxy on such substrates results in slightly compressively strained active layers with decreased cracking tendency and potential to maintain low defect densities.

The largely employed growth method for AlN bulk single crystals and substrates is sublimation–recondensation, also known as physical vapor transport (PVT) method. Several research teams in Germany, the U.S., Russia, and Japan are focused on bringing this technique to a production level. Unfortunately, very complex growth constraints and challenging technological issues have hitherto prevented successful production of AlN bulk crystal of reasonable size and defect density. In the last two years, the IKZ group has worked predominantly on providing stable growth conditions, which are a key prerequisite for production. Directions were (1) to provide a stable crucible material, as the growth setup degrades in the harsh environment at about 2200 °C in a very corrosive Al/N/O atmosphere; (2) to find optimum growth parameters for isometric crystals which can be cut into substrates; (3) to clarify the role of impurities,

Überblick

Unter den Verbindungen der Gruppe-III-Nitrid-Halbleiter besitzt Aluminiumnitrid (AlN) die größte Breite der verbotenen Zone. Die hohe Bandlückenenergie (6,2 eV) und seine Wärmeleitfähigkeit (etwa $300 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) ähnlich derjenigen von Kupfer machen AlN in Verbindung mit der geringen Gitterfehlpassung und der kompletten Mischbarkeit zu dem idealen Eigensubstratmaterial für aktive AlGa(In)N-Schichten mit hohen Al-Anteilen. Solche Schichten werden in UV-Emittern und Sensoren für den Wellenlängenbereich 210–350 nm verwendet. Außerdem besteht ein großes Potential für die Entwicklung einer neuen Generation von Hochleistungs- und Hochfrequenzbauelementen, z.B. Transistoren mit hoher Elektronenbeweglichkeit (HEMT - High Electron Mobility Transistor), Oberflächenwellen-Filter (SAW - surface acoustic wave filters) und Intersubband-Bauelementen.

Obwohl eine genaue und belastbare Abschätzung des zukünftigen Marktes schwierig ist, wird das außerordentlich große Potential dieser Bauelemente allgemein nicht in Frage gestellt. Verschiedene Studien von Yole Développement und Strategies Unlimited gehen kurzfristig von einem Marktvolumen von bis zu 500 Mill. \$ für die UV- und Mikrowellen/Leistungselektronik-Sparten aus.

Andererseits wird der kommerzielle Durchbruch von Parametern wie Wirkungsgrad, Lebensdauer und Robustheit abhängen, die wiederum direkt mit der Verfügbarkeit gitterangepasster Substrate verbunden sind. AlN-Substrate mit geringer Defektdichte sind daher notwendig, um Epitaxieschichten mit hohem Al-Gehalten für Bauelemente herstellen zu können.

Da AlN die kleinsten Gitterparameter aller AlGa(In)N-Verbindungen hat, führt die Epitaxie auf solchen Substraten zu aktiven Schichten mit nur leicht kompressiver Verspannung. Die Tendenz zur Rissbildung ist dadurch relativ klein; die geringe Defektdichte bleibt potentiell erhalten.

AlN-Einkristalle werden fast ausschließlich mittels Sublimation und Rekondensation gezüchtet; das Verfahren wird auch als physikalischer Gasphasentransport (physical vapor transport - PVT) bezeichnet. Einige Forschungsteams in Deutschland, Russland, den USA und Japan haben ihre Bemühungen auf die Kommerzialisierung dieser Technik fokussiert. Allerdings haben die extrem komplexen Verhältnisse beim Wachstum und die enormen technologischen Herausforderungen bisher eine erfolgreiche Produktion von AlN-Volumenkristallen mit relevanter Größe und Defektdichte verhindert.

particularly oxygen and carbon, in the growth process and in the grown crystals' properties; and (4) to develop tailored equipment for purification of AlN source material.

Results

1. Crucible material

Work on a reasonable crucible material aims at providing a gas tight sintered material withstanding hot Al-O-N-C species and at mitigating the cracking tendency which occurs when AlN grows in contact to the crucible. Cracking can be avoided by employing a material with coefficients of thermal expansion close to AlN.

Earlier work has excluded many refractory metals as candidates. Thus attention is focused on sintered TaC and WC and their derivatives with small quantities of admixtures like W, Ta and Nb. Because of their highly covalent bonding character, all these materials have low self-diffusion coefficients. Complete densification can only be reached by application of very high temperatures. Therefore, the shaping procedures are based on (i) cold pressing followed by sintering for 3 dimensional shapes (e.g. tubes) and (ii) hot pressing for 2 dimensional shapes (e.g. plates). Additives should activate the sintering process, diminish the grain enlargement during sintering and align the thermal expansion coefficients of AlN and crucible material.

The thermal expansion coefficients of pure TaC are very different to that of AlN ($\alpha_{\text{AlN}} = 4.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{TaC}} = 7.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Besides of the use of pure WC, crucible parts with expansion coefficients closer to this of AlN can be made by addition of W to TaC ($\alpha_{\text{W}} = 4.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Especially with having long-term stability in mind, the sintering temperature should be considerably higher than the planned operation temperature. The sintered discs are to be used primarily as seed holder. Thus, it is particularly important that the prepared parts are gas tight and as flat as possible. Otherwise, back side sublimation of AlN will destroy the structural perfection of the grown crystals.

The elaborated sintering technology results in reproducible values of the relative density up to 97 % with grain sizes of 10 - 200 μm in TaC parts without any "classic" sintering aid. At the same time, grain enlargement is remarkably reduced by W and WC additives in the range of 1 to 5 wt. %. Practical tests via sublimation growth have shown that the AlN boules adhere only to WC lids and W containing TaC lids with W contents from 3 wt. % onwards. The AlN/crucible lid interface is absolutely form-locked in the case of even higher W contents while no chemical interaction is found. The sintered ceramics have proved their suitability as crucible lids under AlN growth conditions (TaC crucible, 2050°C, 600 mbar N_2 , gaseous Al species with small amounts of O_2) and are now used by default. The research work is supported in frame of a ZIM project which includes a partial technology transfer to FCT Ingenieurkeramik GmbH. Details of the preparation procedure and the obtained results have been published in the Journal of the European Ceramic Society [1].

In den letzten zwei Jahren hat die Themengruppe AlN des IKZ vorwiegend Methoden zur Stabilisierung der Wachstumsbedingungen als notwendige Voraussetzung für eine reproduzierbare Kristallherstellung entwickelt. Ziel war zunächst die Bereitstellung von stabilem Tiegelmateriale, da die Züchtungsaufbauten in der extremen Umgebung mit Temperaturen von rund 2200 °C und der stark korrosiven Al/N/O-Atmosphäre schnell degradieren. Zweitens wurden die Wachstumsbedingungen optimiert, um isometrische Kristalle für die Substratpräparation zu erhalten. Dazu wurde der Einfluss von Verunreinigungen, insbesondere von O und C, auf den Wachstumsprozess und die Eigenschaften der gezüchteten Kristalle untersucht. Außerdem ist ein angepasstes Equipment für die Reinigung von AlN-Quellmaterial entwickelt worden.

Ergebnisse

1. Tiegelmateriale

Die Arbeit an einem geeigneten Tiegelmateriale hat die Bereitstellung von gasdicht gesintertem Materiale zum Ziel, das einerseits den heißen Al-O-N-C-Spezies standhalten muss und andererseits die Tendenz zur Rissbildung durch Kontakt zu parasitär aufgewachsenem AlN mindern soll. Die Rissbildung kann vermieden werden, wenn ein Materiale eingesetzt wird, dessen thermischer Ausdehnungskoeffizient nahe dem von AlN ist.

Frühere Arbeiten haben bereits einen Großteil hochschmelzender Metalle als Kandidaten ausgeschlossen. Der Fokus wurde deshalb auf gesintertes TaC und WC sowie deren Abkömmlinge mit geringen Zusätzen, wie W, Ta und Nb gerichtet. Wegen ihres hohen kovalenten Bindungsanteils haben alle diese Materialien kleine Eigendiffusionskoeffizienten. Eine vollständige Verdichtung kann nur durch den Einfluss sehr hoher Temperaturen erreicht werden. Die formgebende Technologie besteht aus den Schritten Kaltpressen und Sintern für dreidimensionale Tiegelteile (z.B. Rohre) und Heißpressen für zweidimensionale Tiegelteile (z.B. Scheiben). Additive sollen einerseits den Sinterprozess aktivieren, andererseits das Kornwachstum während des Sinterns minimieren und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von AlN und Tiegelmateriale angleichen.

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von reinem TaC und AlN sind deutlich verschieden ($\alpha_{\text{AlN}} = 4.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{TaC}} = 7.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Abgesehen von der Nutzung von reinem WC können Tiegelteile aus TaC mit AlN-angepasstem Ausdehnungskoeffizienten durch Zugabe von W hergestellt werden ($\alpha_{\text{W}} = 4.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Die Sintertemperatur sollte, insbesondere mit Blick auf die Langzeitstabilität, merklich höher als die geplante Nutzungstemperatur liegen.

Aus den gesinterten Scheiben werden in erster Linie mehrteilige Keimhalter gefertigt, bei denen die Gasdichtigkeit und Planarität von besonderer Bedeutung sind, da andernfalls die Rückseitensublimation des AlN die strukturelle Perfektion des wachsenden Kristalls stark beeinträchtigt.

Die entwickelte Sintertechnologie führt zu reproduzierbaren Werten der relativen Dichte von bis zu 97% mit Korngrößen von 10 bis 200 μm in den TaC-Sinterkörpern ohne Verwendung von klassischen Sinteradditiven. Die Beimischung von W und WC im Bereich von 1 bis 5 Gew.-% reduziert dabei merklich die Kornvergrößerung während des Sinterprozesses. Tauglichkeitstests unter AlN-Wachstumsbedingungen (TaC Tiegel, 2050°C, 600 mbar N_2 , gasförmige Al-Spezies mit geringen Mengen an O_2) haben gezeigt, dass die wachsenden AlN-Boules auf WC und auf TaC mit > 3% W Beimischung haften bleiben. Die AlN/Tiegeldeckel-Grenzschicht ist vollkommen formschlüssig. Das Tiegeldeckelmateriale zeigt eine hohe chemische Beständigkeit gegen kondensierendes AlN (keinerlei chemische Reaktionen nachweisbar) und wird bei den Züch-

2. Crystal growth

There are no single crystalline AlN seeds of reasonable size commercially available, and diameter increase during sublimation growth is a delicate and painfully slow process. Former research of AlN crystal growth at the IKZ thus included growing on SiC substrates in order to quickly reach crystals of industrially relevant sizes (2 inch or larger in diameter). However, this strategy is discussed intensively within the community, as it results in highly defected material with distinct Si content, and prospects to increase the structural quality in subsequent growth runs seem even less promising [2]. In contrast to that, spontaneously nucleated freestanding AlN crystals offer lower defect concentrations (etch pit densities below 10^3cm^{-2}) and come potentially without any low-angle grain-boundaries. As a consequence, the IKZ team changed its strategy towards growing AlN on freestanding AlN crystals and investigating diameter enlargement.

As a major challenge, AlN crystals generally suffer from a temperature- and/or impurity-dependent asymmetric growth habit [3] which makes it difficult to obtain large-size c-plane areas which are required for epitaxy.

In the period under review, typical crystal parameters like habit, size and crystalline quality are investigated in dependence on the growth conditions including crucible material. The growth of freestanding AlN crystals is performed in inductively heated reactors with sintered TaC and W as crucible materials at temperatures ranging from 2000°C to 2200°C. Spontaneous nucleation and crystal growth are improved by insertion of W sheets in the free space between source material and crucible lid. The temperature gradient is adjusted by shifting the crucible relative to the inductor. The thermal field as well as the heat and mass transport are calculated with the numerical package "Virtual Reactor for AlN 6.2" (STR GmbH). Typically, the crystals were characterized by HRXRD and wet chemical etching in NaOH/KOH eutectic.

As a main result, the habit of such freestanding crystals obviously depends on the applied thermal field, crucible material, crucible design, and the location of the predefined nucleation points. In the range of 2000–2100°C, well faceted pillar shaped crystals are grown with up to 6 mm edge length and an aspect ratio (regarding length of $\langle 0001 \rangle$ vs. $\langle 11-20 \rangle$ directions) between 2 and 4 (Fig. 1). The etch pit density is typically in the 10^3cm^{-2} range, while the full width at half maximum (FWHM) values of HRXRD rocking curves confirm the very good structural quality: As-grown surfaces reveal 12–18 arcsec of the (10-10) reflex, mechanically polished surfaces show 28–40 arcsec of the (0002) reflex. Platelets (thickness ~ 1 mm) with large parallel $\{10-10\}$ planes of maximum size of $12 \times 5 \text{ mm}^2$ show 42–60 arcsec of the (10-10) reflex on as-grown surfaces.

Finally, isometric crystals up to $10 \times 10 \times 12 \text{ mm}^3$ are obtained when growing under decreased supersaturation at higher temperatures (2200 °C) on nucleated prismatic AlN crystals from previous growth runs (Fig. 2). Parameter optimization has led at best to isometric single crystals with $12 \times 15 \times 8 \text{ mm}^3$ in size (Fig. 3), again with excellent values

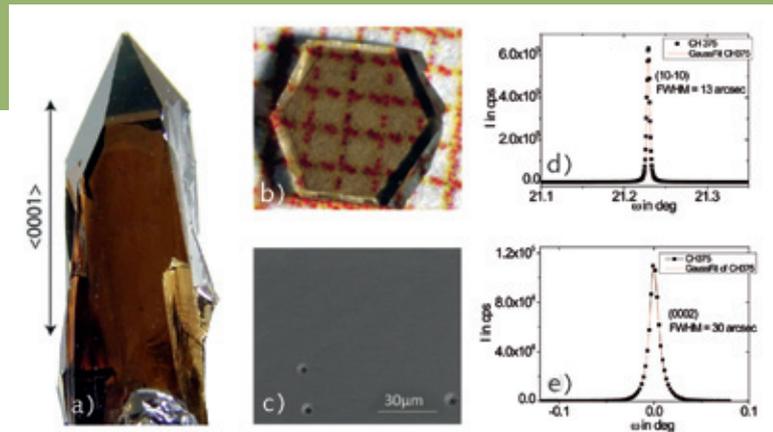


Fig. 1: a) Prismatic AlN crystal with a hexagonal basal plane and an aspect ratio of about 4 between the $\langle 0001 \rangle$ and $\langle 11-20 \rangle$ directions; b) polished AlN wafer; c) SEM image of a chemical etched Al-polar AlN surface (NaOH/KOH eutectic) showing three etch pits on an area of $140 \times 100 \mu\text{m}^2$; d) rocking curve (10-10) on the as-grown (10-10) surface; e) rocking curve (0002) on the polished (0001) surface.

Abb. 1: a) Prismatischer AlN-Kristall mit hexagonalem Querschnitt; Aspektverhältnis zwischen $\langle 0001 \rangle$ - und $\langle 11-20 \rangle$ -Richtung zirka 4; b) polierter AlN-Wafer; c) SEM-Abbildung einer Al-polaren AlN-Fläche nach chemischer Ätzung (eutektische NaOH/KOH-Schmelze) mit drei Ätzgruben auf $140 \times 100 \mu\text{m}^2$; d) Rocking-Kurve (10-10) einer as-grown (10-10)-Fläche; e) Rocking-Kurve (0002) einer mechanisch polierten (0001)-Fläche

tungsversuchen standardmäßig eingesetzt. Die Forschungsarbeit wird im Rahmen eines ZIM-Projekts gefördert und beinhaltet einen partiellen Technologietransfer zur FCT Ingenieurkeramik GmbH. Eine ausführliche Beschreibung des Herstellungsverfahrens und der Ergebnisse in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung des Tiegelmaterials wurden im Journal of the European Ceramic Society veröffentlicht [1].

2. Kristallzüchtung

Da AlN-Keime mit sinnvollen Abmessungen für die Volumenkristallzüchtung ($>15-20 \text{ mm}$) kommerziell nicht zur Verfügung stehen und eine Durchmesservergrößerung bei der Sublimationszüchtung problematisch und extrem langwierig ist, wurden am IKZ zeitweilig AlN-Keime durch die heteroepitaktische Züchtung von Templates auf SiC-Substraten hergestellt. Hierbei sind industriell relevante AlN-Kristallgrößen von ≥ 2 Zoll Durchmesser schneller erreichbar, die Kristalle zeigen aber hohe, dem Fremdsubstrat geschuldete Defektdichten (Versetzungen, Kleinwinkelkorn Grenzen) und signifikante Si-Verunreinigungen. Die Defektdichten können auch durch Züchtung über mehrere Kristallgenerationen nicht entscheidend verbessert werden [2].

Im Gegensatz dazu zeigen am IKZ gezüchtete spontan nukleierte freistehende AlN-Kristalle sehr geringe Defektkonzentrationen ($\text{EPD} < 10^3 \text{ cm}^{-2}$, keine Kleinwinkelkorn Grenzen). Die hohe strukturelle Qualität dieser Kristalle ist durch die heteroepitaktische Züchtung auf SiC-Substraten nicht erreichbar, so dass die Strategie im IKZ in Richtung freistehender Kristalle mit anschließender homoepitaktischer Kristallaufweitung geändert wurde.

Eine große Herausforderung stellt der temperatur- und verunreinigungsabhängige asymmetrische Wachstumshabitus dar [3]. Die für die Epitaxie benötigten großen c-Flächen sind nur in einem schmalen Wachstumsfenster generierbar. Im Berichtszeitraum wurden Kristallparameter, wie Habitus,



Fig. 2: Isometric AlN crystal grown by seeding on $\langle 0001 \rangle$ -oriented AlN needles from previous growth runs.

Abb. 2: Isometrischer AlN-Kristall, gewachsen auf einer $\langle 0001 \rangle$ -orientierten AlN-Nadel aus einem vorangegangenen Züchtungsversuch

of 13–50 arcsec FWHM (intrinsic limit/device function of the HRXRD setup is about 11 arcsec). The crystals mainly grow on the N terminated c-plane face. Al polar faces were not found, therefore etch pit densities on as-grown surfaces are not available. Both thin $\{10\text{-}10\}$ platelets as well as wafers cut from isometric crystals can be used as seeds for subsequent homoepitaxial PVT growth of AlN. While we are confident that this technology development will be important for companies engaged in AlN bulk crystal growth in the mid-term, the current activities are focused on providing substrates for the collaboration partners in the BMBF WideBaSe innovation initiative.

3. In-situ investigations

The ubiquitous oxygen is one of the most prominent impurities in AlN. The conversion of Al_2O_3 to AlN at temperatures below 1800 °C is hindered by the high binding energy between oxygen and aluminum. Therefore, reaction models in the system Al-N-O-C-H play a key role both for the purification of AlN source material and for estimating volatility/escape and transient incorporation behavior during the sublimation process.

For the investigation of this system, in-situ kinetic investigations are performed with a capillary coupled mass spectrometer in the range of 1160–2030 °C under streaming N_2 at 600mbar. The signals from impurity species are disturbed with signals from AlN sublimation, and the most commercially available systems strongly suffer from long measuring times at high temperatures. Therefore, a tailored setup was designed close to the style of the commonly used setup for AlN growth facilitating a rapid and intensive mass exchange and a rapid detection of evolved non-condensable species, a more precise temperature measurement and a homogeneous temperature field around the sample, where the temperature can be up to 2300 °C.

Größe und kristalline Qualität in Abhängigkeit von den Wachstumsbedingungen und vom Tiegelmaterial untersucht. Die Züchtung von freistehenden AlN-Kristallen wurde mittels induktiv beheizten Reaktoren in gesinterten TaC-oder W-Tiegeln bei Temperaturen zwischen 2000 °C bis 2200 °C durchgeführt.

Die spontane Keimbildung und das anschließende Auswachsen der freistehenden AlN-Kristalle wurden durch Nukleationsebenen, bestehend aus dünnen W-Blechen im Strahlungsraum über der AlN-Quelle, unterstützt. Der Temperaturgradient im Tiegel konnte durch die Änderung der relativen Lage von Tiegel zu Induktor während des Prozesses angepasst werden. Temperaturfeld und Massetransport wurden mit „Virtual Reactor for AlN 6.2“ (STR GmbH) berechnet. Die Standardcharakterisierungsmethoden der gewachsenen AlN-Kristalle waren HR-XRD und Ätzen in eutektischer NaOH/KOH-Schmelze.

Es wurde festgestellt, dass der Habitus der freistehenden Kristalle maßgeblich vom thermischen Feld, dem Tiegelmaterial, dem Tiegeldesign und der Position der Nukleationsebene abhängt. Im Temperaturbereich von 2000–2100 °C wuchsen perfekt facettierte Säulen mit hexagonaler Grundfläche (Kantenlänge bis zu 6 mm) und einem Aspektverhältnis zwischen der $\langle 0001 \rangle$ - und $\langle 11\text{-}20 \rangle$ -Orientierung von 2 bis 4 (Abb. 1). Die Ätzgrubendichte lag im Bereich von 10^3 cm^{-2} . Messungen der Halbwertsbreiten der HR-XRD-Rockingkurven (FWHM) ergaben 12–18 arcsec (10–10 Reflex) an gewachsenen Oberflächen und 28–40 arcsec (0002 Reflex) an mechanisch polierten Oberflächen. Rund 1 mm dicke blättchenförmige AlN-Kristalle mit großen $\{10\text{-}10\}$ -Flächen (max. $12 \times 5 \text{ mm}^2$) zeigten 42–60 arcsec (10–10 Reflex) an den gewachsenen Oberflächen.

Durch Erhöhung der Wachstumstemperatur auf 2200 °C und Verringerung der Übersättigung konnten isometrische



Fig. 3: Freestanding grown AlN crystal (spontaneously nucleated, N-polar c-plane facet shows upwards), size $13 \times 15 \times 8 \text{ mm}^3$, HRXRD FWHM about 20 arcsec.

Abb. 3: Freistehend gewachsener AlN-Kristall (spontan nukleiert, Blick auf N-polare c-Fläche, $13 \times 15 \times 8 \text{ mm}^3$, HR-XRD-Reflexbreite ca. 20 arcsec)

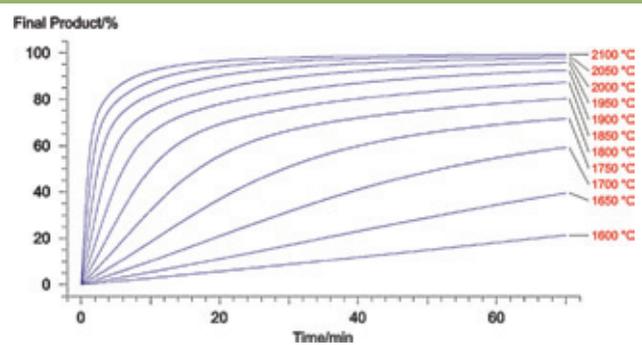


Fig. 4: Prediction of the time-dependent formation of the final product (purified AlN) at various temperatures.

Abb. 4: Berechnung der zeitabhängigen Bildung des Endprodukts (Al_2O_3 ® AlN) bei der Reinigung von AlN-Pulver bei unterschiedlichen Temperaturen.

During the first set of experiments, kinetic parameters were estimated using model-based kinetic methods based on mass spectrometric data obtained by the on-line process monitoring of gaseous species during the carbothermal reduction of Al_2O_3 present as an impurity and simultaneous nitridation process to AlN powder formation. The studies show that the AlN source can be purified in a clearly shorter time span in comparison to conventional sintering of the source material under N_2 , if a small amount of C is added to the starting material. The time-dependent reduction of oxygen is further improved by non-linear regression analysis using the commercial code "Netzsch Thermokinetics", yielding optimized temperature/time purification processes (Fig. 4). In view of the very complex reaction pathways in the system Al-N-O-C-H, the model-based kinetic method is very useful to gain important insights in the chemical processes and the role of impurities during purification and growth. Details of the kinetic models and their applications to AlN purification are published in *Thermochimica Acta* [4].

4. Equipment development

As already mentioned above, AlN powder of commercial quality is highly contaminated with oxygen and carbon which is not acceptable for semiconductor crystal growth. The preferred purification method for the source material that is applicable to large volumes is chemo-physical cleaning that generally is very time and energy consuming by means of sintering at 1900–2100°C or even resublimation at 2100–2300°C. Furthermore, reactions with crucible walls are inevitable at such temperatures and lead to new contamination. For the same reason, chemical cleaning by $\text{H}_2/\text{N}_2/\text{NH}_3$ will not work, even at temperatures where vapor pressures of the reactor wall materials are negligible. A possible solution is to apply higher temperatures under very dynamic gas flows while focusing the heat impact in the center of the reactor. The IKZ team thus designed a single resonating mode (monomode) microwave cavity that works at elevated pressure (some 100 mbar) and dynamic gas flows. As the growth chamber walls act at the same time as cavity boundaries, the mode (electrical field) maximum is located in the chamber center in all 3 dimensions. In this way, the electrical power is concentrated into the centre of the compacted AlN material, while direct chamber wall heating is kept at minimum. Hence contamina-

Kristalle mit Abmessungen von $10 \times 10 \times 12 \text{ mm}^3$ gezüchtet werden (Abb. 2). Die weitere Parameteroptimierung führte zu Größen von bis zu $12 \times 15 \times 8 \text{ mm}^3$ (Abb. 3). Die Kristalle zeichnen sich wieder durch ausgezeichnete Halbwertsbreiten der Rockingkurven von 13-50 arcsec aus (die apparative intrinsische Linienbreite liegt bei etwa 11 arcsec).

Alle freistehenden Kristalle wuchsen N-terminiert, Al-polare Flächen sind in dem verwendeten Parameterfeld/Setup nicht gefunden worden. Sowohl die {10-10}-Plättchen als auch Wafer aus den isometrischen Kristallen sind als Keime für die homoepitaktische Volumenkristallzüchtung mittels PVT geeignet. Mittelfristig wird diese Technologie für Unternehmen, welche sich mit AlN-Volumenkristallwachstum beschäftigen, eine große Rolle spielen. Der aktuelle Fokus am IKZ liegt auf der Bereitstellung von Substraten für Kooperationspartner im BMBF WideBaSe Innovationsprojekt.

3. In-situ Untersuchungen

Der im Züchtungssetup allgegenwärtige Sauerstoff ist die bedeutendste Verunreinigung bei der AlN-Züchtung. Die Umwandlung von Al_2O_3 zu AlN wird unterhalb von 1800 °C durch die hohe Bindungsenergie von Al zu O verhindert. Deshalb spielen Reaktionsmodelle im System Al-N-O-C-H eine Schlüsselrolle sowohl für die Reinigung des Quellmaterials als auch für die Prognose des transienten Einbaus bzw. Abdampfens des Sauerstoffs während des Sublimationsprozesses.

Kinetische in-situ-Experimente wurden mit Hilfe eines kapillar gekoppelten Massenspektrometers zwischen 1160-2030 °C unter dynamischen Bedingungen (strömendes N_2) bei 600 mbar durchgeführt. Die Experimente wurden in einem angepassten Aufbau durchgeführt, welcher einen intensiven Masseaustausch mit schneller Detektion bei präziser Temperaturmessung und homogenem Temperaturfeld gewährleistet. Aufgrund dieser Modifikationen sind exakte Messungen mit kommerziell erhältlichen Massenspektrometern bis 2300 °C möglich.

Die ersten Experimente dienten der Bestimmung der kinetischen Parameter mittels modell-basierter kinetischer Methoden. Deren Eingangsdaten wurden durch on-line-Prozessmonitoring der Gasspezies während der karbothermischen Reduktion von im AlN-Pulver als Verunreinigung enthaltenem Al_2O_3 und simultaner Nitrierung zu AlN gewonnen.

Die Untersuchungen zeigten, dass die Reinigung von AlN-Pulver (im Vergleich zum konventionellen Sintern unter N_2) deutlich schneller abläuft, wenn dem Ausgangsmaterial geringe Mengen C zugegeben werden. Die zeitabhängige Reduktion des Sauerstoffs wurde durch eine nichtlineare Regressionsanalyse unter Zuhilfenahme der kommerziellen Software „Netzsch Thermokinetics“ weiter verbessert, in dem die optimierten Temperatur/Zeit Parameter für den Reinigungsprozess berechnet wurden (Abb. 4).

In Hinblick auf die sehr komplexen Reaktionswege im Al-N-O-C-H System bietet die modellbasierte kinetische Methode wichtige Erkenntnisse über die chemischen Prozesse sowie die Rolle der Verunreinigungen während des Wachstums. Einzelheiten des kinetischen Modells und dessen Anwendung bei der AlN-Reinigung wurden in *Thermochimica Acta* publiziert [4].

4. Geräteentwicklung

Wie bereits erwähnt, weist kommerzielles AlN-Pulver hohe Sauerstoff- und Kohlenstoffkonzentrationen auf und ist für die AlN-Volumenkristallzüchtung und die nachfolgenden Halbleiteranwendungen ungeeignet. Die bevorzugte Reinigungsmethode ist ein zeit- und energieaufwendiger Hochtemperaturprozess (Sinteremperaturen von 1900-2100 °C, Um-

tion/evaporation from construction parts like oxide ceramics is effectively avoided.

However, microwave absorption in AlN powder is a technical challenge. Due to its high electrical resistance and the very low electrical loss angle in the GHz range it is commonly used as heat sink in high power devices. Due to the monomode operation, selective power dissipation in the powder is still achieved. A setup constructed in this manner with rectangular waveguides at 2.45 GHz delivering 6 kW to the port reaches 2000°C in less than 10 min. However, the electrical loss angle in AlN increases with temperature and thus, temperature inhomogeneities by set-up geometry and initial powder compaction are amplified in boules with dimensions of few centimeters despite of the good thermal conductivity of AlN. In practice, the side facing the port is about 200°C hotter than the opposite side. Crucible rotation during heating might be an option, but a configuration with two microwave ports can reliably cancel this effect. Since the field strength that ignites an arc depends on the pressure inside the chamber, such two port configuration additionally increases the allowed working range to lower pressures. Experimental work on this topic is ongoing. The results are shared with our partners in the ZIM project on AlN powder purification, Steremat Elektrowärme GmbH and IBF Electronic GmbH & Co. KG.

References:

- [1] A. Dittmar, Ch. Gugushev, C. Hartmann, S. Golka, A. Kwasniewski, J. Wollweber, R. Fornari, *Gas tight sintered material for high temperature sublimation setups*, J. Europ. Ceram. Soc. **31**, 2733 (2011)
- [2] D. Ehrentraut, Z. Sitar, *Advances in bulk crystal growth of AlN and GaN*, MRS Bulletin **34**, 259 (2009)
- [3] B.M. Epelbaum, S. Nagata, M. Bickermann, P. Heimann, A. Winnacker, *Development of natural habit of large free-nucleated AlN single crystals*, phys. stat. sol. B **244**, 1780 (2007)
- [4] C. Gugushev, E. Moukhina, J. Wollweber, A. Dittmar, K. Böttcher, C. Hartmann, S. Golka, R. Fornari, *In situ kinetic investigations during aluminium nitride purification and crystal growth processes by capillary coupled mass spectrometry*, Thermochem. Acta **526**, 213 (2011)

sublimationstemperaturen von 2100-2300 °C), bei dem eine chemo-physikalische Reinigung erfolgt. Neben dem Energie- und Zeitaufwand ist bei diesen hohen Temperaturen eine neu entstehende Verunreinigung aus Reaktionen von Al, N oder O mit der Tiegelwand unvermeidlich. Reaktionen mit der Tiegelwand machen auch chemische Reinigungsprozesse von AlN mit H₂/N₂/NH₃ unpraktikabel, selbst wenn die Temperaturen so niedrig sind, dass die Dampfdrücke der Reaktorwandmaterialien vernachlässigbar sind. Eine mögliche Lösung ist die Nutzung von hohen Temperaturen und sehr dynamischen Gasflüssen bei gleichzeitiger Fokussierung des Energieeintrages im AlN-Pulver, das zentral im Reaktor platziert wird. Zu diesem Zwecke entwickelte das IKZ-Team einen Monomode-Mikrowellenresonator (2,45 GHz), welcher für Drücke von einigen 100 mbar und hohe Gasflüsse ausgelegt ist. Die Prozesskammerwände sind als Resonator ausgelegt, so dass das Modenmaximum (elektrisches Feld) im räumlichen Zentrum der Kammer lokalisiert ist. In dieser Konfiguration wird die elektrische Leistung im Zentrum des vorher verdichteten AlN-Materials konzentriert. Dabei wird das AlN-Material schnell und effektiv aufgeheizt, während die Kammerwände nur wenig erwärmt werden. Dadurch wird das Abdampfen von Elementen der Konstruktionsteile (wie Oxidkeramiken) und somit eine Kontamination des AlN verhindert.

Allerdings stellt die Mikrowellenabsorption in AlN-Pulver eine technische Herausforderung dar, da AlN einen hohen elektrischen Widerstand und bei kleinen Temperaturen einen sehr kleinen elektrischen Verlustwinkel im GHz-Bereich aufweist. Entsprechend der gewählten Monomode-Arbeitsweise ist aber eine punktgenaue Verlustleistung im AlN-Pulver gewährleistet. Bei einer Leistung von 6 kW, die durch rechtwinklige Hohlleiter in die Kammer geführt wird, werden in weniger als 10 min 2000°C im AlN-Pulver erreicht.

Mit steigender Temperatur nimmt der elektrische Verlustwinkel im AlN zu, so dass Inhomogenitäten im Setup oder im AlN-Pressling zu Inhomogenitäten in der Temperaturverteilung führen, die sich mit steigender Temperatur trotz der relativ geringen Chargengröße des AlN-Materials und der guten thermischen Leitfähigkeit des AlN weiter verstärken.

Dies hat in der Praxis zur Folge, dass die dem Mikrowellenleiter zugewandte Seite rund 200°C heißer wird als die gegenüberliegende. Lösungsmöglichkeiten bestehen in einer Rotation des Probenkörpers oder einem symmetrischer Aufbau mit zwei gegenüberliegenden Mikrowellenfenstern. Da die Feldstärke, bei der in der Kammer ein Lichtbogen zündet, druckabhängig ist, erlaubt eine Konfiguration mit symmetrischer Mikrowellenzuleitung einen größeren Arbeitsbereich und niedrigere Arbeitsdrücke verglichen mit einer unsymmetrischen Mikrowellenzuleitung. Die ersten experimentellen Versuche zur AlN-Reinigung haben begonnen. Die Ergebnisse werden im Rahmen des ZIM-Projekts zur AlN-Pulverreinigung mit den Projektpartnern Steremat Elektrowärme GmbH und IBF Electronic GmbH geteilt und diskutiert.

Zinc Oxide

Head: Dr. D. Schulz

Team: E. Thiede

Physical Characterization: Dr. K. Irmischer, A. Kwasniewski, M. Pietsch

Electron Microscopy: Dr. T. Schulz

Crystal Machining: M. Imming, V. Lange, T. Wurche

Chemical & Thermodynamic Analysis: Dr. D. Klimm, R. Bertram

Funding: DFG

Cooperations: Humboldt-Universität zu Berlin, Justus-Liebig-Universität Giessen, University of California Santa Barbara (US)

Overview

To date, growth from the vapor phase and hydrothermal growth are the most advanced technologies for growing zinc oxide (ZnO) bulk crystals. But their drawbacks such as low growth rates and incorporation of solvents into the crystal, triggers a search for alternative growth methods. Since crystal growth from the melt is regarded as the most efficient technique for the production of wafers used in semiconductor industries, a vertical Bridgman-based method (VB) has been developed for ZnO during recent years at IKZ. It was shown that a ZnO melt can be crystallized in an iridium crucible which is inductively heated. Because of the high vapor pressure it is necessary to use elevated pressures. The use of high pressures of up to 20 bar and an oxygen containing atmosphere was also found to mitigate partial ZnO decomposition at growth temperatures, which otherwise might lead to zinc concentrations eventually forming a eutectic with Iridium and finally degrade the crucible. A subsequent annealing step under oxygen atmosphere further improves the quality of the melt-grown single crystals. Part of the research of ZnO bulk growth is funded by the DFG-NSF project „Growth and investigation of bulk crystals and epilayers of β -Ga₂O₃, In₂O₃, SnO₂ and ZnO“ in collaboration with the Physics Department of the Humboldt-University Berlin and the Materials Department of the University of California Santa Barbara (US). Details of the growth and annealing methods as well as the properties of the grown material have been reported in the previous annual report and in a book chapter reviewing bulk growth of ZnO in general [1]. At the IKZ, preparation of ZnO crystals of up to 33 mm in diameter and 40 mm in length with defined properties is now standard.

A clear advantage of melt growth is the chance to easily introduce additional compounds, which may act as dopants or, if introduced in higher concentrations, form solid solutions with ZnO. This is especially advantageous for the realization of optoelectronic devices where quantum structures are formed predominantly by band-gap engineering, i.e. changes in composition of a ternary or quaternary alloy. While both ZnO–BeO and ZnO–MgO alloys lead to a widening of the band-gap, ZnO–CdO alloying results in a smaller band-gap material. These systems have been extensively studied in thin film growth where alloying is easily achieved by co-deposition techniques. However, the structural quality of such films strongly suffers from lack of lattice-matched substrates. Therefore, during the reporting period the team at IKZ focused on exploring bulk crystal growth of ZnO–MgO alloys from the melt.

Überblick

Gegenwärtig sind Züchtungsverfahren aus der Gasphase sowie vor allem das Hydrothermalverfahren die am weitesten entwickelten Methoden für die Herstellung von Zinkoxid-Kristallen. Trotzdem gibt es einige Nachteile wie z.B. die geringen Wachstumsgeschwindigkeiten oder auch der Einbau von Lösungsmittelkomponenten, die die Suche nach alternativen Verfahren als sinnvoll erscheinen lassen. Am IKZ wurde deshalb in den letzten Jahren ein Verfahren zur Züchtung von ZnO aus der Schmelze entwickelt, da diese Verfahren eine hohe Produktivität garantieren. Es konnte gezeigt werden, dass mittels einer Bridgman-Variante Zinkoxid in HF-beheizten Iridium-Tiegeln geschmolzen und kristallisiert werden kann. Aufgrund des hohen Dampfdrucks bei der Schmelztemperatur von ca. 1975 °C ist ein Überdruck notwendig. Drücke bis zu 20 bar sowie die Anwendung einer oxidierenden Atmosphäre reduzieren die Zersetzung des ZnO und somit die Gefahr der Bildung einer Zn-reichen Phase, die ein Eutektikum mit Iridium bildet und so zur Zerstörung des Tiegels führen würde.

Die ZnO-Forschung am IKZ wird teilweise im Rahmen des DGF-NSF-Projekts «Growth and investigation of bulk crystals and epilayers of β -Ga₂O₃, In₂O₃, SnO₂ and ZnO“ gefördert, das in Zusammenarbeit mit der Humboldt-Universität zu Berlin sowie der Universität von Kalifornien in Santa Barbara bearbeitet wird. Einzelheiten zum Züchtungsverfahren und den Eigenschaften der Kristalle finden sich in den vorangegangenen Jahresberichten und ein Überblick über die ZnO-Züchtung wurde in einem Buchbeitrag publiziert [1].

Standardmäßig können am IKZ ZnO-Einkristalle mit einem Durchmesser von 33 mm und einer Länge von bis zu 40 mm gezüchtet werden. Eine Verbesserung der Qualität der gezüchteten Einkristalle wird durch einen nachfolgenden Temperschnitt in oxidierender Atmosphäre erreicht.

Weitere Vorteile von Schmelzzüchtungsverfahren sind die einfache Dotierbarkeit und die Herstellung von Mischkristallen. Dadurch wird ein „band-gap engineering“ erreicht, was besonders in optoelektronischen Bauelementen, die auf Quantenstrukturen basieren, Anwendung findet. Eine Verbreiterung des „band-gap“ wird z.B. in den Systemen ZnO-BeO und ZnO-MgO erreicht, wohingegen Mischkristalle aus ZnO-CdO ein geringeres „band-gap“ besitzen. Diese Systeme können mittels Epitaxietechniken hergestellt werden, wobei die Qualität stark von der Wahl des Substrats abhängt, das oftmals nicht gitterangepasst ist. Deshalb wurde am IKZ das System ZnO-MgO untersucht, das den Schwerpunkt der Arbeiten in der aktuellen Berichtsperiode darstellte.

Results

According to the commonly accepted phase diagram, a maximum Mg content of about 4 at% [2] can be introduced into ZnO. The low solubility is caused by a difference in the crystal structures of cubic MgO and hexagonal ZnO. Still, single crystals of $Zn_{1-x}Mg_xO$ up to $x = 0.055$ could be obtained by the hydrothermal method at 650 °C and pressures of about 1000 bar [3]. According to the phase diagram a eutectic behavior is proposed with a Mg distribution coefficient smaller than unity in the Zn-rich region. However, the phase diagram was constructed based on analogy arguments between MgO-ZnO and Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 . Thus, the main task was to re-investigate the solubility limit and distribution coefficient for Mg in ZnO in order to prepare $Zn_{1-x}Mg_xO$ bulk crystals with homogeneous composition.

Based on the available data, bulk crystal growth was performed using three different starting compositions for $Zn_{1-x}Mg_xO$, $x=0.01, 0.02$ and 0.03 . Preparation of the starting material, growth process and post-growth annealing were performed in exactly the same manner as for standard pure ZnO crystal growth. In accordance to the proposed phase diagram, no melting in the Zn-rich region of the MgO-ZnO system was detected up to 1750°C during the experiments. Moreover, differences in the melting temperature were within the measurement error and no major differences could be observed during/after crystal growth including the overall mass loss. Fig. 1 shows one of these crystals with $x=0.02$.

The Mg content was investigated by optical emission spectroscopy (ICP-OES) at 2–3 axial positions of each grown crystal; note that ICP-OES is a destructive method and the samples are dissolved in hydrochloric acid. In order to receive information about the transient magnesium content, the Mg-related shift of the band edge related photoluminescence peak at low temperatures was evaluated additionally. We found that the Mg concentration decreases with increasing crystal length regardless of the Mg starting content in the melt. Thus, the distribution coefficient is larger than unity which contradicts the above mentioned phase diagram. For the concentration range $x \leq 0.04$, a distribution coefficient of Mg in $Zn_{1-x}Mg_xO$ of $k_{eff} \approx 1.32 \dots 1.4$

Ergebnisse

Mischkristalle zwischen ZnO und MgO sind gemäß dem bekannten Phasendiagramm mit bis zu 4 at% MgO thermodynamisch stabil [2]. Diese geringe Löslichkeit lässt sich auch durch die unterschiedlichen Kristallstrukturen erklären; ZnO kristallisiert hexagonal und MgO kubisch. Für Volumenkristalle gibt es lediglich eine Veröffentlichung, in der die Präparation von $Zn_{1-x}Mg_xO$ -Kristallen bis zu $x=0.055$ mittels des Hydrothermalverfahrens bei 650 °C und ca. 1000 bar beschrieben wird [3]. Weiterhin zeigt das Phasendiagramm auf der Zn-reichen Seite ein Eutektikum sowie einen Verteilungskoeffizienten kleiner als 1. Dieses Verhalten wurde aufgrund von Analogieschlüssen zwischen MgO-ZnO und Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 angenommen, da bis zu 1750 °C keine Schmelze realisiert werden konnte.

Für die $Zn_{1-x}Mg_xO$ -Züchtungsversuche wurden Konzentrationen ausgewählt, die unterhalb der Löslichkeitsgrenze liegen sollten, mit $x= 0,01, 0,02$ und $0,03$. Die Durchführung der Versuche, einschließlich der Präparation des Ausgangsmaterials, erfolgte in der gleichen Weise wie für reines ZnO. Weder die Schmelztemperatur noch der Masseverlust wiesen Unterschiede auf. In Abb. 1 ist ein Einkristall mit $x = 0,02$ abgebildet.

Mittels ICP-OES (inductively charged plasma – optical emission spectroscopy) wurde der Mg-Gehalt an jeweils 2 bzw. 3 Kristallpositionen bestimmt, wobei die Proben in HCl aufgelöst wurden. Um weiterhin Informationen über den Verlauf der Mg-Konzentration zwischen diesen axialen Positionen zu erhalten, wurde die Verschiebung des bandkantenbezogenen Peaks mittels Photolumineszenz bei tiefen Temperaturen gemessen. Es zeigte sich, dass der Mg-Gehalt aller Kristalle mit zunehmender Länge kontinuierlich abnimmt. Folglich muss der Verteilungskoeffizient größer als 1 sein, was dem bisherigen Phasendiagramm widerspricht. Für den Konzentrationsbereich $x \leq 0,04$ wurde ein Verteilungskoeffizient von $k_{eff} \approx 1,32 \dots 1,4$ für Mg in $Zn_{1-x}Mg_xO$ errechnet. Außerdem lassen sich die Ergebnisse eher durch ein Peritektikum als ein eutektisches Verhalten beschreiben. Die peritektische Temperatur beträgt ca. 2020 °C und liegt somit nur wenig oberhalb der Schmelztemperatur von ZnO. Es wurde ein modifiziertes Phasendiagramm vorgeschlagen.

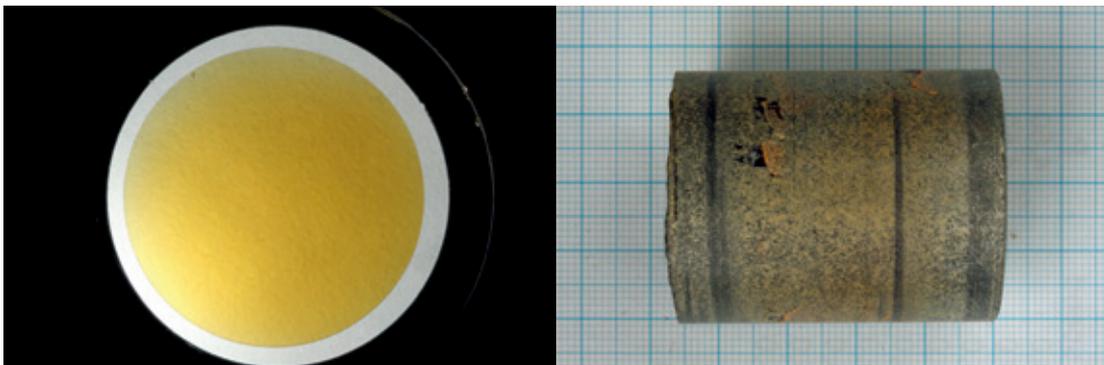


Figure 1: $Zn_{0.98}Mg_{0.02}O$ crystal; left: wafer in transmitted light; right: as-grown crystal side view (growth direction to the right).

Abb. 1: $Zn_{0.98}Mg_{0.02}O$ Einkristall; links: Kristallscheibe im Durchlicht; rechts: as-grown Kristall von der Seite (Wachstumsrichtung nach rechts).

was determined. This solidification behavior can no longer be described by a phase diagram of eutectic type as proposed earlier, but rather by a peritectic phase transition. The peritectic temperature was estimated to be around 2020 °C, which considerably exceeds the proposed eutectic temperature and is even larger than the melting temperature of pure ZnO. Based in these data, a new phase diagram was suggested.

As stated above, the growth of $Zn_{1-x}Mg_xO$ crystals offers the chance to provide lattice-matched substrates for epitaxial purposes. The team has filed a DFG project proposal to investigate epitaxy on doped and undoped $Zn_{1-x}Mg_xO$ substrates in collaboration with the Justus-Liebig-University of Giessen. Based on the experience with the undoped material, it should be possible to vary the electron concentration from $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ to high 10^{19} cm^{-3} by intentional Al or Ga doping. Future research also aims at exploring the incorporation (doping efficiency, segregation) of these dopant atoms.

Due to the nearly completed successful development of ZnO bulk growth technology the department has decided to merge the group with the Oxide/Fluoride group in 2012, where the activities will be continued.

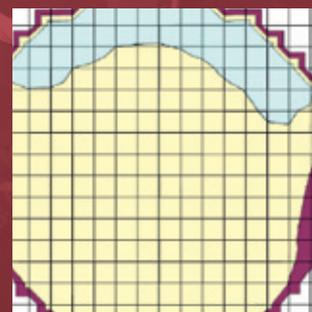
References:

- [1] D. Klimm, D. Schulz, S. Ganschow, *Growth of Bulk ZnO*, in: *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, P. Bhattacharya, R. Fornari, H. Kamimura (eds.), Elsevier Science, Amsterdam (2011), 302-338
- [2] E.R. Segnit, A.E. Holland, *The system MgO-ZnO-SiO₂*, *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 409 (1965)
- [3] B. Wang, M.J. Callahan, L.O. Bouthillette, *Hydrothermal growth and photoluminescence of $Zn_{1-x}Mg_xO$ alloy crystals*, *Cryst. Growth Des.* **6**, 1256 (2006)

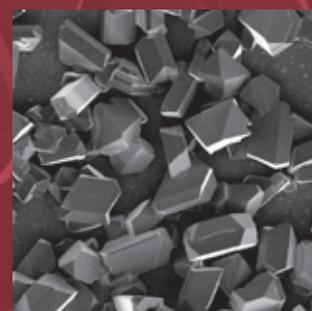
Wie bereits erwähnt, eröffnen solche Mischkristalle die Möglichkeit der Epitaxie auf gitterangepassten Substraten. Zusammen mit der Justus-Liebig-Universität Giessen wurde ein Projektantrag bei der DFG eingereicht, um das Potential solcher Mischkristalle zu erforschen. Die bisher erzielten Ergebnissen sollen auch dazu dienen, gezielt n-Typ dotierte Kristalle im Konzentrationsbereich von $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bis zu einige 10^{19} cm^{-3} herzustellen. Gleichzeitig soll das Verhalten der Dotierelemente hinsichtlich Segregation und elektrischer Eigenschaften untersucht werden.

Die erzielten Erfolge in Hinsicht auf die vollständige Entwicklung der Züchtungstechnologie von ZnO führten in 2012 zur Eingliederung der Aktivitäten in die Themengruppe Oxide/Fluoride, in der die Aufgaben weitergeführt werden.

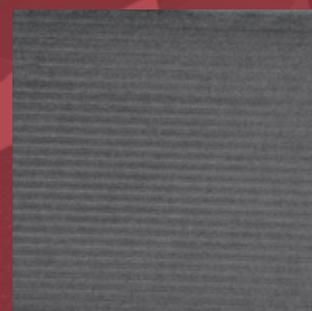
Silicon Carbide Epitaxy



Si/Ge Nanocrystals



Oxide Layers



Layers & Nanostructures

Acting head of department: Prof. Dr. Roberto Fornari

The department "Layers and Nanostructures" is involved in:

- fundamental investigations of nucleation and seed growth mechanisms
- development of deposition technology
- growth and characterization of layers and nanostructures for sensorics, microelectronics, photovoltaics, memories and thermoelectric applications

This department focuses mainly on the tailoring and specification of crystalline substances by controlled variation of size, shape, chemical composition and strain.

The department comprises three theme groups, which performed the following research activities in 2011:

Epitaxy of 4H- and 3C- silicon carbide

- 4H-SiC-based p/n-junctions for UV detectors
- Si/SiC multilayer systems for thermoelectric devices
- High quality 3C-SiC layers on Si as templates for graphen preparation

Deposition of lead-free functional oxide layers

- Ferroelectric Na-Bi-Ti-O layers
- NaNbO_3 ferroelectric layers
- SrRuO_3 conductive layers
- Deposition on lattice mismatch substrates and investigation of strain induced effects

Si and Ge nanowires; deposition of silicon on glass

- VLS growth of Si nanowires on $\langle 111 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ Si substrates
- VLS growth of Ge nanowires on $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ Ge substrates
- In plane Ge anowires by passivation of the substrate surface
- Preparation of polycrystalline seed layers of silicon on glass by amorphous-liquid-crystalline conversion (ALC mechanism)
- Epitaxial growth of seed layers by temperature difference method TDM with layer thickness up to 60 nm

The department is well equipped with various modern growth methods:

Molecular Beam Epitaxy, Hot-wall Chemical Vapour Deposition, Liquid-delivery MOCVD, Physical Vapour Deposition, Pulsed Laser Deposition, Liquid Phase Epitaxy, home-made Temperature Difference Method. In 2012, a new MOCVD will be installed for the deposition of semiconducting wide bandgap oxides.

In der Abteilung „Schichten und Nanostrukturen“ werden folgende Themen bearbeitet:

- Grundlegende Untersuchung der Keimbildung und Wachstumsmechanismen
- Weiterentwicklung von Abscheidungstechnologien
- Herstellung und Charakterisierung von Schichten und Nanostrukturen für Sensorik, Mikroelektronik, Photovoltaik, Speicher und Thermoelektrische Anwendungen

Eine Hauptaufgabe dieser Abteilung besteht darin, die physikalischen Eigenschaften verschiedener kristallinen Substanzen durch maßgeschneiderte Größe, Form, chemische Zusammensetzung und Spannungszustand zu ändern bzw. zu bestimmen.

Die Abteilung setzt sich aus drei Themengruppen zusammen, die im Jahr 2011 folgende Forschungsaktivitäten durchgeführt haben:

4H- und 3C-Siliciumcarbid-Epitaxie

- 4H-SiC-basierte p/n Übergänge für UV Detektoren
- Si/SiC Multischichtsysteme für thermoelektrische Bauelemente
- Hochqualitative 3C-SiC Schichten auf Si als Template für die Herstellung von Graphen

Abscheidung von bleifreien funktionellen Oxidschichten

- Na-Bi-Ti-O ferroelektrische Schichten
- NaNbO_3 ferroelektrische Schichten
- SrRuO_3 leitfähige Schichten
- Abscheidung auf fehlangepassten Substraten und Untersuchung der Spannungseffekte

Si und Ge-Nanodrähte; Abscheidung von polykristallinem Silicium auf Glas

- VLS-Wachstum von Si Nanodrähten auf $\langle 111 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$ Si-Substraten
- VLS-Wachstum von Ge Nanodrähten auf $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ Ge-Substraten
- In-plane Ge-Nanodrähte durch Passivierung der Substratoberfläche
- Herstellung von polykristallinen Saatschichten durch Amorph-Liquid-Kristallin-Umwandlung (ALC)
- Aufwachsen der Saatschichten mittels Temperature Difference Method (TDM) mit Schichtdicken bis zu 60 nm

Die Abteilung verfügt über moderne Abscheidungsmethoden: Molecular Beam Epitaxy, Hot-wall Chemical Vapour Deposition, Liquid-delivery MOCVD, Physical Vapour Deposition, Pulsed Laser Deposition, Liquid Phase Epitaxy, home-made Temperature Difference Method. Eine neue MOCVD Anlage für die Abscheidung von halbleitenden wide-bandgap Oxiden wird 2012 installiert.

Silicon Carbide Epitaxy

Head: Dr. G. Wagner

Team: S. Marksches, Dr. J. Schwarzkopf

Crystal Machining: V. Lange

Physical Characterization: Dr. K. Imscher, Dr. M. Schmidbauer

Funding: BMWi (ZIM), Industry

Cooperations: Aixtron SE, Herzogenrath; BASF SE, Ludwigshafen; Ferdinand-Braun-Institut, Leibniz-Institut für Höchstfrequenztechnik, Berlin; sglux SolGel Technologies GmbH, Berlin

Overview

In this reporting period, the co-operation with the company sglux SolGel technology GmbH and the Ferdinand-Braun-Institute, Leibniz-Institut fuer Hoechstfrequenztechnik (FBH) for the development of 4H-SiC p-n structures for UV-detectors has been profitably continued. The first joint project, which had been completed in 2010 (see report 2009/2010), enabled the company sglux to offer high quality silicon carbide-based UV detectors to the international market.

The joint work of IKZ, FBH and sglux GmbH closed the gap left by the company Cree Inc., which abandoned the production of SiC detector chips in 2007. During the report period the CVD-process for the deposition of p/n-SiC structures was upgraded to SiC wafers of 3 inch diameter. This has been done in the frame of a subsequent ZIM project, funded by BMWi and including the same cooperation partners. The ZIM programme offers financial support to research and development activities of small and medium enterprises. This second project has been successfully completed in 2011. The results generated by the project allowed sglux to strengthen its position in the international market. A very positive consequence is that the company moved to the campus Adlershof, acquired new facilities and created new jobs. This is a very good example of effective technology transfer.

As a second activity of the SiC team, layers of cubic SiC with specified properties have been deposited on silicon substrates in the frame of cooperation with the company Aixtron SE.

Results

The CVD equipment and process parameters, which had previously been optimized for the deposition of SiC layers on substrates with a diameter up to 2 inches, were successfully adapted to the epitaxy on 3 inch substrates. The dop-

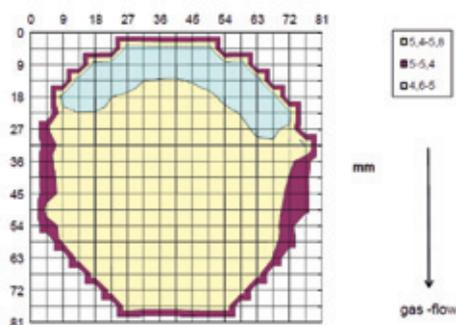


Fig. 1 SiC layer thickness distribution

Abb. 1 Schichtdickenverteilung in einem SiC-Wafer

Übersicht

Im Berichtszeitraum wurde die Kooperation mit der sglux SolGeltechnology GmbH und dem Ferdinand-Braun-Institut, Leibniz-Institut für Höchstfrequenztechnik (FBH) zur Entwicklung von 4H-SiC p-n-Strukturen für UV-Photodioden erfolgreich fortgeführt. Das erste gemeinsame Projekt, welches im Jahre 2010 abgeschlossen wurde (siehe Report 2009/2010), ermöglichte es der Firma sglux hocheffiziente SiC-basierte UV-Detektoren auf dem internationalen Markt anzubieten. Die gemeinsame Entwicklung des IKZ, FBH und der sglux GmbH schloss die Lücke bei der Versorgung des internationalen Marktes mit UV-Dioden, die entstanden war, nachdem die Firma CREE Inc. (USA) als bisheriger Hersteller dieser Bauelemente die Produktion in 2007 eingestellt hatte.

Im 2010 durchgeführten gemeinsamen Projekt wurde der entwickelte CVD-Epitaxieprozess zur Abscheidung von p/n-SiC Strukturen auf 2 Zoll SiC-Wafer mit 8°off-Orientierung auf 3 Zoll SiC-Wafer mit 4°off-Orientierung übertragen und angepasst. Diese Arbeit wurde im Rahmen eines nachfolgenden ZIM-Projektes realisiert, finanziert durch das BMWi unter Beteiligung der gleichen Partner. Das ZIM-Programm dient der finanziellen Unterstützung von Forschungs- und Entwicklungsprojekten kleinerer und mittlerer Unternehmen (KMU). Dieses zweite Projekt wurde in 2012 sehr erfolgreich abgeschlossen. Die erreichten Ergebnisse ermöglichten es der sglux GmbH ihre Position auf dem internationalen Markt auszubauen. Besonders positiv ist hervorzuheben, dass im Zusammenhang mit diesen Kooperationen die sglux GmbH ihren Firmensitz auf den Campus Adlershof verlegt und ein neues Firmengelände sowie neue Arbeitsplätze eingerichtet hat. Dies ist ein hervorragendes Beispiel für einen erfolgreichen und effektiven Technologietransfer.

Ein weiterer Fokus der SiC-Schichtaktivitäten war auf die Abscheidung von kubischen SiC (3C-SiC)-Schichten mit spezifischen strukturellen und elektrischen Eigenschaften gerichtet. Diese Forschungen wurden im Rahmen einer Kooperation mit der Firma AIXTRON durchgeführt.

Ergebnisse

Die Hot-Wall-CVD-Anlage und die experimentellen Parameter zur Abscheidung von SiC-Schichten, welche für eine Wafergröße bis 2 Zoll entwickelt waren, wurden für Züchtungsprozesse auf 3 Zoll SiC Wafer angepasst und optimiert. Dies beinhaltete die intensive Untersuchung der Schichtdickenhomogenitäten und der Verteilung der Dotierungskonzentration in den Schichten.

Die Komplexität der Übertragung der Abscheidetechnologie auf 3 Zoll SiC Wafer ergibt sich aus zwei Aspekten:

ing homogeneity and layer thickness distribution were also studied in detail.

The upgrade complexity derived by two factors: i) the larger diameter and ii) the smaller off-orientation of the 3-inch 4H-SiC wafers. Indeed the larger substrates had a misorientation of 4 degrees compared to the 8 degrees of 2-inch wafers. The lower off-orientation in (11-20) direction leads to terraces with larger dimensions on the wafer surfaces. Which in turn enhances the probability of nucleation of 3C-SiC islands instead of a pure 4H-SiC polytype layer. The occurrence of various SiC polytypes in an epitaxial layer is undesirable because they exhibit different structural and electrical properties. From literature and from our own experimental results, it is known that the ratio of carbon to silicon in the gas phase during the film deposition is an important parameter for the stability of the 4H-SiC polytype. The C/Si ratio is also an important parameter for the incorporation efficiency of nitrogen and aluminium, which are incorporated as donor and acceptor in the layers, respectively. The net-doping concentration in the SiC layers depends on the deposition temperature, which also has a great influence on viscosity and velocity of the gases in the reaction chamber and thus affects the layer thickness distribution and doping homogeneity. Consequently, it was necessary to determine a complete new set of parameters for the deposition on 3-inch wafers. This included deposition temperature, carbon to silicon ratio, nitrogen- and aluminium partial pressure and carrier gas velocity. With an optimized new set of parameters we have been able to deposit 4H-SiC layers on 3-inch wafers with a standard deviation of about 4% for the layer thickness and about 40% for the net doping concentration.

Figure 1 shows the layer thickness distribution of a SiC layer with a thickness of 5.7 μm and a standard deviation of 3.5%. The relationship between the nitrogen partial pressure in the gas atmosphere and the net donor concentration in the SiC layers is shown in Figure 2.

The n/p-SiC layer structures were processed to get UV-detectors at the Ferdinand Braun Institute, Leibniz-Institut fuer Hoehstfrequenztechnik (FBH) and were subsequently assembled and tested by sglux SolGel GmbH. The obtained parameters of the UV detectors on 3-inch SiC wafers are comparable to those on 2-inch SiC wafers. Thus, the project was successfully completed and sglux SolGel Technologies GmbH was able to offer UV-photodiodes with excellent performance, hence consolidating its market position.

An additional service activity of the SiC-team consisted in applying the heteroepitaxy of 3C-SiC layers on Si substrates. This activity was originally carried out some years ago together with the Griffith University (Australia), and now continued in the frame of a partnership with Aixtron AG. 3C-SiC layers with a thickness of 5 μm and 10 μm were deposited on 2-inch Si (001) wafers, with on- and 4° off-orientation. The layers were characterized with respect to the average surface roughness, layer thickness and the induced thermal strain. Twenty 3C-SiC layers on silicon wafers with the required specification were delivered to the company, in that fulfilling the service mission of IKZ.

1. Der größere Durchmesser der Wafer und die dadurch erforderliche Anpassung der Temperaturverteilung in der Züchtungsanlage zur Erzielung einer homogenen Schichtdickenverteilung.

2. Die geringere off-Orientierung von 3 Zoll Wafern im Vergleich zu der off-Orientierung von 2 Zoll SiC Wafern. Die größeren SiC Wafer haben eine gewünschte Fehlorientierung von 4° in Vergleich zu 8° Fehlorientierung bei den 2 Zoll Wafern. Die geringere off-Orientierung in (11-20) Richtung hat Stufen mit einer größeren Terrassenlänge auf der Waferoberfläche zur Folge. Dadurch besteht die Wahrscheinlichkeit, dass sich bei der Abscheidung des 4H-SiC-Polytyps auch Inseln des 6H- und 3C-Polytyps bilden. Das Auftreten unterschiedlicher SiC-Polytype in einer Epitaxialschicht ist äußerst unerwünscht, da diese unterschiedliche strukturelle und elektrische Eigenschaften aufweisen. Aus der Literatur und aus eigenen experimentellen Ergebnissen ist bekannt, dass das Kohlenstoff zu Silicium-Verhältnis in der Gasphase bei der Schichtabscheidung ein wichtiger Parameter für die Stabilität des 4H-SiC Polytyps ist. Das C/Si Verhältnis hat auch einen wesentlichen Einfluss auf die Einbaueffizienz von Stickstoff und Aluminium, welche als Donator bzw. Akzeptor in die SiC-Schichten eingebaut werden.

Die Netto-Dotierstoffkonzentration in den 4H-SiC-Schichten wird auch durch die Abscheidetemperatur bestimmt, welche aber auch einen großen Einfluss auf die Viskosität und die Geschwindigkeit der Gase in der Depositionskammer hat. Die Einstellung und Optimierung dieser Abscheidetemperaturen hat einen großen Einfluss auf die Schichtdickenhomogenität und die Verteilung der Dotierstoffkonzentration in den Schichten. Aus all diesen Gründen war es notwendig einen komplett neuen Satz von Parametern für die Abscheidung von 4H-SiC-Schichten auf 3 Zoll Wafern zu ermitteln.

Dies betrifft die Abscheidetemperatur, das C/Si-Verhältnis in der Gasphase, den Stickstoff- und Aluminiumpartialdruck und die Trägergasgeschwindigkeit. Mit dem neuen, optimierten Satz von Abscheidetemperaturen ist es möglich, 4H-SiC-Schichten auf 3 Zoll SiC-Wafern mit einer Standardabweichung von 4% in der Schichtdicke und ca. 40% in der Netto-Dotierkonzentration abzuscheiden.

Abbildung 1 zeigt die Schichtdickenverteilung einer ca. 5,7 μm dicken SiC-Schicht mit einer Standardabweichung von 3,5%. Die Abhängigkeit der Netto-Donatorkonzentration, N_D-N_A , in den Schichten vom Stickstoffpartialdruck in der Gasphase ist in Abbildung 2 dargestellt.

Die n/p-SiC-Strukturen wurden im Ferdinand-Braun-Institut, Leibniz-Institut für Höchstfrequenztechnik (FBH) zu UV-Diodenchips prozessiert und weitergehend bei der sglux GmbH zu UV-Photodioden aufgebaut und getestet. Die erzielten Bauelementparameter der UV-Photodioden auf 3 Zoll SiC-Wafern sind vergleichbar mit denen auf 2 Zoll SiC-Wafern. Das Projekt wurde erfolgreich abgeschlossen und die sglux SolGel Technologies GmbH ist in der Lage, UV-Photodioden mit einer herausragenden Spezifikation anzubieten und damit ihre internationale Marktposition zu festigen.

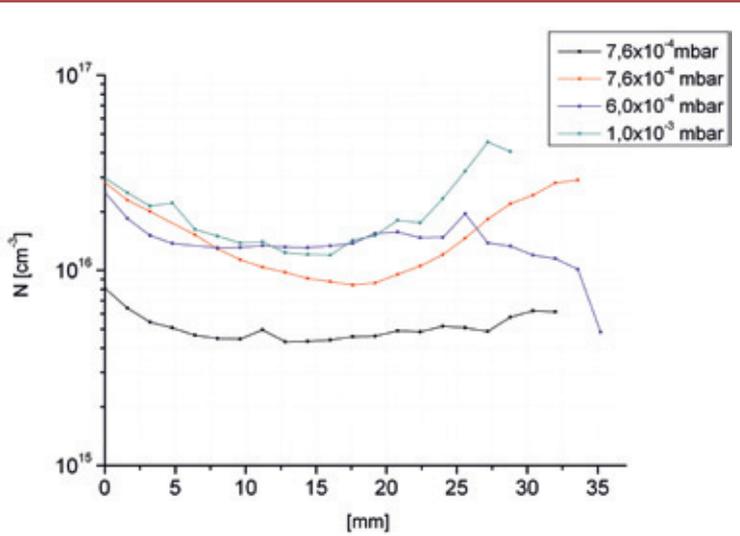


Fig. 2 Net donor concentration $N_D - N_A$ in the SiC layers depending on the nitrogen partial pressure in the gas atmosphere

Abb. 2 Netto-Donatorkonzentration $N_D - N_A$ in den SiC-Schichten in Abhängigkeit vom Stickstoffpartialdruck der Gasatmosphäre

Eine weitere wissenschaftliche Serviceaktivität des SiC-Teams bestand in der Verwertung von Ergebnissen zur Heteroepitaxie von kubischem SiC (3C-SiC) auf Silicium-Substraten. Diese Forschungsleistungen wurden vor einigen Jahren in Kooperation mit der Griffith-University (Australien) durchgeführt. Jetzt erfolgte eine Weiterführung im Rahmen einer Partnerschaft mit der AIXTRON SE.

3C-SiC-Schichten mit Schichtdicken von 5 μm und 10 μm wurden auf 2 Zoll Si(001) Wafern, on- und 4° off orientiert, abgeschieden. Die Schichten wurden in Bezug auf die Oberflächenrauigkeit, Schichtdickenverteilung und den induzierten Stress charakterisiert. Zwanzig 3C-SiC-Schichten auf 2 Zoll Si-Wafern wurden vertragsgemäß mit der geforderten Spezifikation an die AIXTRON AG geliefert.

Si/Ge Nanocrystals

Head: Dr. T. Boeck

Team: R. Bansen, Dr. R. Heimbürger, G. Schadow, J. Schmidtbauer, H.-P. Schramm, Dr. T. Teubner

Numerical Modelling: Dr. K. Böttcher

Physical Characterization: Dr. M. Schmidtbauer

Electron Microscopy: Dr. M. Albrecht

Cooperations: Dr. Eberl MBE-Komponenten GmbH, Weil der Stadt; Leibniz-Institut für innovative Mikroelektronik (IHP), Frankfurt (Oder); Lund University, SE; Humboldt-Universität zu Berlin; Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften (ISAS), Berlin; Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie (MBI), Berlin; Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (HZB); Dublin City University, School of Physical Sciences, IE, Roth & Rau AG, Hohenstein-Ernstthal; SCHOTT JENAer GLAS GmbH

Overview

The team Si/Ge Nanocrystals is engaged in two main research areas: i) deposition of Si on glass and ii) growth of Si and Ge nanowires. Concerning the first topic, we proposed and developed the amorphous-liquid-crystalline (ALC) method for the metal-assisted deposition of polycrystalline silicon layers on glass at low temperatures (Fig. 1) for which a patent application was filed in December 2010. Crystallization is triggered by small indium droplets which dissolve the underlying amorphous silicon and, while laterally moving on the surface, leave a crystalline track behind them. This enables fast growth of crystalline silicon grains with lateral dimensions of about 1 μm .

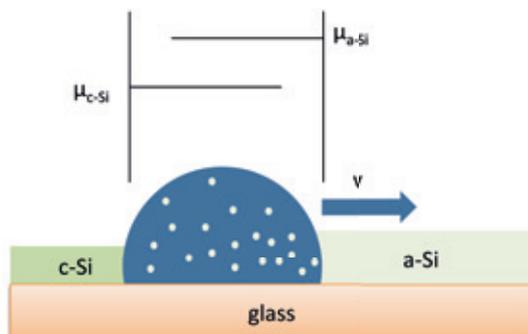


Fig. 1: Schematic cross section of ALC mechanism: μ_{a-Si} - chemical potential of a-Si, μ_{c-Si} - chemical potential of c-Si, v - growth velocity.

Abb. 1: Schematische Darstellung des ALC-Mechanismus. μ_{a-Si} - chemisches Potential von a-Si, μ_{c-Si} - chemisches Potential von c-Si, v - Wachstumsgeschwindigkeit.

Latest activity was targeted to better understanding of the thermodynamics of the ALC-process and of the impact of experimental conditions on process dynamics. Furthermore, research was focused on the use of these films as seeding layers for epitaxial outgrowth using steady-state solution growth (SSG). The origin of morphological features like the so-called hoppers found in the outgrown material was studied by considering the kinetic mechanisms under the unique experimental conditions of our SSG-apparatus at low temperature.

The future work on this topic at IKZ is assured by a 3-years project funded by DFG. A recently established cooperation agreement with the Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) enables joint work to integrate our process into the fabrication of thin film solar cells on a laboratory scale.

Übersicht

Die Themengruppe Si/Ge-Nanokristalle befasst sich mit zwei Forschungsthemen: i) der Abscheidung von Silicium auf Glas und ii) dem Wachstum vom Silicium- und Germanium-Nanodrähten.

Für das erste Thema wurde das sogenannte Amorphous-Liquid-Crystalline (ALC) Verfahren vorgeschlagen und entwickelt. Das Verfahren, für welches im Dezember 2010 ein Patentantrag gestellt wurde, beinhaltet die metallinduzierte Kristallisation von Siliciumschichten auf Glas bei niedrigen Temperaturen (Abb. 1). Eine anfangs amorphe Schicht wird dabei zunächst von flüssigen Tröpfchen eines metallischen Lösungsmittels angelöst. Der daraus resultierende Kristallisationsprozess ist von einer lateralen Bewegung der Tröpfchen begleitet, welche Spuren kristallinen Materials hinterlässt. Dies ermöglicht eine schnelle Phasenumwandlung, bei der einzelne Kristallite mit einer lateralen Ausdehnung von bis zu 1 μm entstehen. Die Aktivitäten im Jahresberichtszeitraum zielten auf ein besseres Verständnis der thermodynamischen Prozesse während der ALC-Umwandlung sowie auf die Untersuchung des Einflusses verschiedener Wachstumsparameter auf die Dynamik des Prozesses. Darüber hinaus ist die Anwendbarkeit der so erzeugten Schichten für das weitere epitaktische Auswachsen mit Hilfe der Temperatur-Differenz-Methode (TDM) untersucht worden. Die Ursache von dabei auftretenden morphologischen Besonderheiten, wie die Bildung von Vertiefungen in der Mitte der Facetten, wurde durch Berechnungen zur Wachstumskinetik unter Berücksichtigung der niedrigen Wachstumstemperaturen betrachtet.

Die weitere Arbeit zum Thema Silicium auf Glas wird durch ein von der DFG für 3 Jahre gefördertes Projekt ermöglicht. Ein kürzlich unterzeichneter Kooperationsvertrag mit dem Helmholtz-Zentrum Berlin ermöglicht eine enge Zusammenarbeit mit der langfristigen Zielsetzung, die vorgestellten Wachstumsprozesse bei der Herstellung von Solarzellenteststrukturen zu nutzen.

Die Arbeiten zum zweiten Themengebiet umfassten vor allem das Wachstum von Germanium Nanostrukturen. Wegen der im Vergleich zu Silicium höheren intrinsischen Ladungsträgerkonzentration sowie der höheren Beweglichkeit von Elektronen und Löchern, erweckt Germanium immer mehr Interesse für das Anwendungsfeld der Nanoelektronik, speziell der CMOS-Technologie. Germanium Nanodrähten könnte daher eine Schlüsselrolle für hochleistungsfähige elektronische Bauelemente, effiziente Solarzellen und für thermoelektrische Energiewandler zukommen, was die Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet motiviert.

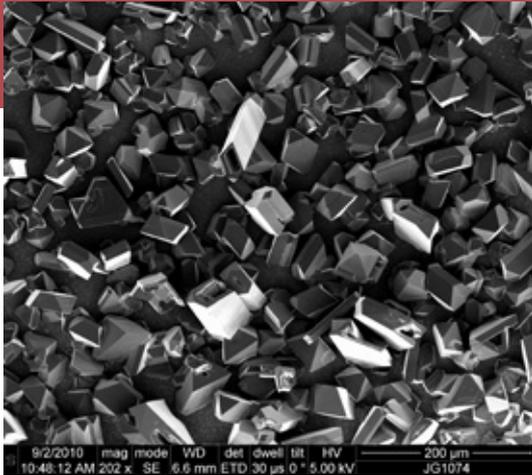


Fig. 2: A typical result of Si crystallites on glass epitaxially outgrown from an ALC seeding layer by solution growth from indium solvent.

Abb. 2: Typisches Bild von Si-Kristalliten auf Glas, die epitaktisch durch Lösungszüchtung aus einer Indiumlösung auf einer ALC Saatschicht aufgewachsen wurden.

Concerning the second topic, most attention was devoted to growth of Ge nanowires. Germanium as a CMOS compatible material gains more and more interest in the field of nanoelectronics due to its higher intrinsic charge carrier concentration and higher hole and electron mobility compared to silicon. Thus, germanium nanowires could be a key component for high performance electronic devices, as well as for high efficiency solar cells and thermoelectric materials. This is the principal motivation for our work.

Germanium nanowires, grown homoepitaxially from gold droplets on germanium substrates, serve for methodological studies on growth characteristics. The experiments were carried out with MBE, providing excellent vacuum conditions (basic pressure of 10^{-10} mbar) and precise control of experimental parameters such as substrate temperature and deposition rate. The growth results were characterized by means of SEM, AFM and TEM investigations, among other methods.

Several young scientists have been involved in the team, in particular one PhD student from the Brandenburg University of Technology (BTU) Cottbus, one master student from Humboldt University Berlin, two trainees, from the Engineering School Lille in France (ISEN) and from the Humboldt University, and one student from the OSZ Lise Meitner School of Science Berlin. One doctoral thesis and one master thesis have been successfully completed.

Results

Silicon on glass

Using the model of quasi-regular solutions, the maximum solubility of amorphous silicon and the equilibrium concentration of crystalline silicon in indium at temperatures relevant for the ALC-process has been estimated. It was shown that capillary effects which arise due to the small size of the solvent droplets slightly modify the results if taken into account. Within this approach, the higher chemical potential of amorphous silicon leads to a higher solubility compared to the crystalline phase. Therefore, indium droplets, which dissolve amorphous silicon get supersaturated with respect to crystalline silicon and promote the ALC-transition. Further-

Homoepitaktisch aus Goldtröpfchen auf Ge-Substraten gewachsene Ge-Nanodrähte sind Modellstrukturen für eingehende Untersuchungen der grundlegenden Wachstums- und Transportprozesse. Als Züchtungsmethode wird die Molekularstrahlepitaxie (MBE) angewendet. Das Verfahren ermöglicht eine exzellente Reinheit der Züchtungsatmosphäre (Basisdruck von 10^{-10} mbar) sowie eine gute Kontrolle der Versuchsparameter, wie Substrattemperatur und Abscheiderate. Die Züchtungsergebnisse wurden unter anderem durch Rasterelektronenmikroskopie (REM), Atomkraftmikroskopie (AFM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) kontrolliert.

Mehrere Nachwuchswissenschaftler konnten für die Arbeiten in der Themengruppe gewonnen werden: ein Doktorand von der BTU Cottbus, ein Masterstudent von der HU Berlin und zwei Praktikanten von der Engineering School Lille in Frankreich und der HU Berlin sowie eine Schülerin des OSZ Lise Meitner, Berlin. Außerdem sind eine Doktorarbeit und eine Masterarbeit erfolgreich abgeschlossen worden.

Ergebnisse

Silicium auf Glas

Die maximal mögliche Löslichkeit von amorphem Silicium und die Gleichgewichtskonzentration im Kontakt mit der kristallinen Modifikation wurden mit Hilfe des Modells der quasi-regulären Lösung für das Lösungsmittel Indium berechnet. Es konnte gezeigt werden, dass Kapillareffekte, die durch die kleinen Dimensionen der Lösungsmitteltröpfchen zu berücksichtigen sind, keinen signifikanten Einfluss auf die berechneten Konzentrationen haben. Die Berechnungen zeigten, dass aufgrund des höheren chemischen Potentials der amorphen Modifikation die Löslichkeit im Vergleich zu kristallinem Silicium erhöht ist. Daher sind Indiumtröpfchen, die in Kontakt mit amorphem Silicium stehen, notwendigerweise gegenüber der kristallinen Modifikation übersättigt, was die beobachtete ALC-Umwandlung verursacht. Da die Löslichkeit mit der Temperatur steigt, wird bei höherer Temperatur ein schnelleres Wachstum ermöglicht. Dies konnte auch experimentell bestätigt werden.

Die Anwendbarkeit des gut reproduzierbaren ALC-Prozesses für die Herstellung größerer Körner im Bereich einiger $10\ \mu\text{m}$ mit Hilfe der stationären Lösungszüchtung (TDM) konnte nachgewiesen werden. Ein Beispiel ist in Abb. 2 gezeigt. Man findet, dass die Größe und insbesondere der Bedeckungsgrad der ausgewachsenen Kristallite stark von der Präparation der ALC-Saatschicht abhängen. So kann der Bedeckungsgrad durch vorherige Abscheidung einer zusätzlichen etwa $400\ \text{nm}$ dicken Siliciumschicht bei etwa 450°C stark erhöht werden. Siliciumoxid, welches sich auf der Saatschicht während des Transports der Probe zur Züchtungskammer im Hochvakuum bildet, kann als Hauptursache für die Limitierung der Kristallitflächendichte angesehen werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Abscheidung einer sehr dünnen Germaniumschicht, welche ein im Vergleich zu Silicium instabileres Oxid bildet, hilft, den Bedeckungsgrad mit ausgewachsenen Si-Kristalliten weiter zu erhöhen. Zusätzlich wurde der Einfluss verschiedener

more, the solubility increases with rising temperature, enabling faster growth at higher temperatures. This has been confirmed by the experiments.

The reproducible preparation of microcrystalline layers by ALC as seed for the deposition of a thick layer by using our steady-state growth from indium solution at low temperature has been confirmed. Figure 2 shows one result. It has been found that the dimensions and density of regrown crystallites are significantly influenced by the handling of the seeding layer prior to the SSG step. The density can be clearly enhanced by depositing a 400 nm thick additional silicon layer at about 450°C shortly before executing the SSG-step. Silicon oxide, which forms on top of the seeding layer during handling into the solution growth apparatus, can be assumed to be a key factor which limits crystallite density. It has been confirmed that application of a protective ultrathin germanium layer, forming a more volatile oxide than silicon, leads to a higher ratio seed crystals to regrown crystals. In addition, the influence of additional wet-chemical treatment has been examined. The results by photoluminescence and Raman spectroscopy show that the quality of material deposited by SSG is very promising.

The formation of morphological features such as cavities in the center of crystallite facets has been theoretically explained. The probability of two-dimensional nucleation on {111}, {110} and {100} facets for growth from indium solution is very different. It turns out that nucleation and therefore crystal growth is most likely to occur on {110}. {100} facets do not need 2D nucleation because they are thermodynamically rough. In contrast, nucleation on {111} facets does not occur at our growth conditions. Two main conclusions can be drawn from these results: First, morphology of crystallites must be dominated by {111} facets resulting in octahedral shaped crystals. Second, growth of crystals starts at edges and apexes, each representing {110} and {100} facets, respectively, and proceeds via step flow mechanism over the {111} facets. Both statements have been experimentally verified and the origin of the hollow volume in the centre of facets was explained.

Germanium nanowires

Ge nanowires were grown by the VLS mechanism. Small gold droplets on the substrate, around 100 nm in diameter, serve as preferred nucleation sites and determine size and location of the growing nanowires. The evaporated germanium dissolves in the droplets and crystallizes at the phase boundary between droplet and substrate. The low eutectic temperature of the gold-germanium system permits growth at comparably low process temperatures of about 400 °C.

A most interesting finding from our experiments is that the growth rate is strongly, but not monotonically, temperature-dependent. At optimum growth conditions in the range of 430 to 450 °C it amounts approximately 450 nm/h. This can be attributed to temperature dependent diffusion of adatoms on the substrate and along the nanowire (see Fig. 3). Below and above this range the growth rate tends to decrease.

nasschemischer Vorbehandlungen untersucht. Erste Ergebnisse zur Photolumineszenz und Ramanspektroskopie dokumentieren die vielversprechenden Eigenschaften der ausgewachsenen Kristallite.

Die Bildung morphologischer Besonderheiten, wie Vertiefungen in der Mitte von Facetten nach der stationären Lösungszüchtung, konnte theoretisch erklärt werden. Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von 2D Flächenkeimen auf {111}-, {110}- und {100}-Flächen weicht stark voneinander ab. Es ergibt sich, dass {100}-Flächen thermodynamisch rau sind, d.h. ohne Keimbildung wachsen und dass die Keimbildungswahrscheinlichkeit auf {110}-Flächen bei unseren Wachstumsbedingungen hoch, auf {111}-Flächen aber nahezu ausgeschlossen ist. Daraus resultieren zwei wesentliche Schlussfolgerungen: Erstens muss die Wachstumsform der Kristallite von {111}-Flächen dominiert sein, was einer Oktaederform entspricht. Zweitens muss das Wachstum neuer Stufen bei den Spitzen und Kanten des Oktaeders beginnen, welche ihrer Natur nach stark verkleinerte {100}- und {110}-Flächen sind. Die Stufen dringen während des Wachstums von dort her zur Mitte der {111}-Facette vor. Wenn die Stufengeschwindigkeit in Bezug auf die Keimbildungsrate am Rand zu gering ist, kommt es zur Bildung einer Vertiefung. Beide Schlussfolgerungen korrelieren mit den Experimenten.

Germanium Nanodrähte

Germanium Nanodrähte wurden nach dem Vapor-Liquid-Solid Mechanismus gewachsen. Dabei dienen kleine Goldtröpfchen mit einem Durchmesser von etwa 100 nm als bevorzugte Nukleationsorte und bestimmen Größe und Position der wachsenden Nanodrähte. Das aus der Gasphase antransportierte Germanium löst sich in den Tröpfchen und kristallisiert anschließend an der Phasengrenze zwischen Tröpfchen und Substrat aus. Durch die niedrige Temperatur des Eutektikums im System Si-Au werden Prozesstemperaturen von etwa 400°C ermöglicht.

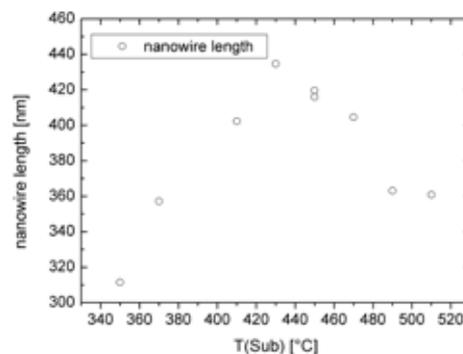


Fig. 3: The temperature dependence of the growth rate can be determined from the nanowire lengths at different growth temperatures. The optimum temperature range is 430 to 450 °C.

Abb. 3: Die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit kann aus der Länge der Nanodrähte bei unterschiedlichen Wachstumstemperaturen bestimmt werden. Der optimale Temperaturbereich liegt zwischen 430 - 450 °C.

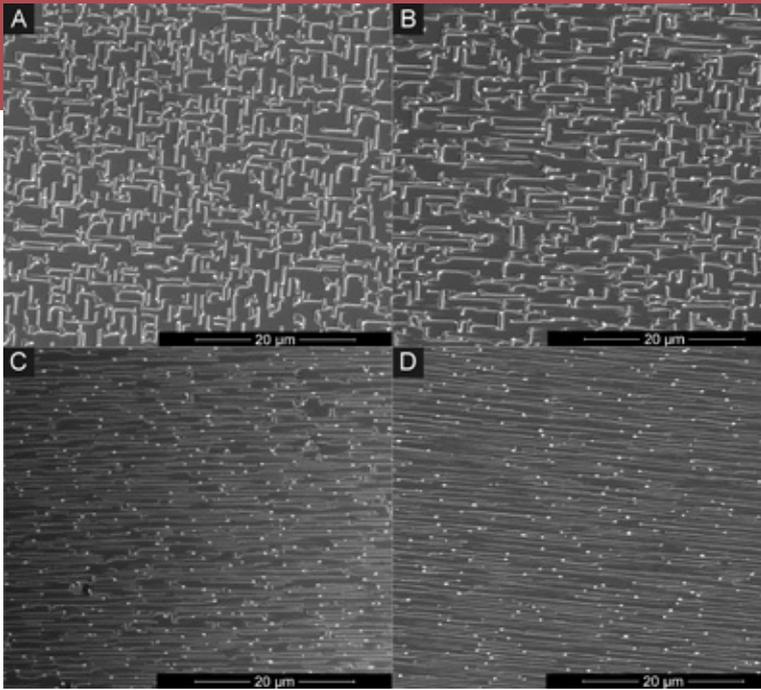


Fig. 4: SEM micrographs, showing in-plane growth on Ge surfaces. Different types of passivation have been applied: A) hydride, B) chloride, C) bromide, D) sulfide. The passivation layer is removed under UHV conditions directly before MBE growth.

Abb. 4: REM-Abbildungen zeigen das in-plane Wachstum auf Ge-Substraten bei A) Hydrid-, B) Chlorid-, C) Bromid-, D) Sulfidpassivierung. Die Passivierungsschicht wurde unmittelbar vor der MBE Züchtung unter UHV-Bedingungen entfernt.

Furthermore, Ge nanowire growth seems to be directly bound to the quality of the substrate surface. To remove the native germanium oxide, a wet chemical treatment for passivation of the germanium surface is required. A temperature annealing prior to the MBE growth may then provide for a perfect epi-ready surface. To investigate this behavior in detail, four different passivation methods have been applied, namely hydride, chloride, bromide and sulfide passivation, each showing different quality and stability. According to the type of surface treatment we obtained either traditional isolated nanowires or in-plane nanowires, eventually segmented and containing 90° bents.

These experiments were carried out on Ge(110) substrates, providing one energetically favorable <110> in-plane growth direction and one less favorable <100> direction. At the current state of research, the results indicate an increasing fraction of in-plane structures growing along <110> with increasing stability of the passivation (see Fig. 4).

Ein interessantes Ergebnis ist die Tatsache, dass die Wachstumsrate der Nanodrähte eine stark nicht monotone Temperaturabhängigkeit aufweist. Die optimale Temperatur liegt dabei bei 430 – 450°C. In diesem Bereich beträgt die Wachstumsrate etwa 450 nm/h. Dies kann durch die Temperaturabhängigkeit der Diffusionslänge der auf dem Substrat und den Seitenwänden der Drähte adsorbierten Ge-Atome erklärt werden (vgl. Abb. 3). Unterhalb und oberhalb dieses optimalen Temperaturbereiches sink die Wachstumsrate hingegen.

Weiterhin wird das Wachstum der Drähte empfindlich durch die Güte der Substratoberfläche bestimmt. Daher ist eine nasschemische Vorbehandlung zur Passivierung der Oberfläche notwendig. Ein zusätzlicher Temperschnitt unmittelbar vor dem Wachstum führt zur Bildung einer für die Epitaxie geeigneten Oberfläche. Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, wurden vier unterschiedliche Passivierungsmethoden angewandt. Das sind die Hydrid-, Chlorid-, Bromid- und die Sulfidpassivierung, welche sich in ihrer chemischen Stabilität unterscheiden. Abhängig von der Oberflächenbehandlung zeigte sich entweder das Wachstum herkömmlicher isolierter Drähte oder sogenannter in-plane gewachsener Drähte. Letztere sind teilweise segmentiert und um 90° abgewinkelt. Diese Experimente wurden auf (110)-orientierten Ge-Substraten durchgeführt, welche zwei energetisch günstige <110>- und zwei weniger bevorzugte <100>-Wachstumsrichtungen aufweisen. Nach derzeitigem Stand lässt sich der Anteil der in <110>-Richtung wachsenden in-plane-Nanodrähte durch die Stabilität der Passivierung beeinflussen (Abb.4).

Oxide Layers

Head: Dr. J. Schwarzkopf

Team: Dr. S. Bin Anooz, A. Duk, S. Marksches, J. Sellmann, Dr. G. Wagner

Physical Characterization: Dr. K. Irscher, A. Kwasniewski, M. Pietsch, Dr. M. Schmidbauer

Electron Microscopy: Dr. M. Albrecht, T. Remmele

Numerical Modelling: H. Guhl, Dr. W. Miller, Dr. P. Petrov

Funding: Joint Initiative for Research and Innovation of the Leibniz Association

Cooperations: Brandenburg University of Technology (BTU) Cottbus; Ecole Central de Paris, FR; Forschungszentrum Jülich; Humboldt-Universität zu Berlin; Paul-Drude-Institut, Berlin; Research Institute for Technical Physics and Materials Science, Budapest; HU; Ruhr-Universität Bochum

Overview

Single crystalline oxide layers with well defined piezo-, ferro- or dielectric properties possess a great potential for oxide electronics, sensorics, as high-k materials in microelectronics or as non-volatile storage elements.

The group of oxide layers at IKZ has undertaken a research activity on sodium-bismuth-titanates of the system $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [1]. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ has an Aurivillius structure with three perovskite units between two $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ interlayers ($m = 3$), while the other extreme of this system, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, has a pure perovskite structure. Until now research on the compositions $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ and its structural phase transitions are essentially limited to the growth of bulk crystals and ceramics [2]. Few authors have reported on the deposition of thin films by chemical solution deposition (CSD) [3], pulsed laser deposition (PLD) [4] or sputtering techniques [5].

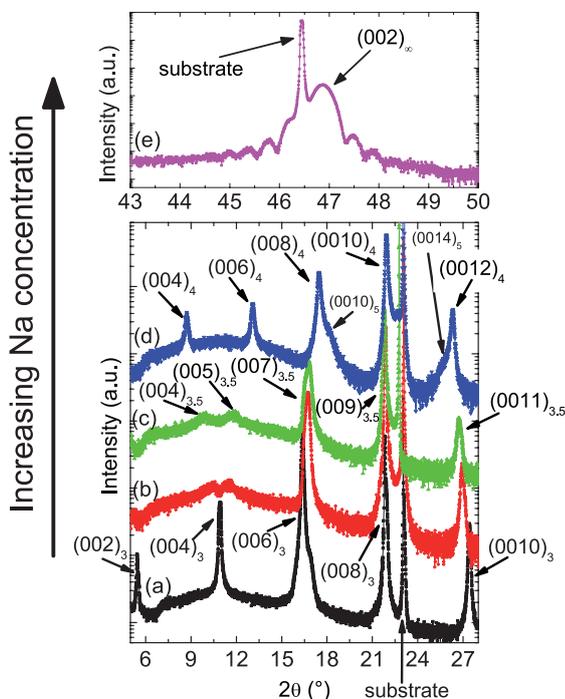


Fig. 1: HRXRD pattern of (a) a pure bismuth-titanate film and (b) – (e) different sodium-bismuth-titanate phases with increasing amount of incorporated Na.

Abb. 1: HRXRD-Aufnahmen (a) einer reinen Bismut-Titanat-Schicht und (b) - (e) von verschiedenen Natrium-Bismut-Titanaten mit steigendem Na-Anteil.

Übersicht

Einkristalline Oxidschichten mit guten piezo-, ferro- und dielektrischen Eigenschaften besitzen ein großes Potential für Anwendungen in der Oxidelektronik, Sensorik, als high-k-Material in der Mikroelektronik oder als nicht-flüchtige Speicherbauelemente.

Innerhalb einer Forschungsaktivität in der Gruppe „Oxidschichten“ am IKZ wurden Natrium-Bismut-Titanate des Systems $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [1] untersucht. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ hat eine Aurivillius Struktur mit drei Perowskiteinheiten zwischen zwei $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ Zwischenschichten ($m = 3$), während das andere Extrem in diesem System, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, eine reine Perowskitstruktur aufweist. Bis heute ist die Erforschung dieser Verbindungen und ihrer strukturellen Phasenübergänge im Wesentlichen auf das Wachstum von Volumenkristallen und Keramiken begrenzt [2]. Nur wenige Autoren haben über die Abscheidung von dünnen Schichten mittels chemischer Lösungsabscheidung (CSD) [3], gepulster Laserablation (PLD) [4] oder Sputtern [5] berichtet.

Unsere Aktivitäten beinhalten die Abscheidung von Oxidschichten mit der metallorganischen Gasphasendepositionsmethode (MOCVD) sowie der Untersuchung der ferro- und piezoelektrischen Eigenschaften dieser Schichten. Weiterhin werden die strukturellen Eigenschaften untersucht, da, entsprechend einer Arbeit von Sanson et al. [1] zu erwarten ist, dass die ferroelektrischen Eigenschaften der epitaktisch gewachsenen Schichten des Systems $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ von der Anzahl m der Perowskitblöcke zwischen zwei $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ Schichten abhängt.

In der Literatur finden sich bisher keine Artikel über die Deposition von Natrium-Bismut-Titanaten mit MOCVD. Diese Tatsache ist der schlechten Verfügbarkeit und Stabilität von Na-Precursoren sowie der hohen Flüchtigkeit der zwei Komponenten Bi und Na zuzuschreiben. In Zusammenarbeit mit der AG „Anorganische Chemie“, JP Dr. A. Devi an der Ruhr-Universität Bochum, welche die verwendeten Precursor geliefert haben, ist es uns zum ersten Mal erfolgreich gelungen, ferroelektrische Natrium-Bismut-Titanat-Schichten mit Hilfe der MOCVD Technik abzuscheiden.

Ergebnisse

Dünne, ferroelektrische Natrium-Bismut-Titanat-Schichten wurden mit der liquid-delivery Spin MOCVD auf $\text{SrTiO}_3(001)$ und $\text{NdGaO}_3(110)$ Substraten abgeschieden. $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{thd})_2$, $\text{Bi}(\text{thd})_3$ und $\text{Na}(\text{thd})$, gelöst in trockenem Toluol, wurden als metallorganische Precursor verwendet und bei 230 °C verdampft. Die Schichten wurden bei Substrattemperaturen

Our research activities include the deposition of oxide layers by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) as well as the investigation of the ferro- and piezoelectric properties of these layers. Also the structural properties are thoroughly investigated since, according to Sanson et al [1], it is expected that the ferroelectric properties of epitaxially grown films of the system $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ depend on the number m of perovskite blocks between two $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ layers.

So far, there were no report in literature on the deposition of sodium-bismuth-titanates by MOCVD, owing to the poor availability and stability of Na precursors as well as the high volatility of the two components Bi and Na. In cooperation with the AG "Inorganic chemistry", JP Dr. A. Devi at the Ruhr Universität Bochum, who provided the suitable precursors, we have successfully deposited ferroelectric sodium-bismuth-titanate films the first time with the MOCVD technique.

Results

Thin ferroelectric sodium-bismuth-titanate films were deposited on $\text{SrTiO}_3(001)$ and $\text{NdGaO}_3(110)$ substrates with liquid-delivery spin MOCVD. $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{thd})_2$, $\text{Bi}(\text{thd})_3$ and $\text{Na}(\text{thd})$, dissolved in dry toluene, were used as metal-organic precursors and evaporated at 230 °C. Films were deposited at substrate temperatures between 600 and 800 °C, the ratio of Na/Bi in the source solutions was varied between 0 and 3. All films showed 3D island growth mode, with grain sizes in the range of 50 – 100 nm.

Starting from $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Fig. 1a), high resolution x-ray diffraction (HRXRD) patterns have indicated that with increasing substrate temperature and/or Na/Bi ratio in the source solutions (i.e. also in the gas phase) the incorporation of Na in the film structure increases. In order to accommodate Na, the original $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ structure is modified by insertion of a fourth perovskite unit between two $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ layers ($m = 4$), where one Bi^{3+} ion is substituted by a Na^+ ion. At low substrate temperatures or low Na/Bi ratio the transition from a pure $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m = 3$) structure to a Na-containing film resulted in the formation of only few $m = 4$ blocks, which are irregularly arranged. HRTEM measurements show that the number of $m = 4$ layers is always smaller than the number of $m = 3$ layers and that there are no consecutive $m = 4$ layers. A $m = 4$ layer is always embedded between two $m = 3$ layers (Fig. 2a). With increasing Na incorporation HRXRD showed a $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ structure (a regular sequence of $m = 3$ and $m = 4$ layers, Fig. 1c). However, HRTEM images have revealed, that the pure recurrent intergrowth of $m = 3$ and $m = 4$ units could not be observed. The absence of such a regular alternating arrangement of $m = 3$ and $m = 4$ units is tentatively attributed to the absence of elastic forces or charge-ordering interaction between the two units.

By further increasing the Na incorporation the films exhibited pure $m = 4$ layers between the $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ interlayers (accounted for by the chemical formula $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$) or even $m = 5$, corresponding to $\text{NaBi}_5\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (see Fig. 1d for

zwischen 600 und 800 °C abgeschieden und das Na/Bi Verhältnis in den Ausgangslösungen zwischen 0 und 3 variiert. Alle Schichten sind im 3D Inselwachstum mit Korngrößen zwischen 50 und 100 nm aufgewachsen.

Ausgehend von Schichten mit $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Struktur (Abb. 1a) konnte mit hochauflösenden Röntgenbeugungsmessungen (HRXRD) gezeigt werden, dass mit steigender Substrattemperatur und/oder Na/Bi Verhältnis in den Ausgangslösungen (und somit auch in der Gasphase) der Einbau von Na in die Filmstruktur erhöht wurde. Der Einbau von Na in die ursprüngliche $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Struktur geschieht durch Substitution von Na^+ auf Bi^{3+} Plätzen. Um Ladungsneutralität zu erreichen muss die $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Struktur durch die Integration einer vierten Perowskiteinheit zwischen zwei $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ Schichten ($m = 4$) modifiziert werden. Bei niedrigen Substrattemperaturen oder geringen Na/Bi Verhältnissen werden zunächst nur wenige $m = 4$ Blöcke in die $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m = 3$) Struktur eingebaut, die unregelmäßig in senkrechter Richtung angeordnet sind. HRTEM Messungen zeigten, dass die Anzahl der $m = 4$ Blöcke immer kleiner ist als die Anzahl der $m = 3$ Blöcke und dass keine zwei aufeinanderfolgenden $m = 4$ Blöcke existieren. Eine $m = 4$ Einheit ist immer eingebettet zwischen zwei $m = 3$ Einheiten (Abb. 2a). Aus HRXRD Messungen ergab sich, dass mit steigendem Na Angebot eine $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ Struktur (was eine regelmäßige Abfolge von $m = 3$ und $m = 4$ Lagen darstellt und mit $m = 3.5$ bezeichnet wird) gebildet wurde (Abb. 1c). Aus HRTEM Bilder ging allerdings hervor, dass eine streng periodisch angeordnete Verwachsung von $m = 3$ und $m = 4$ Blöcken nicht auftrat. Die Abwesenheit einer solchen abwechselnd angeordneten Abfolge von $m = 3$ und $m = 4$ Einheiten wird auf das Fehlen von elastischen Kräften bzw. Ladungswechselwirkungskräften zwischen den beiden Einheiten zurückgeführt.

Bei weiterer Erhöhung des Na Einbaus sind die Schichten nur noch aus reinen $m = 4$ Blöcken zwischen zwei $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ Zwischenschichten aufgebaut, was durch die chemische Formel $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ beschrieben wird. Oder es kommt sogar zur Bildung von $m = 5$ Blöcken, was der Zusammensetzung $\text{NaBi}_5\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ entspricht (siehe Abb. 1d für HRXRD und Abb. 2b für HRTEM). Die Existenz einer Aurivillius-Struktur mit $m = 5$ in diesem Materialsystem wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass der Goldschmidt-Toleranzfaktor, welcher ein Maß für die Verzerrung in einer Perowskitstruktur darstellt, außerhalb des Stabilitätsbereiches liegt [6]. Das Auftreten der $\text{NaBi}_5\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ Phase in unseren Filmen könnte dem Einbau einer tensilen Gitterverspannung in den Schichten zugeschrieben werden, welche zu einer sogenannten epitaktischen Stabilisierung führt. Bei höchstem Na Einbau konnte schließlich eine reine Perowskitstruktur mit abwechselnd Na^+ und Bi^{3+} Ionen auf den A-Plätzen ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$) erreicht werden (Abb. 1e und Abb. 2c). Diese Struktur kann prinzipiell auch als Aurivillius-Struktur mit $m = \infty$ angesehen werden.

Für Schichtstrukturen bei niedrigem Na Gehalt (Fig. 1b), d.h. Aurivillius-Strukturen zwischen $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m = 3$) und $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ($m = 3,5$), wurden die gemessenen HRXRD Messungen in Kooperation mit Dr. V. Kaganer und

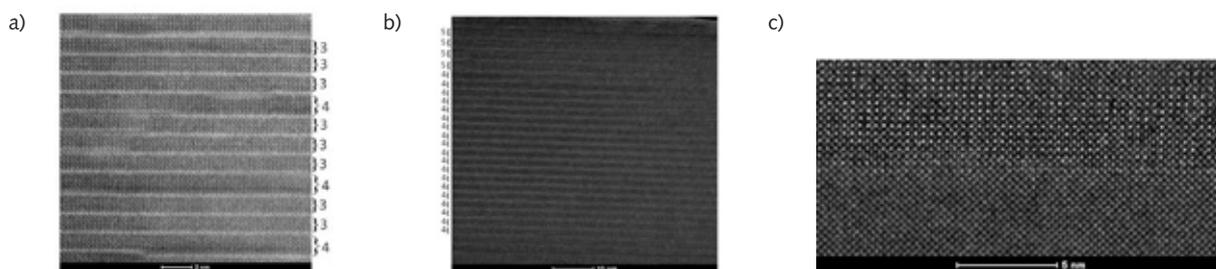


Fig. 2: HRTEM images (a) of a film with a low amount of incorporated Na ions (corresponds to curve (b) in Fig. 1), (b) of a film with $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($m = 4$) structure in the bottom part and $\text{NaBi}_5\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($m = 5$) structure in the upper part of the sample (corresponds to curve (d) in Fig. 1), (c) of a pure perovskite film $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (corresponds to curve (e) in Fig. 1).

Abb. 2: HRTEM Aufnahmen (a) einer Schicht mit einem geringen Gehalt an eingebauten Na-Ionen (entspricht Kurve (b) in Abb. 1), (b) einer Schicht mit $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($m = 4$) Struktur im unteren Teil und $\text{NaBi}_5\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($m = 5$) Struktur im oberen Teil der Probe (entspricht Kurve (d) in Abb. 1), (c) einer reinen Perovskitschicht $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (entspricht Kurve (e) in Abb. 1).

HRXRD and Fig. 2b for HRTEM). The existence of the Aurivillius structure with $m = 5$ has never been described in literature before. It was believed that the Goldschmidt tolerance factor, which describes the amount of distortion, for this system is outside of the range of stability [6]. The occurrence of the $\text{NaBi}_5\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ phase in our strained films may be ascribed to the incorporated tensile lattice strain in the films, leading to the so-called epitaxial stabilization. Finally, corresponding to the highest Na incorporation we achieved a pure perovskite structure with alternating Na and Bi ions on the A sites ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$), which in principle can be regarded as an Aurivillius structure with $m = \infty$ (Fig. 1e and Fig. 2c).

The structures at low Na incorporation (Fig. 1b), i.e. between $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m = 3$) and $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ($m = 3.5$), the HRXRD patterns have been simulated in cooperation with Dr. V. Kaganer and Dr. V. Kopp from Paul-Drude-Institute, Berlin, by stationary Markov chains, which are often used to describe structures with disorder in z direction. In this way the ratio of the $m = 3$ and $m = 4$ units has been estimated and an average value m has been calculated. The observed fractional values for m are in the region $3 < m < 3.5$. Aurivillius structures with fractional m have been reported in literature only by Lomanova et al. for the system $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + \text{BiFeO}_3$ [7].

Using the piezoresponse force microscopy (PFM) setup of the new atomic force microscope it was possible to characterize the sodium-bismuth titanate thin films in terms of local piezo- and ferroelectric properties. Information about ferroelectric domain structure and domain kinetics was obtained thanks to the simultaneous image acquisition of the surface topography and local piezoelectric properties. In point measurements we have observed that for the Aurivillius structures the local piezoelectric coefficient d_{zz} does not significantly vary with the number m , but the pure perovskite film exhibit a clearly stronger (by a factor of 3) piezoelectric signal. However, compared to lead-based PbZrTiO_3 thin films, the absolute values are lower, probably due to formation of defects at the film-substrate interface and grain boundaries. Local ferroelectric hysteresis measurements in the switching spectroscopy PFM mode have shown coercive voltages of < 1.5 V for all sodium-bismuth-titanate thin films. Analysis of films deposited on different oxide substrates in the same deposition run revealed that the local piezocoefficient d_{zz} and the coercive voltages of

Dr V. Kopp vom Paul-Drude-Institut, Berlin, auf der Basis von stationären Markov-Ketten simuliert. Diese werden häufig dafür zur Beschreibung von Unordnungsphänomenen in z-Richtung verwendet. Auf diese Weise konnte das Verhältnis von $m = 3$ und $m = 4$ Einheiten in den Schichten abgeschätzt werden und ein mittleres m berechnet werden. Die so bestimmten fraktionierten m Werte liegen im Bereich $3 < m < 3.5$. Aurivillius-Strukturen mit fraktionalem m wurden in der Literatur bisher nur von Lomanova et al. für das System $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + \text{BiFeO}_3$ beobachtet [7].

Mit Hilfe des Piezoresponse Force Zusatzes des neuen Atomic Force Mikroskops war es möglich lokale piezo- und ferroelektrische Charakterisierungen der Natrium-Bismut-Titanat-Schichten durchzuführen. Gleichzeitig aufgenommene Daten zur Oberflächentopographie und lokalen piezoelektrischen Eigenschaften erlaubten es, Informationen über die ferroelektrischen Domänenstruktur und die Domänenkinetik zu gewinnen. Mittels punktueller Messungen haben wir beobachtet, dass der lokale piezoelektrische Koeffizient d_{zz} nicht signifikant mit der Anzahl der m der Perovskiteinheiten variiert, die reine Perovskitstruktur jedoch ein deutlich höheres piezoelektrisches Signal (Faktor 3) aufweist. Verglichen mit bleihaltigen $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Schichten sind diese Werte etwas niedriger, was möglicherweise auf die Bildung von Defekten an der Schicht-Substratgrenzfläche und von Korngrenzen zurückzuführen ist. Lokale ferroelektrische Hysteresis Messungen im Switching Spectroscopy PFM Modus haben Koerzitivfeldstärken von $< 1,5$ V für alle Natrium-Bismut-Titanat-Schichten ergeben. Die Untersuchung von Schichten, die im gleichen Depositionsrun auf verschiedenen Oxidsubstraten abgeschlossen wurden, ergaben, dass der lokale piezoelektrische Koeffizient d_{zz} und die Koerzitivfeldstärke für Schichten auf NdGaO_3 immer etwas höher sind als für Schichten auf SrTiO_3 Substraten (Abb. 3a). Es ist bisher noch nicht vollständig verstanden, ob dieser Effekt auf die eingebaute Gitterverspannung in den Schichten, die bei den Schichten auf SrTiO_3 größer ist wie bei denen auf NdGaO_3 , oder auf Effekte durch partielle Gitterrelaxation in den Schichten auf SrTiO_3 , z.B. durch die Bildung von Versetzungen, zurückzuführen ist.

Vertikale und laterale zweidimensionale Piezoresponse-Messungen von Phase und Amplitude an einer reinen Perovskitschicht auf SrTiO_3 haben die vorherrschende Dominanz von kleinen ferroelektrischen Domänen mit lateralen

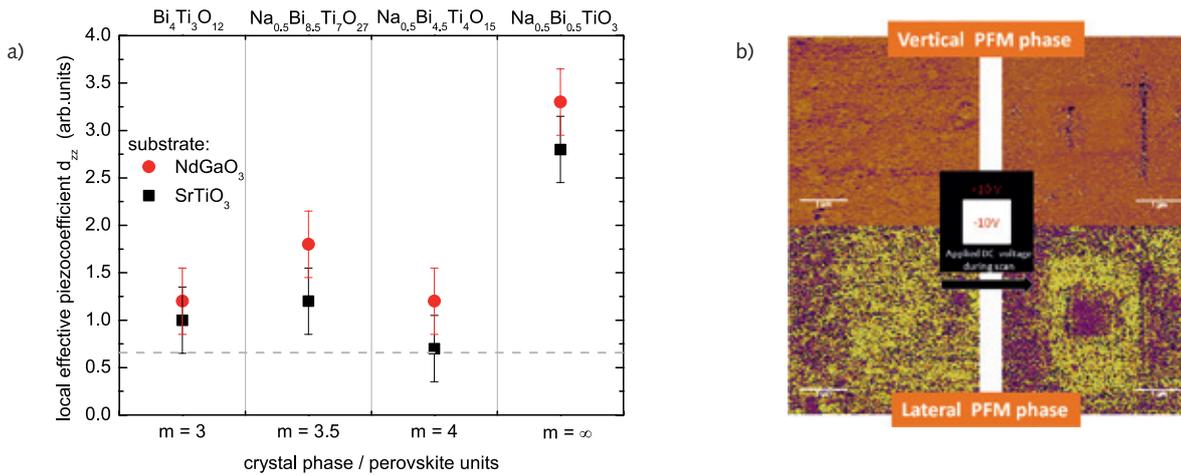


Fig. 3: (a) Local piezoresponse in dependence of the number m and the perovskite substrate. (b) Vertical and lateral PFM-phase images before (left) and after (right) scanning an $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ area while applying a DC tip-bias (as illustrated in the middle).

Abb. 3: (a) Lokale piezoelektrische Reaktion in Abhängigkeit von der Art des Perowskit-Substrats und der Anzahl m der Perowskit-Einheiten. (b) Vertikale und laterale PFM-Aufnahmen eines $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ Bereichs vor (links) und nach (rechts) anlegen einer DC Spitzen-Spannung (s. Schema in der Mitte)

the films grown on NdGaO_3 substrates are slightly higher than for the films grown on SrTiO_3 substrates (Fig. 3a). It is not entirely clear whether the observed trend is due to the incorporated strain, larger in films on SrTiO_3 than in those on NdGaO_3 , or to effects of partial relaxation with formation of dislocations in films deposited on SrTiO_3 .

Vertical and lateral piezoresponse phase and amplitude area scans on a pure perovskite film on SrTiO_3 have revealed the predominant presence of small ferroelectric domains (lateral domain sizes of 30 – 80 nm). The major component of the spontaneous polarization is arranged in-plane along the a - or b -axes (which cannot be discriminated). The in-plane component of the polarization is larger than the out-of-plane component probably due to the substrate-induced misfit-strain in the a - b -plane. As shown in Fig. 3(b), a 180° domain switching in the a - b -plane could be introduced by applying a 10 V positive (black area) and negative (white area) DC voltage to the tip while scanning a square pattern of $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ at 1 Hz per line. No stable switching in c -direction could be observed.

The optical properties of the different Aurivillius phases were investigated by spectroscopic ellipsometry (SE) at room temperature in the 0.73 – 6.48 eV spectral range. To determine accurately thickness and refractive index (n), the experimental data were fitted by using Cauchy dispersion in the transparent region (0.73 – 2.75 eV). The refractive index (at 632 nm) was found to decrease with increasing number of perovskite-like layers m . On the other hand, Tauc-Lorentz and Gaussian dispersion relations were used to fit the experimental data in the entire energy range including the absorption region. It has been found that the band gap energy for the Aurivillius phases increases with increasing m . This can be explained by the incorporation of Na, which has a lower electronegativity and higher energy level than Bi $6p$, leading to an up-shift of the conduction band and a broadening of the band gap.

The activity on ferroelectric films will be continued in 2012 also with the aid of a newly installed PDL system.

Ausdehnungen von 30 – 80 nm offengelegt. Die Hauptkomponente der spontanen Polarisation liegt in der Filmebene entlang der a - oder b -Richtung, welche hier nicht unterschieden werden können. Die in-plane (laterale) Komponente der Polarisation ist wahrscheinlich aufgrund der substratinduzierten, tensilen Gitterverspannung größer wie die out-of-plane (vertikale) Komponente. Wie in Abb. 3(b) gezeigt ist, konnte ein 180° Domänenswitching in der a - b -Ebene durch das Anlegen einer 10 V positiven (schwarzer Bereich) und negativen (weißer Bereich) Gleichspannung an die Spitze erreicht werden, während die Spitze einen Bereich von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ mit 1 Hz ab rasterete. In c -Richtung (vertikal) konnte kein stabiles Switching beobachtet werden.

Optische Eigenschaften der verschiedenen Aurivillius-Phasen wurden mit Hilfe der spektroskopischen Ellipsometrie bei Raumtemperatur im Spektralbereich von 0,73 eV bis 6,48 eV untersucht. Um die Schichtdicke und den Brechungsindex zu bestimmen wurden die gemessenen Daten mit einer Cauchy-Dispersionsfunktion im transparenten Bereich (0,73 – 2,75 eV) angefitet. Es wurde beobachtet, dass der Brechungsindex bei 632 nm mit zunehmender Anzahl der Perowskiteinheiten m abnimmt. Weiterhin wurden die experimentellen Daten im gesamten gemessenen Spektralbereich, einschließlich des Absorptionsbereiches, mit Tauc-Lorentz und Gauss-Dispersionsfunktionen angefitet. Es ergab sich, dass die Bandlücke für die Aurivillius-Phasen mit steigendem m zunimmt. Dies kann durch den zunehmenden Einbau von Na erklärt werden, welches eine niedrigere Elektronegativität und ein höheres Energieniveau hat als die Bi $6p$ Bänder, resultierend in einer Verschiebung des Leitungsbandes zu höheren Energien und einer Verbreiterung der Energielücke.

Die Aktivitäten im Bereich der ferroelektrischen Schichten werden in 2012 weitergeführt, zusätzlich verstärkt durch das neuinstallierte PLD System. Dabei werden andere bleifreie, ferroelektrische Materialien eingeführt, insbesondere die Alkali-Niobate. Erste Experimente zur Abscheidung von NaNbO_3 Schichten wurden schon durchgeführt.

A new category of ferroelectrics will also be considered, namely the alkali-niobates. First experiments of deposition of NaNbO_3 have already been carried out.

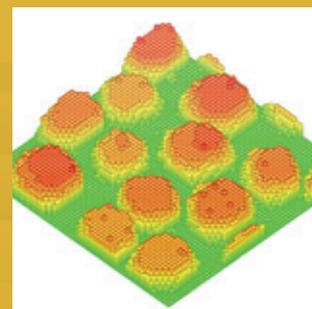
In addition to our cooperation partners which have been mentioned in this report, we would also like to thank Prof. D. Schmeisser and Prof. J. Reif from Brandenburg University of Technology, as well as Prof. H. Winter and his group from Humboldt-Universität zu Berlin, Dr. P.-E. Janolin (Ecole Central de Paris), Dr. P. Petrik (Research Institute for Technical Physics and Material Science Budapest) and Dr. J. Schubert from Forschungszentrum Jülich.

Zusätzlich zu den bereits genannten Kooperationspartnern möchten wir uns zudem bedanken bei Prof. D. Schmeisser und Prof. J. Reif von der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus, Prof. H. Winter und seiner Gruppe von der Humboldt-Universität zu Berlin, Dr. P.-E. Janolin (Ecole Central de Paris), Dr. P. Petrik (Research Institute for Technical Physics and Material Science Budapest) und Dr. J. Schubert vom Forschungszentrum Jülich.

References:

- [1] A. Sanson, R.W. Whatmore *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 7127 (2002).
- [2] A. Sanson, R.W. Whatmore, *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 3147 (2005).
- [3] F. Remondiere, B. Malic, M. Kosec, J.-P. Mercurio, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **46**, 117 (2008).
- [4] M. Bousquet, J.-R. Duclère, C. Champeaux, A. Boule, P. Marchet, A. Catherinot, A. Wu, P. M. Vilarinho, S. Députier, M. Guilloux-Viry, A. Crunteanu, B. Gautier, D. Albertini, C. Bachelet, *J. Appl. Phys.* **107**, 034102 (2010).
- [5] Z. H. Zhou, J. M. Xue, W. Z. Li, J. Wanga, H. Zhu, J. M. Miao, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 804 (2004).
- [6] E.C. Subbarao, *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 166 (1962).
- [7] N.A. Lomanova, M.I. Morozov, V.L. Ugolkov, V.V. Gusarov, *Inorg. Mater.* **42**, 189 (2006).

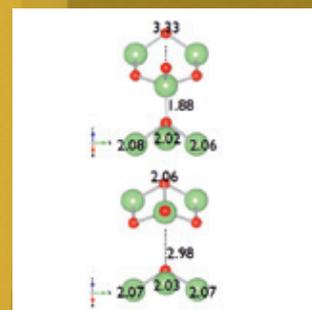
Numerical Modelling



Physical Characterization



Electron Microscopy



Chemical & Thermodynamic Analysis



Crystal Machining



Numerical Modelling

Head: U. Rehse

Team: Dr. K. Böttcher, G. Cantù, Dr. N. Dropka, R. Krahl, Dr. W. Miller, Dr. P. Petrov

Cooperations: Center of Fundamental and Advanced Technical Research of the Romanian Academy, Timisoara, RO; Fraunhofer Institute of Integrated Systems IISB, Erlangen; Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin; Hochschule Karlsruhe, Institute of Computational Engineering (ICE); Istituto per le Applicazioni del Calcolo (C.N.R.), Roma, IT; University of Nottingham, School of Mathematical Sciences, Nottingham, UK; Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik, Berlin; West University of Timisoara, Crystal Growth Laboratory, RO

Overview

The team works in close co-operation with the growth themes on numerical investigations concerning heat and mass transport phenomena for different crystal growth methods and growth equipment. Further topics are related to problems of growth kinetics. In addition to the results described in detail below investigations within the project **AVANTSOLAR** have been continued (2D equipment design, TMF optimization and 3D melt flow analysis). In this project the group Numerical Modelling has provided numerical calculations and coordinated the joint activities in numerics of IKZ, WIAS and the group of Prof. Nacke (Leibniz University Hanover). Furthermore, several industry projects on numerical investigations for crystal growth processes have been successfully performed or are on-going. Starting with 2011 our team manages a research project with the Tel Aviv University based on a grant of the German-Israeli Foundation. In addition, the software company CFX Berlin has implemented the Stefan-Maxwell equation for multispecies mass transport in a user subroutine for the CFX package in cooperation with our team.

At the end of the year 2010 H. Guhl successfully finished his thesis of "Density functional theory study of oxygen water absorption on $\text{SrTiO}_3(001)$ ". Besides this work on oxide layer growth we continued the development of the kinetic Monte Carlo method by introducing the elastic strain, which has been successfully tested for the system $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}/\text{GaAs}$ (see below).

Results

Stirring by carousel magnetic fields

A novel electro-magnetic stirring approach by means of carousel magnetic fields (CMF) [1,2] was proposed for the directional solidification of silicon in large rectangular crucibles with the aim to improve the central stirring efficiency of the Lorentz forces generated outside the melt periphery. 3D numerical simulations were performed for the CMF using ANSYS/ANSYS CFX 12.1 commercial codes. The Lorentz force

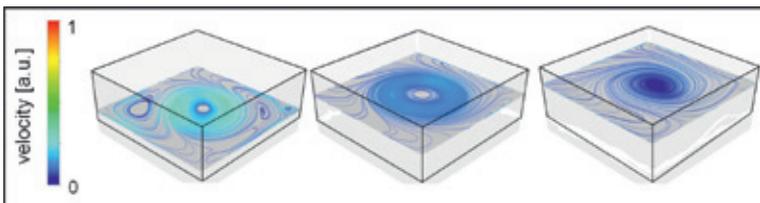


Fig. 1: Snapshots of the velocity streamlines at different horizontal cross sections of the melt exposed to carousel magnetic field.

Abb. 1: Aufnahme der Geschwindigkeitsstromlinien an verschiedenen horizontalen Querschnitten der dem Karussell-Magnetfeld ausgesetzten Schmelze.

Übersicht

Die Gruppe arbeitet in enger Kooperation mit den Züchtungsthemen an numerischen Untersuchungen zu Wärme- und Massetransport-Phänomenen für unterschiedliche Kristallzüchtungsmethoden und Züchtungsanlagen. Weitere Arbeiten beziehen sich auf Probleme der Wachstumskinetik. Zusätzlich zu den detailliert beschriebenen Ergebnissen wurden die Untersuchungen innerhalb des Projekts **AVANTSOLAR** fortgesetzt (2D- Anlagenentwicklung, TMF-Optimierung und 3D-Untersuchungen zur Schmelzströmung). In diesem Projekt hat die Gruppe Numerische Modellierung numerische Berechnungen durchgeführt und die gemeinsamen Numerik-Arbeiten von IKZ, WIAS und der Gruppe von Prof. Nacke (Leibniz-Universität Hannover) koordiniert. Desweiteren wurden mehrere Industrieprojekte zu numerischen Untersuchungen für Kristallzüchtungsprozesse erfolgreich durchgeführt bzw. sind in der Durchführung. Seit Beginn von 2011 administriert unsere Gruppe ein Forschungsprojekt mit der Universität Tel Aviv, dem eine Förderung durch die Deutsch-Israelische Gesellschaft zugrunde liegt. Darüber hinaus hat die Software-Firma CFX Berlin in Kooperation mit unserer Gruppe die Stefan-Maxwell-Gleichungen für Mehrkomponentenmasstransport für das CFX-Programmpaket implementiert.

Zum Jahresende 2010 schloss H. Guhl erfolgreich seine Dissertation zum Thema "Dichtefunktionaltheorieuntersuchung von Sauerstoff-Wasser-Absorption auf $\text{SrTiO}_3(001)$ " ab. Neben dieser Arbeit über Oxidschichten wurde die Entwicklung der kinetischen Monte-Carlo-Methode durch Einfügung elastischer Verzerrungen fortgesetzt, welche erfolgreich für das System $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}/\text{GaAs}$ getestet wurde (siehe unten).

Ergebnisse

Durchmischung mittels Karussell-Magnetfelder

Eine neuartige Methode zur elektromagnetischen Durchmischung mit Hilfe von Karussell-Magnetfeldern (CMF) [1,2] wurde für die gerichtete Erstarrung von Silizium in großen rechteckigen Tiegel vorgeschlagen. Das Ziel besteht in der Verbesserung der auf die Mitte des Schmelzvolumens bezogenen Rühreffektivität der Lorentzkräfte, die außerhalb der Schmelzperipherie erzeugt wurden. 3D numerische Simulationen zum CMF wurden mit der kommerziellen Software ANSYS/ANSYS CFX 12.1 durchgeführt. Die Verteilung der Lorentzkraftdichte wurde für verschiedene magnetische Parameter bestimmt (Abb. 2). Die numerischen Ergebnisse zeigen eine verbesserte Durchmischung in der komplanaren Richtung der Phasengrenze (Abb. 1) sowie die Intensivierung der transversal nach oben gerichteten Strömung insbesondere in der Boden-Schmelze-Region

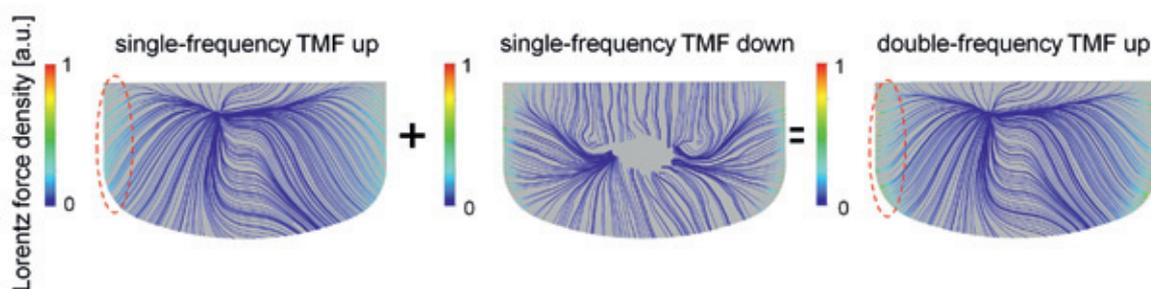


Fig. 3: Lorentz force density streamlines in the middle vertical cross section of the melt exposed to double-frequency upwards directed travelling magnetic field.
Abb. 3: Lorentz-Kraftdichte-Stromlinien im mittleren vertikalen Querschnitt der einem aufwärts gerichteten Doppelfrequenz-Wandermagnetfeld ausgesetzten Schmelze.

density distribution was determined for different magnetic parameters (Fig. 2). Numerical results show the enhanced mixing in the coplanar interface direction (Fig. 1) and the intensification of the flow in the transversal upwards direction particularly in the bottom melt region without dangerous acceleration of the flow in the vicinity of the crucible side walls. Additionally, the bending of the temperature profile towards convexity was observed using buoyancy driven flow as a benchmark.

Double-frequency travelling magnetic fields in Czochralski (CZ) silicon crystal growth

In a typical Cz set up, the silicon melt sustained in a fused silica crucible is exposed to oxygen dissolving from the hot crucible walls. The reduction of oxygen incorporation into the growing silicon crystal poses one of the crucial challenges. Quartz dissolution rate can be minimized and oxygen evaporation rate enhanced if melted silicon is placed in Si_3N_4 coated crucible and further exposed to double-frequency travelling magnetic fields [3] (TMFs) generated within KRISTMAG[®] heater magnet modules [4] positioned around the crucible. 3D magnetic and CFD transient calculations were carried out by commercial software ANSYS 12.1. The feasibility study of the double-frequency TMF used fully developed buoyancy flow field with rotation of the crucible as an initial state and as a benchmark.

The preliminary results [5] show the shift of the maximum of the Lorentz force density (Fig. 3) and consequently velocity away from the crucible walls. The obtained flow patterns can improve the stability of the inner crucible protection layer and in this way feasibility for utilization in Cz crystal growth.

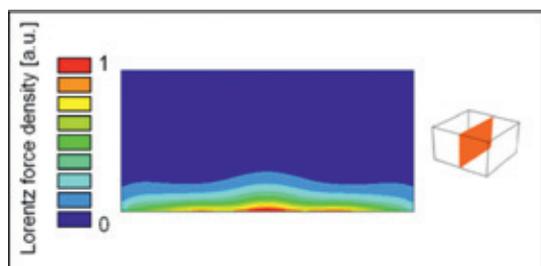


Fig. 2: Contour of time averaged Lorentz force density in the middle vertical cross section of the melt exposed to carousel magnetic field.
Abb. 2: Kontur der zeitgemittelten Lorentz-Kraftdichte im mittleren senkrechten Querschnitt der dem Karussell-Magnetfeld ausgesetzten Schmelze.

ohne die gefährliche Beschleunigung der Strömung in der Nähe der Tiegelwände. Zusätzlich wurde bei der Verwendung der Auftriebsströmung als Benchmark eine konvexe Verbiegung der Temperaturprofile beobachtet.

Doppel-Frequenz-Wandermagnetfelder bei der Czochralski (CZ)-Silizium-Kristallzüchtung

In einem typischen Cz-Aufbau ist die sich im Quarztiegel befindliche Siliciumschmelze dem Sauerstoff ausgesetzt, der sich aus den heißen Tiegelwänden herauslöst. Die Reduzierung des Sauerstoffeinbaus in dem wachsenden Siliciumkristall ist eine der entscheidenden Herausforderungen. Die Quarzauslösungsrate kann minimiert werden, wenn das aufgeschmolzene Silizium in einen mit Si_3N_4 beschichteten Tiegel gefüllt wird und außerdem Doppel-Frequenz-Wandermagnetfeldern [3] (TMF) ausgesetzt ist, die durch KRISTMAG[®] Heizer-Magnet-Module [4] erzeugt werden, welche um den Tiegel herum angeordnet sind. 3D magnetische und zeitabhängige CFD-Berechnungen wurden mit der kommerziellen Software ANSYS 12.1 durchgeführt. In der Umsetzbarkeitsuntersuchung des Doppelfrequenz-TMF wurde eine voll entwickelte Auftriebsströmung mit Tiegelrotation als Anfangszustand und als Testfall verwendet. Die vorläufigen Ergebnisse [5] zeigen die Verschiebung der maximalen Lorentzkraftdichte (Abb. 3) und die daraus folgende Geschwindigkeit weg von den Tiegelwänden. Die resultierende Strömungsstruktur kann die Haltbarkeit der inneren Tiegelschutzschicht und damit die Verwendbarkeit in der Cz-Kristallzüchtung verbessern.

3D Simulationen der Si-Czochralski-Züchtung

Die 2009 begonnenen Berechnungen zur Schmelzkonvektion in einem Czochralski-Prozess mit einem Wandermagnetfeld (TMF) sind zur Unterstützung der experimentellen Arbeiten am IKZ fortgesetzt worden. In den Simulationen wurden die experimentell eingestellten Werte für das TMF (300 Hz und 90° Phasenverschiebung), die Kristallrotation (8,5 rpm) sowie die Tiegelrotation (-5 rpm) verwendet. Da der gesamte für die Erzeugung des thermischen Feldes benötigte elektrische Strom auch für das TMF genutzt wurde, sind die in der Schmelze resultierenden Lorentzkräfte ziemlich groß (bis zu 2000 N/m³). Sie erzeugen einen starken Wirbel in der vertikalen Ebene (siehe linke Seite von Abb. 4). Ein abwärts laufendes TMF stabilisiert die geringe radiale Komponente des Temperaturgradienten an der

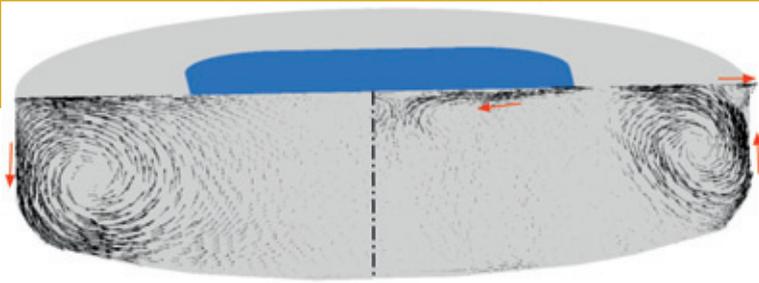


Fig. 4: Time-averaged velocities (7 s) in a vertical plane with TMF (left half) and without TMF (right half). The lengths of the arrows correspond to the velocity but the arrow length is three times larger in the right half than in the left one. Maximum time-averaged velocity with TMF was 115 mm/s and without TMF 15 mm/s. Fig. from *J. Crystal Growth* 318 (2011), 247.

Abb. 4: Zeitgemittelte Geschwindigkeiten (7s) in einer vertikalen Ebene mit TMF (linke Hälfte) und ohne TMF (rechte Hälfte). Die Pfeillängen entsprechen den Geschwindigkeiten, aber die Pfeillänge ist in der rechten Hälfte dreimal größer als in der linken. Die maximale zeitgemittelte Geschwindigkeit mit TMF betrug 115 mm/s und ohne TMF 15 mm/s. Die Abbildung wurde *J. Crystal Growth* 318 (2011), 247 entnommen.

3D Simulations of Si Czochralski growth

The numerical simulations started in 2009 on computing the melt flow in a Czochralski process with a travelling magnetic field (TMF) have been continued in order to accompany the experimental work at the IKZ. The experimentally used conditions were taken for the simulation, i.e. a TMF of 300 Hz and 90° phase shift a crystal rotation of 8.5 rpm and a crucible rotation of -5 rpm. Because the complete electrical current necessary for establishing the thermal field in the furnace was also used for TMF, the Lorentz forces in the melt are rather large (up to 2000 N/m³) causing a strong vortex in the vertical plane (see left side of Fig. 4). A TMF downwards stabilizes the low radial temperature gradient at the free surface and thus allows the growth of a crystal with a nearly square-shaped cross-section. A TMF upwards causes a vortex in the opposite direction and increase the radial thermal gradient. As a consequence the resulting crystal is cylindrical. In Fig. 5 the (instantaneous) thermal fields for both cases are shown. The drawback of a TMF up is the oxygen transport from the crucible walls to the crystal/melt interface rather than to the free surface, where the oxygen can quickly evaporate. Indeed, in the experiments higher oxygen content was observed in the case of TMF up than in the case of TMF down.

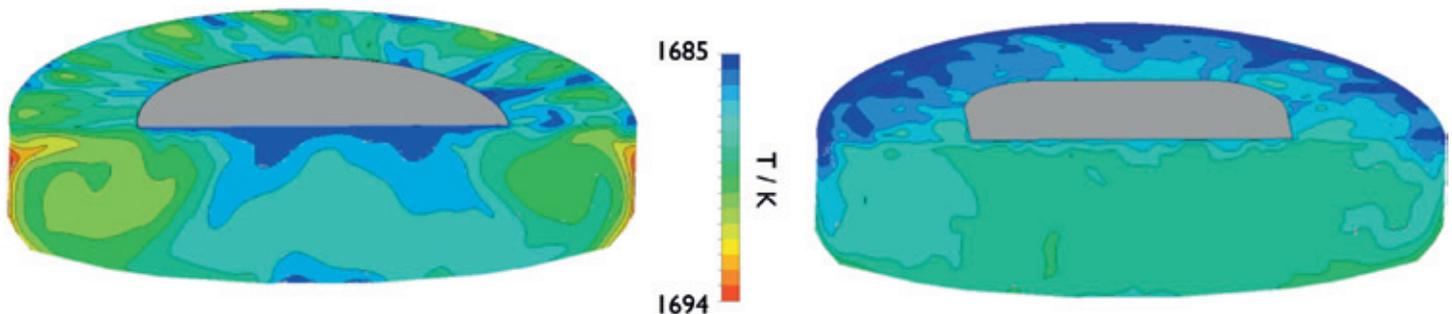


Fig. 5: Snapshots of thermal fields for TMF up 60Hz (left) and TMF down (300 Hz).

Abb. 5: Aufnahme des Temperaturfeldes TMF aufwärts 60Hz (links) und TMF abwärts (300 Hz).

freien Oberfläche und ermöglicht somit die Züchtung von Kristallen mit nahezu quadratischer Querschnittsfläche. Ein aufwärts laufendes TMF verursacht dagegen eine Konvektionsrolle in entgegengesetzter Richtung und erhöht somit die radiale Komponente des Temperaturgradienten. Dadurch ergibt sich in diesem Fall ein zylindrischer Kristall. In Abb. 5 sind die (temporären) thermischen Felder für beide Fälle gezeigt. Der Nachteil eines aufwärts laufenden TMF ist der verstärkte Sauerstofftransport von den Tiegelwänden zur Grenzfläche von Kristall und Schmelze anstatt in Richtung der freien Oberfläche, wo der Sauerstoff schnell verdampfen kann. Die Experimente mit einem aufwärts laufenden TMF zeigen tatsächlich einen höheren Sauerstoffgehalt in Kristallen als diejenigen mit einem abwärts laufenden Feld.

Kornwachstum von Silicium

Es wurden grundlegende Untersuchungen zum Kornwachstum von Silicium mit Hilfe der Phasenfeld-Methode (für den Phasenübergang) und der Gitter-Boltzmann-Methode (für den Wärmetransport) durchgeführt. Sämtliche Simulationen sind zweidimensional. Das Hauptaugenmerk lag auf dem Einfluss der Wachstumskinetik auf die Entwicklung von zwei unterschiedlich orientierten Körnern. Für die Wachstumskinetik wird zwischen atomar glatten Flächen (es wird hier die (110) Fläche genommen), wo eine 2D-Keimbildung erforderlich ist, und atomar rauen Flächen unterschieden. Aufgrund der 2D-Keimbildung ist eine signifikant höhere Unterkühlung an der fest-flüssig Phasengrenze der (110)-Flächen erforderlich, die auch das Wachstum am Dreiphasenpunkt von Korn 1, Korn 2 und Schmelze beeinflusst. Als ein Beispiel ist in Abb. 6 die Form von Körnern nach 155 ms gezeigt, die mit einer Missorientierung von 40° (links) bzw. 50° (rechts) initialisiert worden waren.

Bei den Simulationen wurde am Rand des Berechnungsgebietes auf der Schmelzseite eine Temperatur vorgegeben, die sich gemäß einer Kühlrate mit der Zeit erniedrigte. Am Rand mit dem Festkörper wurde ein Wärmefluss vorgegeben, der sich aus dem Wärmefluss aufgrund des ge-

Grain growth of silicon

Fundamental investigations on the grain growth of Si have been performed by means of a phase-field method for the phase transition and a lattice Boltzmann method for the heat transport. All simulations are two-dimensional. The main focus was on the influence of the growth kinetics on the evolution of two differently orientated grains. For the growth kinetics we distinguish between atomically smooth surfaces (here we take the (110) plane) where a 2D nucleation is required and atomically rough surfaces. Due to the 2D nucleation a significant undercooling at the solid/liquid interface of the (110) plane is required, which will also influence the growth behaviour at the three-phase junction of grain 1, grain 2, and melt. As an example the shapes of two grains preset with a misorientation of 40° (left) and 50° (right) are shown in Fig. 6 for time 155 ms. The simulation was performed by applying a temperature at the melt boundary of the domain, where the temperature is going down in time according to the cooling rate.

At the solid domain boundary a heat flux is applied, computed from the heat flux due to the thermal gradient wanted in the melt and the latent heat production caused by a growth velocity defined by the cooling rate and the thermal gradient wanted.

Thermal computations for GaN crystal growth equipment

As described in the report on gallium nitride, GaN crystal growth is performed at our institute by direct reaction of elemental gallium with ammonia. The requirements to the equipment are determined by the temperature requests for Ga evaporation and the final reaction at the seed surface. In order to better understand the temperature controlling, the focus of the recent numerical investigations was on the induction heating of the equipment used in the lab.

Both, electromagnetic and thermal computations are performed by the ANSYS-CFX Software which uses the Finite-Volume-Method as numerical procedure. The complicated geometry of coil and inner parts requests three-dimensional modelling of geometry and processes. The induction computation was performed with a frequency of 11 kHz and the current is chosen in order to meet the control temperature at the backside of the seed holder.

Fig. 7 shows the distribution of the heat generation across the electrically conducting parts, i.e. different kinds of graphite, in the inner region at a cutting plane through the three-dimensional model geometry. The vertical position of the coil can be adapted continuously. In case of a fixed coil current the induced heat in the graphite parts varies with the position. According to the computations the induced heat is most when the graphite ensemble is rather in the vertical centre of the coil, which means that this position requests the lowest heat generation in order to meet the target temperature at the backside of the seed holder. However, the experimental results seem to have the best heat input at more upper positions. In the end, when adjusting the seed holder temperature in computation and in experiment to the

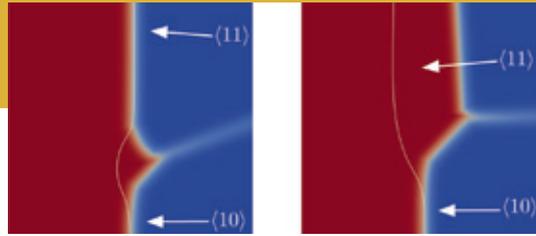


Fig. 6: Grain growth with a thermal gradient in the melt $G_T=3.4$ K/mm and a cooling rate of 0.245 K/s in a domain of 0.05×0.05 mm². The misorientation between the grains was 40° (left) and 50° (right).

Abb. 6: Kornwachstum mit einem thermischen Gradienten in der Schmelze von $G_T=3.4$ K/mm und ein Abkühlrate von 0.245 K/s in einem Gebiet von $0,05 \times 0,05$ mm². Die Misorientierung der Körner betrug 40° (links) und 50° (rechts).

wünschten thermischen Gradienten in der Schmelze und der Wärmezeugung durch die Phasenumwandlung, die sich aus der Wachstumsgeschwindigkeit ergibt, ermittelt. Die Wachstumsgeschwindigkeit steht in direkter Beziehung zur vorgegebenen Kühlrate und dem gewünschten thermischen Gradienten.

Thermische Berechnungen zur GaN-Kristallzüchtungsanlage

Wie im Bericht zum Galliumnitrid beschrieben, wird die GaN-Züchtung in unserem Institut durch die direkte Reaktion von elementarem Gallium mit Ammoniak durchgeführt. Die Anforderungen an die Anlagen werden bestimmt durch die Temperaturanforderungen für die Gallium-Verdampfung und die Reaktion an der Keimoberfläche. Um die Temperatursteuerung besser zu verstehen, war der Fokus der numerischen Untersuchungen auf die Induktionsheizung der im Labor verwendeten Anlage gelegt worden. Sowohl die elektrischen als auch die thermischen Berechnungen wurden mit der ANSYS-CFX Software durchgeführt, die als numerisches Verfahren die Finite-Volumen-Methode verwendet. Die komplizierte Geometrie der Spule und der inneren Teile erfordert eine drei-dimensionale Modellierung von Geometrie und Prozess. Die Induktionsberechnung wurde bei einer Frequenz von 11 kHz durchgeführt, und die Stromstärke wird derart gewählt, dass die Steuertemperatur an der Rückseite des Keimhalters erreicht wird.

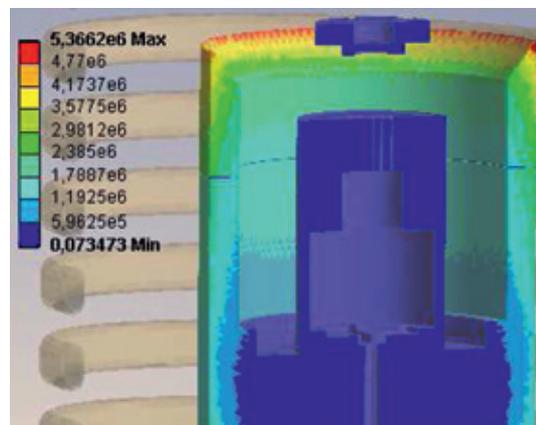


Fig. 7: Heat generation [W/m³] in the inner part of the equipment (at a cutting plane through the 3D model geometry)

Abb. 7: Wärmegenerierung [W/m³] im inneren Teil der Anlage (auf einer Schnittfläche der 3D-Geometrie).

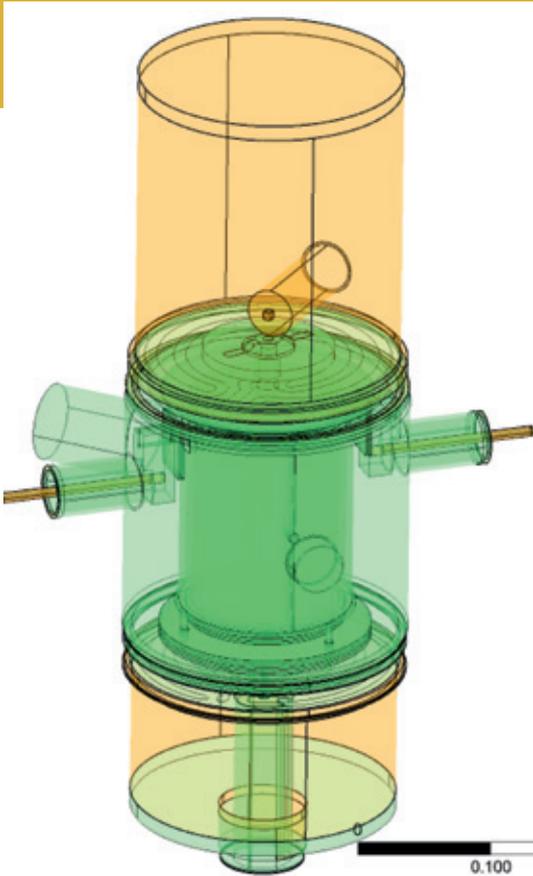


Fig. 8: Outer Geometry of the HTMS equipment with the three chambers at different gas pressures. The essential part is inside the middle chamber.

Abb. 8: Äußere Geometrie der HTMS-Anlage mit den drei Kammern bei unterschiedlichen Gasdrücken. Der wichtigste Teil ist in der mittleren Kammer.

target value, the temperature below the crucible is different: moving the coil from upper position, i.e. 0 mm, towards bottom changes the crucible temperature by a clearly larger amount than the computation yields. The slope of the experimental curves does not change due to gas pressure and gas flow rate. Hence, we suppose that our type of electromagnetic modelling is not yet accurate enough.

Thermal computations for High Temperature Mass Spectroscopy equipment for AlN powder investigation

The growth of AlN single crystal takes place via sublimation of source powder and condensation of the vapour. In order to investigate both the purity of the powder and the development of new species from chemical reactions the Group AlN crystal growth has developed a high temperature mass spectroscopy (HTMS) equipment [7]. For the purpose to check whether the temperature at powder container and species selector (skimmer) is in the correct range, whether the cooling water and some other sensitive parts are heated up not more than admissible and so on, we have performed a heat transfer and fluid flow analysis of the equipment by considering most of the technical details. The thermal computation was performed by the ANSYS-CFX Software. The complicated geometry requests a three-dimensional modelling of geometry and processes. The total geometry is shown in Fig. 8 The lowest chamber (600 mbar gas pressure) provides the nitrogen protection gas and carries the powder container in the middle chamber, but still under full pressure. The powder evaporates and a part of it enters the 0.15 mbar-part of the middle chamber and the most upper chamber (10^{-5} mbar) which hosts the spectroscopic device. The temperature field

Abb. 7 zeigt die Verteilung der Wärmegenerierung in den elektrisch leitenden Teilen, d.h. in den verschiedenen Arten von Graphit, in der inneren Region auf einer Schnittfläche in der dreidimensionalen Modellgeometrie. Die vertikale Position der Spule kann stetig eingestellt werden.

Im Fall einer fixierten Spulenstromstärke variiert die erzeugte Wärme in den Graphitteilen mit der Position. Den Berechnungen zufolge ist die erzeugte Wärme am größten, wenn die Graphitanordnung ziemlich in der senkrechten Mitte der Spule ist, d.h. dass diese Position die niedrigste Wärmegenerierung erfordert, um die Zieltemperatur an der Rückseite des Keimhalters zu erreichen. Die experimentellen Ergebnisse jedoch scheinen die beste Wärmeenerzeugung bei weiter oberen Positionen zu belegen. Wenn schließlich in der Berechnung und im Experiment die Keimhaltertemperatur auf die Zieltemperatur eingestellt wird, dann sind die Temperaturen unterhalb des Tiegels folglich unterschiedlich: die Spulerverschiebung von der oberen Position, d.h. von 0 mm, in Richtung Boden ändert die Tiegeltemperatur deutlich mehr als es die Berechnungen ergeben. Der Anstieg der experimentellen Kurve ändert sich auch nicht als Folge von Gasdruck und Gastromrate. Daher wird vermutet, dass die elektromagnetische Modellierung noch nicht ausreichend gründlich ist.

Thermische Berechnungen zur Hochtemperatur-Massenspektroskopie-Anlage für die AlN-Pulver-Untersuchungen

Die Züchtung von AlN-Einkristallen erfolgt über die Sublimation von Quellpulver und die Kondensation von Dampf. Um sowohl die Reinheit des Pulvers als auch die Generierung neuer Spezies aus chemischen Reaktionen zu untersuchen, hat die Gruppe AlN-Kristallzüchtung eine Hochtemperatur-Massenspektroskopie (HTMS)-Anlage entwickelt [7]. Um zu prüfen, ob die Temperatur an Pulverbehälter und Speziesfilter (Skimmer) im richtigen Intervall liegt und ob das Kühlwasser sowie einige andere empfindliche Teile nicht höher als zulässig aufgeheizt werden, wurde eine Wärmeübertragungs- und Strömungsuntersuchung der Anlage durchgeführt, welche die meisten technischen Details berücksichtigt. Die thermischen Berechnungen wurden ebenfalls mit ANSYS-CFX durchgeführt. Die Gesamtgeometrie wird in Abb. 8 gezeigt. Die unterste Kammer (600 mbar Gasdruck) stellt Stickstoff als Schutzgas zur Verfügung und platziert den Pulverbehälter auf Höhe der mittleren Kammer, aber immer noch beim genannten Druck. Das Pulver verdampft und ein Teil davon gelangt in den 0.15-mbar-Teil der mittleren Kammer und in die oberste Kammer (10^{-5} mbar), die das spektroskopische Gerät enthält. Das Temperaturfeld zwischen Behälter und Skimmer zeigt, dass die Temperaturdifferenz dazwischen etwa 40 Grad und damit noch zulässig ist. Darüber hinaus ist die Auslasstemperatur des Kühlwassers nur 10 bis 12 Grad höher als die Einlasstemperatur, was auch zulässig ist.

KMC-Simulationen von heteroepitaktischem Wachstum unter Einfluss von Verspannungen

Es wurde ein 3D kinetischer Monte-Carlo-Algorithmus eingesetzt, um die Strukturbildung bei der Heteroepitaxie von dünnen Schichten mit einem Beispielsatz von Eingabepara-

between container and skimmer reveals that the temperature difference between them is around 40 degree, which is still admissible. In addition, the outlet temperature of the cooling water is 10 to 12 degree higher than the inlet one, which is admissible, too.

KMC simulation of strain-influenced heteroepitaxial growth

We have investigated the surface patterns of heteroepitaxially grown thin films using a 3D kinetic Monte Carlo (KMC) algorithm with an example set of input parameters. For the simulations we have extended our KMC code to represent a 3D heteroepitaxial solid-on-solid model with a simple cubic structure, introduced recently in [6]. For the calculation of elastic strain energy induced by the lattice mismatch between the film and the substrate ball and spring model has been used. Simulations show that the surface structure exhibits a strong dependence on the misfit value. For a misfit in the range $\epsilon = 0.0 - 0.05$ the film experiences layer-by-layer growth. A transition from layer-by-layer to 3D (Volmer-Weber) growth is observed at $\epsilon = 0.055$: the roughness (mean square value) increases with increasing average thickness for misfits $\epsilon \geq 0.055$ as can be seen in Fig. 9. So far, only 4 neighbours of an adatom have been included in the computation of the hopping rates resulting in square-shaped 3D structures. Taking also the diagonal neighbours (next nearest neighbours) into account pyramidal 3D structures can be observed (see Fig. 10).

References

- [1] N. Dropka, Ch. Frank-Rotsch, U. Rehse, P. Lange, P. Rudolph, patent description DE 10 2010 041 061.
- [2] N. Dropka, U. Rehse, P. Rudolph, Proc. 8th Int. Conf. CFD Oil & Gas, Metallurgical and Process Industries SINTEF/NTNU, Trondheim, Norway, 21-23 June 2011
- [3] N. Dropka, et al., J. Crystal Growth **318**, 275 (2011)
- [4] P. Rudolph, J. Crystal Growth, 310, 1298 (2008)
- [5] N. Dropka, Ch. Frank-Rotsch, U. Rehse, P. Rudolph, "Numerical study on double-frequency TMFs at Cz growth of silicon crystals", GPCCG 2011, Frankfurt (Oder) / Slubice, Germany / Poland (2011)
- [6] G. Russo, P. Smereka, Computation of strained epitaxial growth in three dimensions by kinetic Monte Carlo, J. Comput. Phys. **214**, 809 (2006)
- [7] C. Gugushev, E. Moukhina, J. Wollweber, A. Dittmar, K. Böttcher, C. Hartmann, S. Golka, R. Fornari: In situ kinetic investigations during aluminium nitride purification and crystal growth processes by capillary coupled mass spectrometry, Thermochemica Acta **526**, 213 (2011)

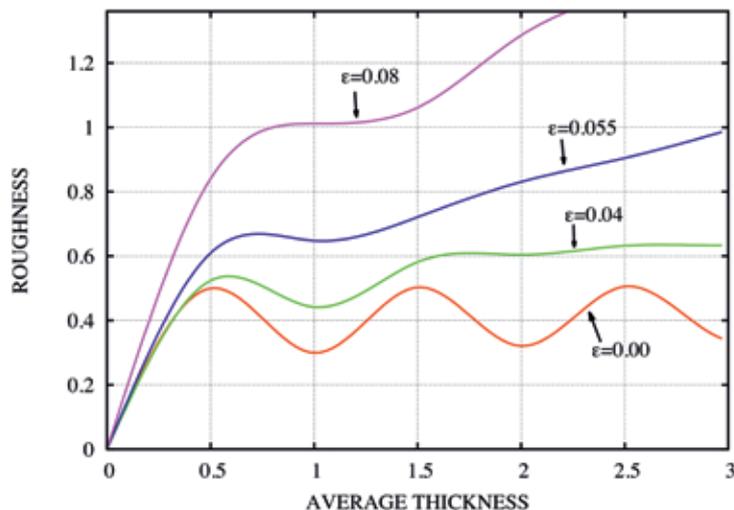


Fig. 9 Roughness of the epitaxial layer as a function of the average layer thickness.
Abb. 9: Rauheit der epitaktischen Schicht als Funktion der gemittelten Schichtdicke.

metern zu untersuchen. Für diese Simulation wurde unser KMC-Programm mit einem kürzlich für heteroepitaktisches Wachstum eingeführten 3D solid-on-solid-Modell erweitert [6]. Für die Berechnung der durch den Gitter-Misfit verursachten elastischen Verspannungsenergie wurde das sog. Ball-and-spring-Modell benutzt. Die Simulationen zeigen, dass die Oberflächenstruktur stark vom Wert des Misfits abhängt.

Für einen Misfit im Bereich $\epsilon = 0,0 - 0,05$ ergibt sich ein Lagenwachstum. Bei $\epsilon = 0,055$ geht das Lagenwachstum in ein 3D-(Volmer-Weber)-Wachstum über: die Rauigkeit (Mean-square-Wert) wächst mit zunehmender (gemittelter) Schichtdicke Misfit-Werte $\epsilon \geq 0.055$ wie aus Abb. 9 entnommen werden kann. Bisher wurden nur 4 Nachbarn eines Adatoms bei Berechnung der Hopping-Raten berücksichtigt. Deshalb ergeben sich quadratische 3D-Strukturen. Werden auch diagonale Nachbarn für die Berechnung berücksichtigt, dann ergeben sich pyramidale 3D-Strukturen (siehe Abb. 10).

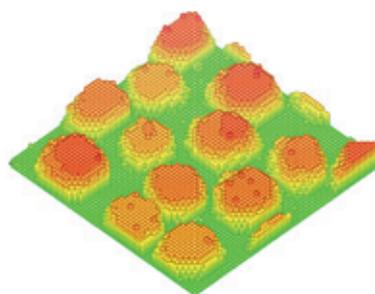


Fig. 10: 3D structures for $\epsilon=0.06$ when including next-nearest neighbours. Energies: adatom-substrate 0.73 eV, nearest neighbour 0.24 eV, next-nearest neighbour 0.12 eV.

Abb. 10: 3D-Strukturen für $\epsilon=0.06$ im Fall, dass diagonale Nachbarn bei der Berechnung berücksichtigt werden. Energien: Adatom-Substrat 0.73 eV, nächste Nachbarn 0.24 eV, diagonale Nachbarn 0.12 eV.

Physical Characterization

Head: Dr. K. Irmscher

Team: K. Banse, A. Kwasniewski, M. Naumann, M. Pietsch, Dr. M. Schmidbauer, Dr. T. Schulz

Cooperations: Fraunhofer-Institut für Integrierte Systeme und Bauelementetechnologie Erlangen; Freiburger Compound Materials GmbH; Humboldt-Universität zu Berlin; IHP/BTU Joint Lab Cottbus; Osram Opto Semiconductors GmbH, Regensburg; Paul-Drude-Institut, Berlin; Solarworld Innovations GmbH, Freiberg; Technische Universität Berlin; University of Arkansas, US

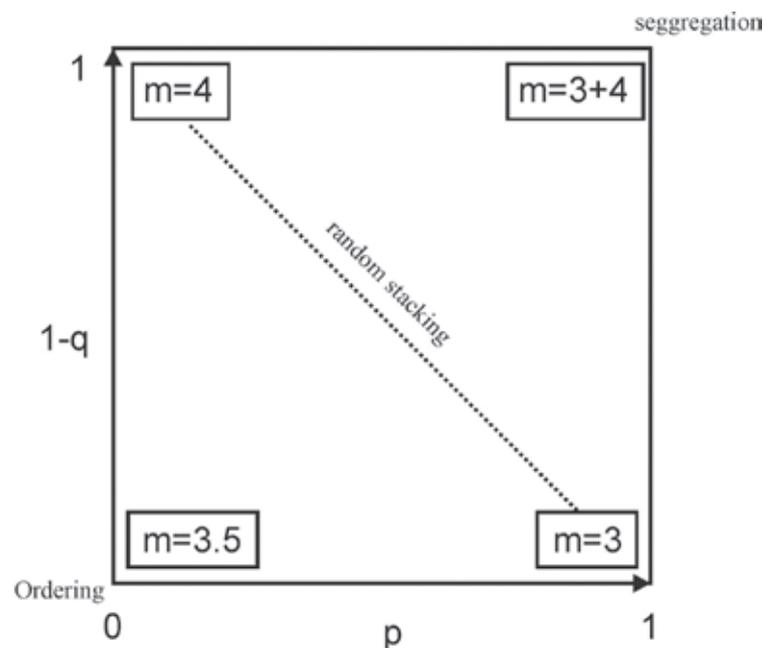


Fig. 1: Parametric diagram of ordered and disordered structures as a function of probabilities p and q (for further details see text)

Abb. 1: Parametrisches Diagramm von geordneten und ungeordneten Strukturen als Funktion der Wahrscheinlichkeiten p und q (weitere Erläuterungen im Text).

Overview

The group Physical Characterization is mainly concerned with investigations of bulk crystals and epitaxial layers grown at IKZ using X-ray diffraction, optical spectroscopy, electrical measurements, and related techniques. On one hand the results of these measurements provide necessary feedback to the crystal growers for improving and optimizing the growth processes. On the other hand interesting physical effects in these crystals may be revealed. Many important results are communicated in the individual reports of the respective crystal growth groups. Here we focus on three selected topics of our work: (i) The stacking disorder in sodium-bismuth-titanate epitaxial layers grown in the group Oxide Layers was investigated by the complementary methods transmission electron microscopy and X-ray scattering. In particular, the latter investigations were performed in collaboration with colleagues from the Paul Drude Institute, Berlin. (ii) Further progress was achieved in the characterization of the electrical properties of β - Ga_2O_3 single crystals grown by the Czochralski method in the group Oxides/Fluorides. This work is part of a joint German-U.S. American project. (iii) Laser damage in CaF_2 crystals is currently an issue we work on in cooperation with colleagues from the Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf.

Übersicht

Die Gruppe Physikalische Charakterisierung beschäftigt sich hauptsächlich mit der Untersuchung der im IKZ gezüchteten Volumenkristalle und epitaktischen Schichten mittels Röntgenbeugung, optischer Spektroskopie, elektrischen Messungen und verwandten Techniken. Einerseits liefern die Ergebnisse dieser Messungen die erforderliche Rückinformation an die Kristallzüchter, um die Züchtungsprozesse zu verbessern und zu optimieren. Andererseits können interessante physikalische Effekte nachgewiesen werden.

Viele wichtige Resultate werden in den Einzelberichten der entsprechenden Züchtungsgruppen mitgeteilt. Hier konzentrieren wir uns auf drei ausgewählte Themen unserer Arbeit: (i) Unordnungseffekte in der Stapelfolge epitaktischer Natrium-Bismut-Titanat-Schichten wurden mit den komplementären Methoden Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenstreuung untersucht. Insbesondere die Röntgenuntersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Kollegen des Paul-Drude-Instituts, Berlin, durchgeführt. (ii) Weitere Fortschritte wurden bei der Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften von β - Ga_2O_3 Einkristallen, die nach der Czochralski-Methode in der Gruppe Oxide/Fluoride gezüchtet werden, erreicht. Diese Arbeit ist Teil eines gemeinsamen deutsch-US-amerikanischen Projektes. (iii) Die Schädigung durch Laserstrahlung in CaF_2 -Kristallen ist derzeit ein Thema, das in Zusammenarbeit mit Kollegen vom Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf bearbeitet wird.

Ergebnisse

Unordnungseffekte in der Stapelabfolge epitaktischer Natrium-Bismut-Titanat-Schichten

Wir haben die strukturellen Eigenschaften von epitaktischen, ferroelektrischen Natrium-Bismut-Titanat-Schichten vom Typ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ untersucht, die mittels der metallorganischen chemischen Gasphasendeposition (MOCVD) auf SrTiO_3 (001)- und NdGaO_3 (110)-Substraten abgeschieden wurden. Eine ausführliche Beschreibung des Schichtwachstums und dessen Charakterisierung findet sich im Bericht "Oxidschichten". Ohne Verwendung von Natrium wird die reine $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -Phase beobachtet. Diese weist eine Aurivillius Kristallstruktur auf und besteht aus drei Perowskit-Einheiten ($m = 3$), die zwischen zwei begrenzende $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ Schichten eingebettet sind. Bei Erhöhung der Wachstumstemperatur oder des Na/Bi-Verhältnisses in den Quelllösungen wird ein höherer Anteil von Natrium-Atomen in die dünnen Schichten eingebaut. Zum Beispiel beobachtet man bei Wachstumstemperaturen von 750°C die reine $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ -Phase. Hier werden vier Perowskit-Einheiten zwischen zwei $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ Schichten eingebaut, weshalb dies als "($m = 4$)"-Phase bezeichnet wird.

Results

Stacking disorder in sodium-bismuth-titanate epitaxial layers

We have investigated the structural properties of ferroelectric sodium-bismuth-titanate epitaxial layers of the type $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ grown on SrTiO_3 (001) and NdGaO_3 (110) substrates by MOCVD (metalorganic chemical vapour deposition). A detailed description of epitaxial growth and characterization can be found in the report 'Oxide Layers'. Briefly, in the case of missing sodium the pure $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ phase is observed which exhibits an Aurivillius crystal structure consisting of three perovskite units between two $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ intermediate layers (" $m = 3$ "). On increasing the substrate temperature and the Na/Bi ratio in the source solutions an increasing amount of sodium will be incorporated in the thin films. For example, at high growth temperatures of 750°C the pure $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ phase can be observed. In this case four perovskite units are located between two $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ intermediate layers, and we call this the (" $m = 4$ ")-phase.

At lower temperatures or lower Na/Bi ratio a smaller amount of sodium atoms is incorporated, and the corresponding X-ray diffraction patterns display a complicated peak structure (see Fig.1 in report 'Oxide Layers'). High-resolution transmission electron micrographs (HR-TEM) show thin films consisting of 3-units and 4-units that are stacked in a irregular and random manner. In order to quantitatively account for the observed disorder, simulations of X-ray scattering have been performed in collaboration with Dr. V. Kopp and Dr. V. Kaganer from the Paul-Drude Institute (PDI) in Berlin. In this approach, the observed disorder is described by probabilities for different sequences of scattering elements. A concept of the stationary Markov chain has been used as model for such kind of disorder. In this model, the development of vertical stacking is determined by the parameters p and q , which are the probabilities to find a 3-unit after a 3-unit and to find a 3-unit following a 4-unit, respectively. The parametric diagram displayed in Fig. 1 illustrates the situation. For example, for $(p,q) \approx (0.5,0.5)$ the system shows complete disorder. On the other hand, for $(p,q) = (0,0)$ the pure $m = 4$ phase forms, while for $(p,q) = (0,1)$ one expects alternate stacking of 3-units and 4-units which can be assigned to the ordered $m = 3.5$ phase. With HR-TEM we were able to identify this phase, however, not in its pure ordered form but with a substantial amount of disorder. Since in the HR-TEM images we could very rarely observe a 4-unit followed by a 4-unit our thin films are characterized by values of θ close to 1.

Simulations have been performed for a variety of different samples and good agreement could be achieved. Fig. 2 exemplarily shows an X-ray diffraction pattern of a sodium-bismuth-titanate film (sample nbt145) grown on NdGaO_3 (110) along with a corresponding simulation. Slight deviations of the peak positions can be explained by the fact that the thin films are strained, while additional peaks in the angular range between $2\theta = 29^\circ$ and 33° may be caused by an impurity phase. Small deviations in the peak widths indicate that the

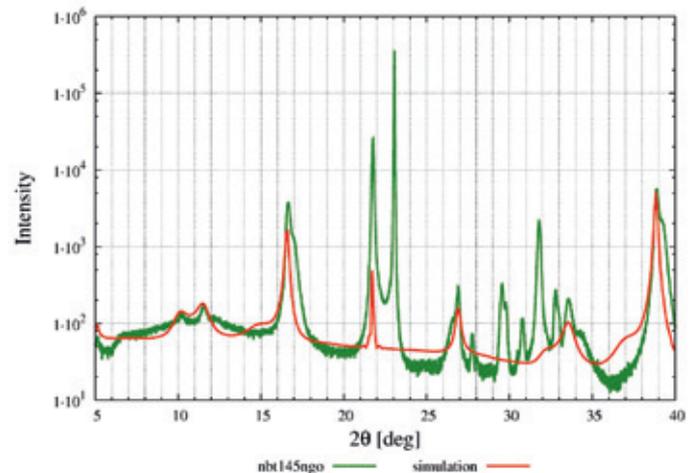


Fig. 2: X-ray diffraction pattern (2θ -w-scan) of a sodium-bismuth-titanate epitaxial layer grown on NdGaO_3 (110) substrate along with a simulation (V. Kopp, V. Kaganer, PDI Berlin) using a stationary Markov chain ($p = 0.68$, $q = 0.95$).

Abb. 2: Röntgenbeugungsmuster (2θ -w-Messung) einer epitaktischen Natrium-Bismut-Titanat-Schicht, aufgewachsen auf einem NdGaO_3 (110)-Substrat, im Vergleich mit einer entsprechenden Simulation (V. Kopp, V. Kaganer, PDI Berlin), der eine stationäre Markov-Kette ($p = 0.68$, $q = 0.95$) zugrunde liegt.

Bei kleineren Temperaturen oder kleinerem Na/Bi-Verhältnis wird dagegen ein geringerer Anteil von Natrium-Atomen eingebaut, und die entsprechenden Röntgenbeugungsmuster weisen eine komplizierte Linienstruktur auf (siehe auch Abb.1 im Bericht "Oxidschichten"). Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopiebilder (HR-TEM) zeigen, dass die dünnen Schichten aus einer unregelmäßigen, zufälligen Abfolge von 3er- und 4er-Einheiten bestehen. Um die beobachtete Unordnung auch quantitativ beschreiben zu können, wurden in enger Zusammenarbeit mit Dr. V. Kopp und Dr. V. Kaganer vom Paul-Drude Institut (PDI) in Berlin entsprechende Röntgensimulationen durchgeführt. In dem verwendeten Strukturmodell wird die beobachtete Unordnung durch Wahrscheinlichkeiten für unterschiedliche Abfolgen von Streuelementen beschrieben. Dies geschah im Rahmen einer stationären "Markov-Kette", bei der die Entwicklung der vertikalen Stapelung durch zwei Parameter p und q beschrieben wird. Diese bezeichnen die Wahrscheinlichkeit, eine 3er-Einheit nach einer 3er-Einheit, bzw. eine 3er-Einheit nach einer 4er-Einheit zu finden. Das parametrische Diagramm (Abb.1) veranschaulicht die Situation. Zum Beispiel zeigt das System für $(p,q) \approx (0.5,0.5)$ vollständige Unordnung. Auf der anderen Seite bildet sich für $(p,q) = (0,0)$ die reine ($m=4$)-Phase aus, während wir für $(p,q) = (0,1)$ eine alternierende Stapelung von 3er- und 4er-Einheiten erwarten, was als die geordnete ($m=3,5$)-Phase bezeichnet wird. Mittels HR-TEM konnten wir diese Phase identifizieren, allerdings nicht in ihrer reinen, geordneten Form, sondern mit einem beträchtlichen Anteil von Unordnung. Die HR-TEM-Bilder zeigen außerdem, dass nach einer 4er-Einheit sehr selten eine weitere 4er-Einheit folgt, weswegen unsere dünnen Schichten durch θ -Werte nahe 1 charakterisiert werden können.

Für eine Vielzahl von verschiedenen Proben wurden Simulationen durchgeführt und es konnte gute Übereinstimmung mit den experimentellen Kurven erzielt werden.

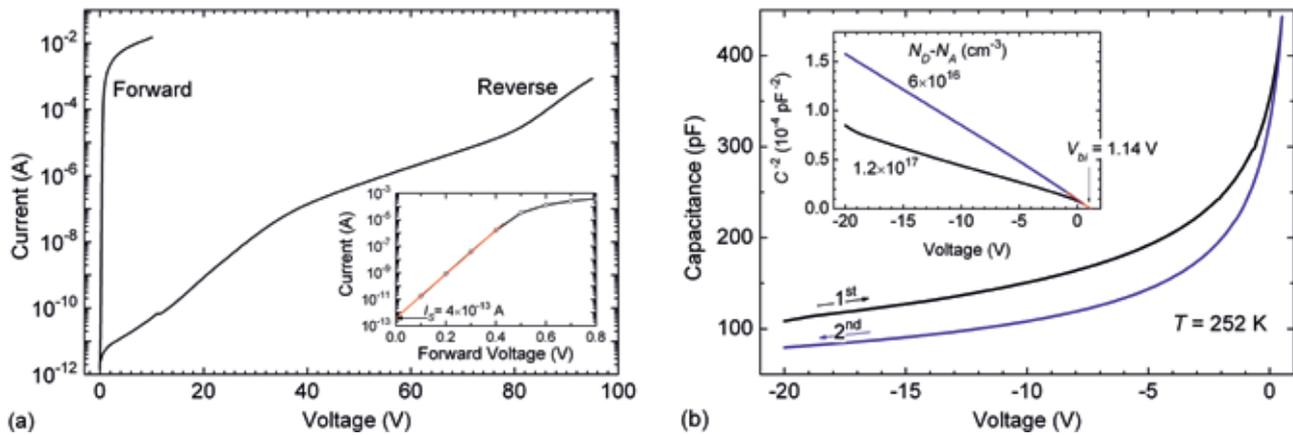


Fig. 3: I-V (a) and C-V (b) characteristics of a Ni Schottky contact (0.8 mm diameter) on the (100) surface of n-type β -Ga₂O₃. Inset of (a): The extrapolated I-V curve in the low forward voltage range results in a saturation current $I_S = 4 \times 10^{-13}$ A. Inset of (b): Extrapolation of the plot C^{-2} versus reverse voltage yields the built-in voltage $V_{bi} = 1.14$ V. In (b) the black curve (1st) and the blue one (2nd) belong to the following experimental conditions: Sample cooled down from room temperature to about 250 K with the reverse voltage (-20 V) on, then, the first C-V measurement was started with decreasing reverse voltage up to a forward voltage of 0.5 V and finally, the second C-V measurement was done with increasing reverse voltage. The estimated net donor concentrations for both C-V curves differ by about $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (see inset of (b)) being equal to the total concentration of deep electron traps.

Abb. 3: I-V (a) und C-V (b) Kennlinien eines Ni-Schottky-Kontaktes (0.8 mm Durchmesser) auf der (100)-Oberfläche von n-Typ β -Ga₂O₃. Einfügung in (a): Die extrapolierte I-V-Kennlinie für niedrige Spannungen ergibt einen Sättigungsstrom $I_S = 4 \times 10^{-13}$ A. Einfügung in (b): Die Extrapolation der Abhängigkeit C^{-2} von der Sperrspannung führt auf eine „built-in“ Spannung $V_{bi} = 1.14$ V. In (b) gehören die schwarze (1st) und die blaue (2nd) Kurve zu folgenden experimentellen Bedingungen: Probenabkühlung von Raumtemperatur bis etwa 250 K mit angelegter Sperrspannung (-20 V), dann die erste C-V-Messung mit abnehmender Sperrspannung bis zu einer Flussspannung von 0,5 V und schließlich die zweite C-V-Messung mit zunehmender Sperrspannung. Die für beide C-V-Kurven ermittelten Nettodonor-Konzentrationen unterscheiden sich um etwa $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (s. Einfügung (b)), was mit der Gesamtkonzentration tiefer Elektronenhaftstellen übereinstimmt.

stacking sequence in the films is not purely of short-range order (as assumed in the Markov chain) but exhibits a substantial amount of long-range order. The implementation of long-range-order in the simulations is presently in progress.

Electrical properties of β -Ga₂O₃ single crystals grown by the Czochralski method

Among the transparent semiconducting oxides the β -form of gallium sesquioxide is particularly interesting because of its extended transparency into the deep ultraviolet wavelength range. Due to the large band gap of β -Ga₂O₃ of about 4.7 eV strong absorption sets in only below 260 nm. In the framework of a joint German-U.S. American research project funded by Deutsche Forschungsgemeinschaft and National Science Foundation (for details see report of the group Oxides/Fluorides), β -Ga₂O₃ single crystals were grown and characterized at our institute.

The typical electrical parameters of nominally undoped β -Ga₂O₃ crystals grown by the Czochralski method from an iridium crucible under oxidizing atmosphere can be summarized as follows. All crystals were n-type with net donor concentrations between 6×10^{16} and $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. The Hall mobility of electrons was on average $130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at room temperature and attained a maximum of $500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at 100 K. Using the most reliable value of the effective electron mass of $0.28 m_0$, the analysis of the temperature dependent electron concentration requires to assume a partial compensation of the donors by acceptors at a concentration level between 5×10^{16} and $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. The ionization energy of the shallow donors decreased from 25 to 16 meV with increasing doping concentration. The extrapolation of this dependence to zero concentration yielded for the ionization energy of isolated donors a value of about 36 meV, being

Abb. 2 zeigt zum Beispiel ein experimentelles und das entsprechende simulierte Röntgenbeugungsmuster einer Natrium-Bismut-Titanat-Schicht (Probe nbt145), die auf einem NdGaO₃ (110)-Substrat gewachsen wurde. Geringfügige Abweichungen der Peak-Positionen rühren von den in der dünnen Schicht vorhandenen vertikalen Verzerrungen her. Dagegen lassen sich die in den Simulationen nicht reproduzierten Peaks im Winkelintervall zwischen $2\theta = 29^\circ$ und 33° durch eine Verunreinigung erklären. Kleine Abweichungen der Linienbreiten deuten darauf hin, dass die Ordnung in der Stapelabfolge in den Schichten nicht kurzreichweitig ist (wie es bei einer Markov-Kette angenommen wird), sondern auch langreichweitige Anteile besitzt. Die Berücksichtigung von langreichweitiger Ordnung in den Simulationen ist zurzeit in Entwicklung.

Elektrische Eigenschaften β -Ga₂O₃ Czochralski-Einkristallen

Unter den transparenten, halbleitenden Oxiden ist die θ -Phase von Galliumsesquioxid von besonderem Interesse, weil sich ihre Transparenz bis in den tiefen ultravioletten Wellenlängenbereich hinein ausdehnt. Wegen der großen Bandlücke von etwa 4.7 eV setzt starke Absorption erst unterhalb von 260 nm ein. Im Rahmen eines gemeinsamen deutsch-US-amerikanischen Forschungsprojektes, das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der National Science Foundation finanziert wird, wurden β -Ga₂O₃-Einkristalle in unserem Institut gezüchtet und charakterisiert (s. a. Bericht der Gruppe Oxide/Fluoride).

Die typischen elektrischen Parameter von nominell undotierten β -Ga₂O₃-Kristallen, die nach der Czochralski-Methode aus einem Iridium-Tiegel unter oxidierender Atmosphäre gezogen worden waren, lassen sich wie folgt zusammenfassen. Alle Kristalle waren vom n-Typ mit Net-

consistent with effective-mass theory. Sample annealing in oxidizing atmosphere shows that there are at least two shallow donor impurities or defects present in our crystals. Silicon on gallium site may constitute one of these donor impurities since the atomic silicon concentration in the crystals was determined by secondary ion mass spectrometry to be at a level of $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Three deep electron traps were found by deep level transient spectroscopy (DLTS) at 0.55 eV, 0.74 eV, and 1.04 eV below the conduction band edge. The trap at $E_C - 0.74 \text{ eV}$ was detected in all samples with concentrations up to mid 10^{16} cm^{-3} and seemed to be the dominating compensating acceptor in our crystals.

For the Ni Schottky diodes, that were prepared for the DLTS measurements, the barrier height could be determined from current-voltage (*I-V*) and capacitance-voltage (*C-V*) characteristics (see Fig. 3). A value of $\Phi_B = (1.1 \pm 0.1) \text{ V}$ was obtained for the Schottky barrier height of Ni on the (100) surface of *n*-type $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. It should be noted that the *I-V* characteristics of our simply prepared Ni Schottky diodes (Fig. 3(a)) exhibited a quite high performance. Design improvements seem possible so much, that Schottky barrier devices on single crystalline, *n*-type (100) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ promise potential applications, such as high-power Schottky diodes, solar-blind photodetectors or metal-semiconductor field-effect transistors with the added value of UV-VIS transparency.

Laser damage in calcium fluoride crystals

Ytterbium doped CaF_2 crystals are promising candidates for diode pumped high-power and high-energy laser systems. Favourable properties for this purpose are the high thermal conductivity of CaF_2 and the long emission lifetime as well as relatively large absorption and emission cross sections of the Yb related, laser-active centre. An important issue for the reliability of such laser systems is the laser-induced damage. In collaboration with colleagues from the Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf we have started an investigation of laser-induced damage and degradation in doped and undoped CaF_2 crystals by laser scattering tomography (LST). In particular, the relation between crystal quality and damage resistance is of interest. Our LST technique allows the detection and localisation of sub-micron precipitates inside the crystals and is therefore well suited to explore the initial stages of the damage process. In Fig. 4 an LST image of a CaF_2 window intended for UV laser applications is shown. The window had been partly irradiated by the 193 nm line of an ArF excimer laser. In the irradiated region one can recognize intense light scattering due to heavily decorated grain boundaries and dislocations. In the non-irradiated zone only weak light scattering resulting from small precipitates at grain boundaries is visible. One can conclude that the high-power laser radiation leads to a tremendous growth of the originally present precipitates at dislocations and grain boundaries. Further investigations aim at a detailed determination of the damage process in dependence on the structural crystal quality and Yb doping concentration.

donatorkonzentrationen zwischen 6×10^{16} und $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Die Hall-Beweglichkeit der Elektronen betrug im Mittel $130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur und erreichte ein Maximum von $500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 100 K. Wenn der gegenwärtig zuverlässigste Wert der effektiven Elektronenmasse von $0,28 m_0$ für die Analyse der temperaturabhängigen Elektronenkonzentration verwendet wird, so muss man eine teilweise Kompensation der Donatoren durch Akzeptoren auf einem Konzentrationsniveau zwischen 5×10^{16} und $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ annehmen. Die Ionisierungsenergie der flachen Donatoren nahm von 25 auf 16 meV ab bei zunehmender Dotierungskonzentration. Die Extrapolation dieser Abhängigkeit in Richtung verschwindender Konzentration ergab für die Ionisierungsenergie isolierter Donatoren einen Wert von etwa 36 meV, was konsistent mit der Effektiv-Massen-Theorie ist. Die Temperung der Proben in oxidierender Atmosphäre zeigte, dass es wenigstens zwei flache Donatorverunreinigungen oder -defekte in unseren Kristallen gibt. Silizium auf einem Gallium-Platz dürfte eine dieser Donatorverunreinigungen darstellen, da die atomare Siliziumkonzentration in den Kristallen, die mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie bestimmt worden war, auf einem Niveau von $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ lag.

Drei tiefe Elektronenhaftstellen wurden mittels Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) bei 0,55 eV, 0,74 eV und 1,04 eV unterhalb der Leitungsbandkante gefunden. Die Haftstelle bei $E_C - 0,74 \text{ eV}$ wurde in allen Proben mit Konzentrationen bis Mitte 10^{16} cm^{-3} nachgewiesen und könnte der dominierende Akzeptor in unseren Kristallen sein.

Für die Nickel-Schottky-Dioden, die für die DLTS-Messungen präpariert worden waren, konnte die Barrierenhöhe aus Strom-Spannungs- (*I-V*) und Kapazitäts-Spannungs- (*C-V*) Kennlinien (s. Abb. 3) bestimmt werden. Es ergab sich ein Wert von $\Phi_B = (1.1 \pm 0.1) \text{ V}$ für die Schottky-Barrierenhöhe von Ni auf der (100) Oberfläche von *n*-Typ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Erwähnenswert ist, dass die *I-V*-Kennlinien (Abb. 3(a)) eine recht hohe Leistungsfähigkeit unserer einfach präparierten Ni-Schottky-Dioden aufzeigen. Verbesserungen im Dioden-Design scheinen in einem Maße möglich, dass Schottky-Barrieren-Bauelemente auf *n*-Typ (100) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Einkristallen potentielle Anwendungen wie Hochleistungs-Schottky-Dioden, solarblinde Photodetektoren oder Metall-Halbleiter-Feldeffekttransistoren mit dem zusätzlichen Vorteil der UV-VIS-Transparenz versprechen.

Laserschädigung in Kalziumfluorid

Ytterbium dotierte CaF_2 -Kristalle sind aussichtsreiche Kandidaten für diodengepumpte Hochleistungs- und Hochenergie-Lasersysteme. Für diesen Zweck vorteilhafte Eigenschaften sind die hohe thermische Leitfähigkeit von CaF_2 und die lange Emissionslebensdauer als auch die relativ großen Absorptions- und Emissionsquerschnitte des mit Yb in Beziehung stehenden, laseraktiven Zentrums. Ein wichtiger Aspekt für die Zuverlässigkeit solcher Lasersysteme ist die laserinduzierte Schädigung. In Zusammenarbeit mit Kollegen vom Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf haben wir damit begonnen, laserinduzierte Schädigung und

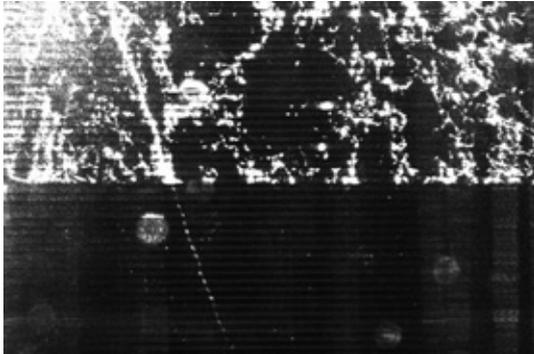


Fig. 4: LST image of a single crystalline CaF_2 window intended for UV laser applications. Adjacent crystal parts were irradiated by the 193 nm line of an ArF excimer laser (top) and non-irradiated (bottom), respectively. (Image size: 2.87 x 1.97 mm²)

Abb. 4: LST-Bild eines einkristallinen CaF_2 -Fensters, das für UV-Laseranwendungen vorgesehen ist. Gezeigt sind benachbarte Kristallbereiche, von denen der obere mit der 193-nm-Linie eines ArF-Excimer-Lasers bestrahlt wurde, während der untere unbestrahlt blieb. (Bildgröße: 2.87 x 1.97 mm²).

Degradation in dotierten und undotierten CaF_2 -Kristallen mittels Laser Scattering Tomography (LST) zu untersuchen. Insbesondere ist die Beziehung zwischen Kristallqualität und Schädigungsresistenz von Interesse. Unsere LST-Technik erlaubt den Nachweis und die Lokalisierung von Submikrometer-Ausscheidungen innerhalb der Kristalle und ist deshalb gut geeignet, die Anfangsstadien des Laserschädigungsprozesses zu erkunden. In Abb. 4 ist ein LST-Bild eines für UV-Laseranwendungen konzipierten CaF_2 -Fensters gezeigt. Das Fenster war teilweise mit der 193-nm-Linie eines ArF-Excimer-Lasers bestrahlt worden. Im bestrahlten Gebiet kann man intensive Lichtstreuung infolge stark dekorierte Korngrenzen und Versetzungen beobachten. Im nichtbestrahlten Gebiet ist nur schwache Lichtstreuung, die von kleinen Präzipitaten an Korngrenzen herrührt, zu sehen. Man kann schlussfolgern, dass die Hochleistungslaserstrahlung zu einem enormen Wachstum der ursprünglich vorhandenen Präzipitate an Versetzungen und Korngrenzen führt. Weitere Untersuchungen zielen auf eine detaillierte Bestimmung des Laserschädigungsprozesses in Abhängigkeit von der strukturellen Kristallqualität und der Yb-Dotierungskonzentration.

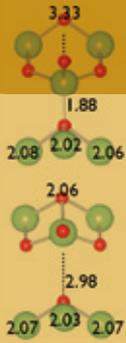
Electron Microscopy

Head: Dr. M. Albrecht

Team: Dr. M. Albrecht, K. Banse, Dr. M. Korytov, T. Markurt, M. Naumann, Dr. T. Schulz, T. Remmele

External Funding: BMBF, EU, DFG, industry

Cooperations: AZZURRO Semiconductors AG, Magdeburg; Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications CNRS, Valbonne; FR; Ecole Polytechnique Federal de Lausanne; CH; Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie Berlin; Humboldt-Universität zu Berlin; Institute for High Pressure Physics, Polish Academy of Sciences, Warszawa; PL; North Carolina State University, Raleigh; US; OSRAM Optical Semiconductors, Regensburg; Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg; Paul-Drude-Institut Berlin; Technische Universität Berlin; TopGaN, Warszawa, PL; University of California Santa Barbara, US



Overview

The electron microscopy group performs scientific service and basic research in the field of characterization of crystalline material by means of electron microscopy. Main focus is the relation between physical properties and structure. The methods cover the whole field of scanning electron microscopy, i.e. energy and wavelength dispersive spectroscopy, electron backscatter diffraction, cathodoluminescence and transmission electron microscopy, i.e. aberration corrected transmission electron microscopy and scanning transmission electron microscopy with atomic resolution. The team works in close collaboration with the groups performing crystal growth. Standard characterization of surfaces and composition, phase analysis and analysis of inclusions are performed as well as basic analyses of growth and relaxation mechanisms and crystal defects. Besides this, methodological work is done to improve imaging techniques and to adopt them to the specific problems and to current work at the institute. The group works in collaborative national and international research projects.

Since some of the results are described in the individual reports of the groups working in crystal growth the following chapter will highlight three selected topics of our current work: (i) the *in-situ* study of small polarons in Ga_2O_3 , which is performed as part of a project in the framework of the World Materials Network of the "Deutsche Forschungsgemeinschaft" and the "National Science Foundation" (U.S.A); (ii) Elaboration of ZnO substrates for development of high-efficient light-emitting diodes, part of a project performed between Paul-Drude-Institut, the polish company TopGaN and IKZ in the framework of the EU project SINOPLE, and (iii) Growth and relaxation mechanisms of AlN-interlayers for thermal mismatch accommodation in GaN on silicon substrates performed in a collaborative project between AZZURRO Semiconductors, Magdeburg, University of Magdeburg, Paul-Drude-Institut, OSRAM Optical Semiconductors and IKZ.

Results

In-situ observation of small polarons in gallium oxide

The movement of a carrier in a perfect crystal is governed by the electronic structure of the material and by the way the carrier polarizes its host. If carrier-lattice coupling is weak, this accounted for by an increased effective mass. In case of strong carrier-lattice coupling carriers can be immobilized and selftrap. Such selftrapped carriers, small polarons, move through the lattice by hopping instead of diffusion. Selftrapping has been reported for electrons, holes

Übersicht

Die Arbeitsgruppe Elektronenmikroskopie führt wissenschaftlichen Service und Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Charakterisierung kristalliner Materialien mit elektronenmikroskopischen Methoden durch. Schwerpunkt ist die Beziehung zwischen physikalischen Eigenschaften und Struktur. Die Methoden reichen von der Rasterelektronenmikroskopie (energie- und wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie, Elektronenrückstreubeugung (EBSD), Kathodolumineszenz) über die Ionenstrahlbearbeitung bis zur Transmissionselektronenmikroskopie (aberrationskorrigierte Transmissionselektronenmikroskopie und Raster-Transmissionselektronenmikroskopie mit atomarer Auflösung). Die Arbeitsgruppe arbeitet in enger Zusammenarbeit mit den Gruppen des Kristallwachstums. Neben der Standardcharakterisierung von Oberflächen, der Analyse von chemischen Zusammensetzungen, von Phasen und Einschlüssen werden insbesondere grundlegende Arbeiten zu Wachstums- und Relaxationsprozessen sowie zu Kristalldefekten durchgeführt. Einen weiteren Schwerpunkt bilden methodischen Arbeiten, um bildgebende Verfahren zu verbessern und sie auf die spezifischen Probleme und die laufenden Arbeiten am Institut anzupassen. Die Gruppe arbeitet an gemeinsamen nationalen und internationalen Forschungsprojekten.

Da einige der Ergebnisse der Elektronenmikroskopie in den Berichten der Arbeitsgruppen der Kristallzüchtung vertreten sind, sollen im folgenden drei ausgewählte Themen unserer derzeitigen Arbeit dargestellt werden: (i) die *in-situ*-Untersuchung von kleinen Polaronen in Ga_2O_3 , die im Rahmen, eines Projekts der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“ und der „National Science Foundation“ (USA) durchgeführt wird, (ii) Epitaxie von InGaN auf ZnO-Substraten für die Entwicklung von hocheffizienten Leuchtdioden, Arbeiten im Rahmen eines Projektes, an dem das Paul-Drude-Institut, das polnischen Unternehmen TopGaN und das IKZ im Rahmen des EU-Projektes SINOPLE beteiligt sind, und (iii) Wachstums- und Relaxationsprozesse von AlN-Zwischenschichten für die Reduktion thermischer Fehlpassungsspannungen von GaN auf Silizium-Substraten, Arbeiten die in einem gemeinsamen Projekt zwischen AZZURRO Semiconductors, Magdeburg, der Universität Magdeburg, dem Paul-Drude-Institut, OSRAM Opto Semiconductors und dem IKZ durchgeführt wurden.

Ergebnisse

In-situ Beobachtung kleiner Polaronen in Ga_2O_3

Der Transport von Ladungsträgern im ungestörten Kristall wird von dessen elektronischer Struktur und der Polarisierung

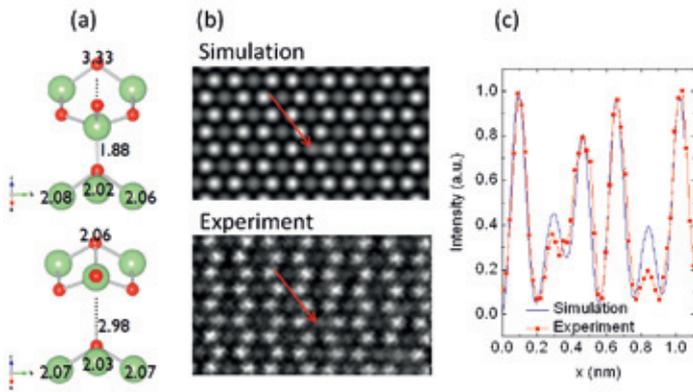


Fig. 1: (a) Structural model of a polaron in Ga_2O_3 . Oxygen atoms are red, Ga atoms are green. The upper model shows the pristine crystal, the lower the polaron. The Ga atom shifts by 0.11 nm. (b) The comparison between simulated and experimental contrast of a polaron in 101 projection shows an excellent agreement between experiment and simulation. (c) Comparison of line scans taken at the simulated and experimental image.

Abb. 1 (a) Strukturelles Modell eines Polaron in Ga_2O_3 . Sauerstoffatome sind rot, Gallium-Atome grün dargestellt. Die obere Abbildung zeigt den ungestörten Kristall, die unter das Polaron. Das Gallium-Atom verschiebt sich um 0.11 nm. (b) Der Vergleich des simulierten Kontrastes mit dem des experimentellen Bildes zeigt eine hervorragende Übereinstimmung. (c) Vergleich des Linienprofils von simuliertem und experimentellem Kontrast aus Abbildung (b).

and excitons. It influences a number of physical properties such as electrical and thermal conductivity, specific heat and optical emission. For example in oxides and alkali halides, luminescence is governed by selftrapped excitons, which causes a strong Stokes shift between excitation and emission. Selftrapping may enable defect processes and can be used to intentionally modify materials. Up to now selftrapping of carriers has been evidenced only by indirect measurements. Only very recently Rønnow et al. (Nature 440, 1025 (2006)) observed by scanning tunneling microscopy of $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ signatures that were interpreted as polarons localized by some lattice defects. Using the new aberration corrected transmission electron microscope, we were able to observe in-situ the appearance of small intrinsic polarons in Ga_2O_3 . The work was performed in the framework of common research project between IKZ and the University of California S. Barbara (UCSB). Single crystals were grown by the Czochralski technique at IKZ. The group of C. Van de Walle at UCSB calculated the structure of a small polaron by hybrid functions. The small polaron is essentially a hole bound to one of the oxygen atoms. Bonding of the hole to the oxygen atom leads to a bond breaking of the Ga atom and in turn to a strong lattice relaxation. Thereby the Ga atom moves by 0.11 nm from its equilibrium position. Fig. 1 shows the pristine crystal and the polaron. Based on the model from ab-initio calculations we simulated the contrast. It was found that for very thin sample thicknesses in the range of 2 unit cells, a slightly negative spherical aberration and a positive defocus the polaron can be observed. Fig. 1b and c shows image simulations and corresponding linescans for pristine material and the polaron. Samples for TEM were prepared by cleaving the crystal. By this technique areas of $100 \times 100 \text{ nm}^2$ with a thickness of 2.4 nm and below were obtained. Fig. 2 shows a series of images of such a thin sample under optimized imaging conditions. At $t=0$ s the structure exhibits the contrast of pristine Ga_2O_3 . At $t=2.7$

s the contrast of the lattice is determined by the charge carrier. If the polarization is weak, the interaction of the charge carrier with the lattice can be described by the effective mass. If the interaction of the charge carrier with the induced polarization is strong, the charge carrier can be localized in the lattice. Such self-localizing (selftrapped) charge carriers, which are also referred to as small polarons, do not move but hop between lattice sites (hopping). Self-localization was observed for electrons, holes and excitons. This influences physical properties such as electrical and thermal conductivity, specific heat and optical emission. For example, the photoluminescence of oxides and halides is determined by the self-localization of excitons, which leads to a strong Stokes shift between optical absorption and emission. Self-localization can contribute to the formation of intrinsic defects and to the modification of materials.

Only recently Rønnow et al. (Nature 440, 1025 (2006)) used scanning tunneling microscopy to observe small polarons on the surface of $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ structures. With the new aberration corrected transmission electron microscope we were able to observe in-situ the appearance of small intrinsic polarons in Ga_2O_3 . The work was performed in the framework of a common research project between the Leibniz-Institut für Kristallzüchtung and the University of California, S. Barbara (UCSB) through the group of C. Van de Walle at UCSB. Single crystals were grown by the Czochralski technique at IKZ. The group of C. Van de Walle at UCSB calculated the structure of a small polaron by hybrid functions. Fig. 1 shows the polaron and the pristine crystal. The small polaron is essentially a hole bound to one of the oxygen atoms. The binding of the hole to the oxygen atom leads to a bond breaking of the Ga atom, which results in a strong lattice relaxation. Consequently, the Ga atom moves by 0.11 nm from its equilibrium position. Based on the model from ab-initio calculations we simulated the contrast. It was found that for very thin sample thicknesses in the range of 2 unit cells, a slightly negative spherical aberration and a positive defocus the polaron can be observed. Fig. 1b and c show image simulations and corresponding linescans for pristine material and the polaron. Samples for TEM were prepared by cleaving the crystal. By this technique areas of $100 \times 100 \text{ nm}^2$ with a thickness of 2.4 nm and below were obtained. Fig. 2 shows a series of images of such a thin sample under optimized imaging conditions. At $t=0$ s the structure exhibits the contrast of pristine Ga_2O_3 . At $t=2.7$

s at the centre of the image a contrast that resembles the polaron can be seen. A comparison between experimental images and simulations shows excellent agreement. After 7s the structure relaxes back to the pristine structure. Analysing a large number of experimental images we can observe excitation and transfer processes of polarons in real time. These analyses show that aberration corrected transmission electron microscopy offers new possibilities to study atomic defects, charge transfer and lattice relaxation processes in situ.

ZnO as substrate for green (In,Ga)N based light-emitting diodes

Indium gallium nitride ((In, Ga)N) based alloys offer great potential for the development of high-efficient light-emitting diode structures operating in the whole visible spectrum. A critical issue for the fabrication of (In,Ga)N-based devices is the large lattice and thermal mismatch with the available substrates (sapphire, Si, SiC) or even with bulk GaN. Heteroepitaxial growth of InN at largely mismatched substrates leads to a high density of threading dislocations that are detrimental for proper device operation. Besides, lattice strain in the In-rich active layers produces a strong internal piezo-electric field, which separates the carriers and thus drastically reduces the light-emitting efficiency.

In the framework of the EU project SINOPLÉ between Paul-Drude-Institut, Berlin, the Max-Planck-Institut für Eisenforschung, TopGaN, Warsaw and IKZ we study the growth of InGaN-based heterostructures on ZnO substrates for use in green light emitting diodes and lasers. ZnO has the same in-plane lattice parameter as (In,Ga)N alloy with 18% of In. Since dislocation free quality ZnO substrates with large sizes are available, the realization of high heterostructures with high In- content and reduced strain in the active layer would be possible. However, the use of ZnO substrates for III-nitride semiconductor growth is impeded by the high reactivity of ZnO, which increases with increasing growth temperature and leads to unwanted Ga-containing compounds at the interface. Therefore we started from the In-rich site with growth of InN and studied a series of samples grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy in a wide range of the growth temperatures on Zn- and O-polar substrates. All samples were investigated using our aberration corrected transmission electron microscope (TEM).

Our TEM study revealed that InN grows in the whole range of growth temperatures monocrystalline. The polarity of the InN epilayer follows that of the ZnO substrate: In-polar InN films are grown on Zn-face ZnO and N-polar InN films on O-face ZnO. Besides, no domains of inverted polarity were found. The InN/ZnO interface is abrupt, but not atomically flat (Fig. 3). It was found that the boundary between InN and ZnO is formed of nanosize facets with typical length between 2 and 5 nm.

The InN epilayer morphology strongly depends on the growth temperature. Low temperature growth results in formation of basal stacking faults and inclusions of cubic InN along the interface. Interfacial reactions between InN and

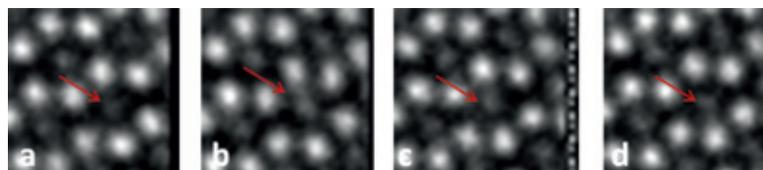


Fig. 2: A series of images of thin Ga_2O_3 samples under optimized imaging conditions. (a) At $t=0$ s the structure exhibits the contrast of pristine Ga_2O_3 . (b) At $t=2.4$ s at the centre of the image a contrast that resembles the polaron can be seen. (c) At $t=5.6$ s, the polaron is still present. (d) At $t=7.2$ s the crystal is relaxed into the equilibrium configuration.

Abb. 2: Eine Serie von Abbildungen einer 2 Monolagen dicken Ga_2O_3 Probe unter optimierten Bedingungen die die Bildung und Relaxation eines Polarons zeigt. (a) Zum Zeitpunkt $t = 0$ s ist die Struktur ungestört. (b) Zum Zeitpunkt $t = 2,4$ ist ein Polaron zu erkennen. (c) bei $T = 4,6$ s, ist das Polaron noch vorhanden. (d) Bei $t = 7,2$ s ist der Kristall wieder ungestört.

Der Vergleich zwischen experimentellen Bildern und Simulationen zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung. Nach 7,2 s rekombiniert das Polaron und die Struktur ist wieder ungestört. Diese Analysen zeigen, dass aberrationskorrigierte Transmissionselektronenmikroskopie die Möglichkeiten eröffnet atomare Defekte, Ladungstransfer und Gitter-Relaxation Prozesse in situ zu untersuchen.

ZnO als Substrat für grüne InGaN basierte Leuchtdioden

Indium-Gallium-Nitrid ((In,Ga)N)-basierte Legierungen bieten ein großes Potenzial für die Entwicklung von hocheffizienten lichtemittierenden Dioden (LED) im gesamten sichtbaren Spektrum. Ein kritischer Punkt für die Herstellung von (In,Ga)N-basierten Bauelementen ist die große Fehlpassung von Gitterparameter und thermischem Ausdehnungskoeffizient zu den verfügbaren Fremdsubstraten (Saphir, Si, SiC) oder sogar GaN. Heteroepitaktisches Wachstum von (In,Ga)N auf Substraten mit hoher Gitterfehlpassung hat eine hohe Dichte von Threading-Versetzungen zur Folge, die die Effizienz des Bauelements negativ beeinflussen. Außerdem führt die Fehlpassungsspannung der In-reichen aktiven Schichten zu starken piezoelektrischen Feldern, die die Ladungsträger trennt und damit die Effizienz der LED deutlich reduziert.

Im Rahmen des EU-Projektes SINOPLÉ, an dem das Paul-Drude-Institut, das Max-Planck-Institut für Eisenforschung Düsseldorf, TopGaN, Warschau und das IKZ beteiligt sind, studieren wir das Wachstum von InGaN-basierten Heterostrukturen auf ZnO Substraten für den Einsatz in grünen Leuchtdioden und Lasern. ZnO hat den gleichen in-plane Gitterparameter wie (In,Ga) N-Legierung mit 18% Indium. Da versetzungsfreie hochwertige ZnO Substrate mit großen Durchmessern kommerziell verfügbar sind, wäre die Realisierung von Heterostrukturen mit hohem In-Gehalt und reduzierter Gitterspannung in der aktiven Schicht möglich. Allerdings wird der Einsatz von ZnO Substraten für das Wachstum von III-Nitrid-Halbleitern durch die hohe Reaktivität von ZnO erschwert; mit zunehmender Wachstumstemperatur bilden sich unerwünschten Ga-haltige Verbindungen an der Grenzfläche. Deshalb haben wir zunächst mit dem Wachstum einer Reihe von Proben mit hohem In-Gehalt begonnen: Die Schichten wurden durch Plasma-assistierte

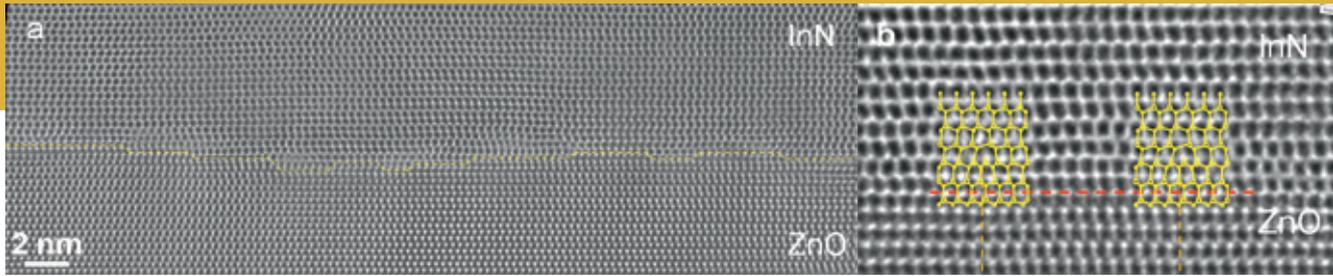


Fig.3: (a) Interface between ZnO and InN. The image is taken under conditions of amplitude contrast, i.e. atoms appear dark. The interface is rough at atomic scale. (b) Detail of the interface showing two a-type 60° dislocations at the InN/ZnO (0001) interface.

Abb. 3: (a) Grenzfläche zwischen ZnO und InN. Die Abbildung zeigt die Grenzfläche im Amplitudenkontrast (Atomsäulen erschienen dunkel). Die Grenzfläche ist auf atomarer Skala rau. (b) Detail der Grenzfläche. An der InN/ZnO Grenzfläche gleichen 60°-Versetzungen a-Typ Versetzungen ($b=1/2\langle 11-20 \rangle$) die Fehpassung aus.

ZnO become important above 500°C. It should be noted, that In_2O_3 inclusions form directly inside the ZnO substrate. At higher growth temperature formation of voids at the interface is favored.

The dislocation distribution essentially depends on the film polarity. While films grown on O-polar surfaces almost exclusively exhibit a-type threading dislocations, the majority of threading dislocations in films grown on Zn-polar surfaces are of (a+c) type. The TEM observations are completely coherent with data obtained by X-ray diffraction.

High-resolution TEM was used to analyze the misfit dislocation core structure. It was found that for both substrate orientations a regular network of a-type misfit dislocations is formed at the InN/ZnO interface. In the case of O-polar surfaces, only 60° perfect dislocations were observed (Fig 3 (b)), whereas for Zn-polar surfaces formation of partial dislocations was evidenced.

The experimentally obtained information about the epilayer morphology is essential to find optimal conditions for growth of low-strained high-quality (In,Ga)N alloys on ZnO substrates.

Growth and relaxation mechanisms of AlN-interlayers for thermal mismatch accommodation in GaN on silicon substrates

The growth of GaN on silicon substrates is an attractive low cost alternative to the technology based on sapphire or SiC. A major challenge in growing thick GaN-layers on silicon is the big difference in their thermal expansion coefficients, which causes tensile thermal strain during cooldown and subsequent cracking of the layer. Several authors have shown that the insertion of low temperature (LT) AlN-interlayer (IL) induces additional compressive stress to the GaN layer during growth, which counterbalances the tensile strain that appears during cooling and thus prevents cracking. However, while thick, crackfree GaN-layers on silicon has been demonstrated, the underlying mechanism, which leads to compressively strained GaN on top of the LT AlN-IL is far from well understood.

In the framework of a collaborative project between Universität Magdeburg, AZZURRO Semiconductors, Magdeburg, Paul-Drude-Institut, OSRAM Opto Semiconductors and IKZ we study the buildup of compressive strain by AlN-interlayers by aberration corrected transmission electron microscopy (TEM). In cross-section, we find misfit dislocations (MD) at both interfaces of the LT AlN-IL. Quantitative analysis of the dislocation densities at the upper and lower

Molekularstrahlepitaxie in einem breiten Spektrum von Wachstumstemperaturen auf Zn- und O-polare Substraten abgeschlossen. Alle Proben wurden mittels aberrationskorrigierter Transmissionselektronenmikroskop (TEM) analysiert. Unsere TEM-Studie ergab, dass InN im gesamten untersuchten Temperaturbereich monokristallin wächst. Die Polarität der InN-Schicht folgt der des ZnO-Substrates: InN wächst auf Zn-polarem ZnO In-polar und auf O-polarem ZnO N-polar. Wir finden keine Inversionsdomänen. Die InN/ZnO-Grenzfläche ist abrupt, aber durch nanoskalige Facetten mit typischen Länge zwischen 2 und 5 nm geprägt (Abb. 3 (a)). Die InN -Epischichtmorphologie hängt stark von der Wachstumstemperatur ab. Niedrige Wachstumstemperaturen führen zur Bildung von basalen Stapelfehlern und Einschlüssen von kubischem InN an der Grenzfläche. Grenzflächen-Reaktionen zwischen InN und ZnO bestimmen das Wachstum bei Temperaturen oberhalb von 500 °C. Dabei bilden sich In_2O_3 Einschlüsse im Substrat. Bei noch höherer Wachstumstemperatur bilden sich Hohlräumen an der InN/ZnO Grenzfläche.

Die Versetzungsstruktur in der Schicht hängt im Wesentlichen von der Filmpolarität ab. Während Filme auf O-polaren Oberflächen fast ausschließlich a-Typ Threading-Versetzungen zeigen, ist die Mehrheit der Threading-Versetzungen in Filmen, die auf Zn-polaren Oberflächen gewachsen werden, vom (a+c)-Typ. Die TEM-Beobachtungen sind im Einklang mit Daten aus der Röntgenbeugung. Hochauflösende TEM wurde verwendet, um die Kernstruktur der Versetzungen zu analysieren. Es wurde festgestellt, dass für beide Orientierungen sich ein regelmäßiges Netzwerk von a-Typ Fehlpasungsversetzungen an der InN/ ZnO-Grenzfläche bildet. Im Falle der O-polaren Oberflächen, werden nur Versetzungen beobachtet (Abb 3b), wohingegen für Zn-polare Oberflächen auch Bildung von vollständigen 60° Partialversetzungen beobachtet wird. Die experimentell gewonnenen Informationen über die Morphologie der epitaktischen Schicht sind wichtig, um optimale Bedingungen für das Wachstum von Schichten hoher kristalliner Perfektion von (In, Ga) N-Legierungen auf ZnO Substraten zu finden.

Wachstum und Relaxation von AlN-Zwischenschichten zur Reduktion thermisch induzierter Fehlpassungen in GaN auf Silizium-Substraten

Das Wachstum von GaN auf Silizium-Substraten ist eine attraktive kostengünstige Alternative zur Technologie, die auf Saphir oder SiC Substraten basiert. Eine große Herausforderung für das Wachstum dicker GaN-Schichten

interface unveils a lower density of misfit dislocations at the upper interface to be the reason for the buildup of compressive strain in the GaN-layer on top of the LT AlN-IL. High resolution TEM and conventional diffraction contrast analysis reveal that the dislocations are mainly a-type although for a two-dimensional growth in (0001) epitaxy no shear stresses appear on the relevant glide planes for these dislocations.

For the clarification of this aspect, we investigated the growth mode of the AlN-IL for different temperatures (fig. 4). For low temperatures (Fig. 4(a)), a Stranski-Krastanov like growth of the AlN-IL is observed, while 2D growth is found for higher temperatures (Fig. 4(b)). The rough surface lowers the nucleation barrier for MD formation, promoting their formation. In addition the 3D growth of the LT AlN-IL causes the necessary shear stress on the (0001) planes, enabling glide of a-type MD. In contrast, the GaN growing on the AlN interlayer smooths the surface again. This increases the nucleation barrier for misfit dislocation formation, making their formation less favorable. According to our analysis, it is this subtle difference that causes the differences in mismatch relaxation at the upper and lower interface of AlN-IL and thus the buildup of the required compressive strain.

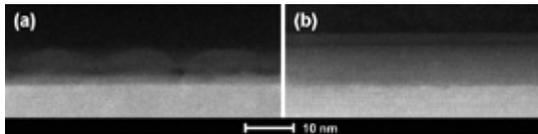


Fig. 4: AlN interlayer on GaN. Scanning transmission electron micrographs. GaN appears bright, AlN dark. (a) Island growth at low growth temperature. (b) Two-dimensional growth at high growth temperature.

Abb. 4: AlN Zwischenschicht auf GaN. Rastertransmissionselektronenmikroskopieabbildung. GaN erscheint hell, AlN dunkel. (a) Inselwachstum bei niedriger Wachstumstemperatur. (b) Zweidimensionales Wachstum bei hoher Wachstumstemperatur.

auf Silizium ist der große Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der beim Abkühlen der Schicht tensile Spannungen induziert und zur Rissbildung beiträgt. Mehrere Autoren haben gezeigt, dass das Einfügen von AlN-Zwischenschichten, die bei niedrigen Temperaturen gewachsen werden, zusätzliche Druckspannung während des Wachstums der GaN-Schicht induziert, die die Dehnung beim Abkühlen kompensiert und so die Bildung von Rissen verhindert. Während sich dicke, rissfreie GaN-Schichten auf Silizium herstellen lassen, ist der zugrunde liegende Mechanismus, der zur Ausbildung kompressiver Spannungen führt, weitgehend unverstanden.

Im Rahmen eines vom BMBF finanzierten Kooperationsprojekts zwischen der Universität Magdeburg, AZZURRO Semiconductors, dem Paul-Drude-Institut, OSRAM Opto Semiconductors und dem IKZ untersuchen wir u.a. die Mechanismen, die zum Aufbau von Druckspannungen durch AlN-Zwischenschichten führen. Wir setzen hierzu die aberrationskorrigierte Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und die Rastertransmissionselektronenmikroskopie ein. Bei der Analyse von Querschnittsproben finden sich Gitterfehlpasungsversetzungen an beiden Grenzflächen der AlN-Zwischenschicht. Die quantitative Analyse der Versetzungsdichten an der oberen und unteren Grenzfläche zeigt, dass die geringere Dichte an Fehlpasungsversetzungen an der oberen Grenzfläche die Ursache für den Aufbau kompressiver Spannungen in der aufwachsenden GaN-Schicht ist. Hochauflösende TEM und konventionellen Beugungskontrastanalyse zeigen, dass die Versetzungen vor allem a-Typ Versetzungen sind, obwohl für zweidimensionales Wachstum in (0001) orientierten Schichten keine Scherspannungen auf den entsprechenden Gleitebenen zu erwarten sind.

Zur Klärung dieses Aspekts untersuchten wir das Wachstum der AlN-Zwischenschichten in Abhängigkeit von deren Wachstumstemperatur (Abb. 4). Bei niedrigen Temperaturen wird ein Stranski-Krastanov-Wachstum der AlN-Schichten beobachtet (Abb. 4 (a)), während 2D-Wachstum bei höheren Temperaturen zu finden ist (Abb. 4 (b)). Die raue Oberfläche senkt die Keimbildungsbarriere für die Versetzungsbildung. Das 3D-Wachstum der AlN-Zwischenschicht induziert die notwendigen Scherpannung auf der (0001) Ebene, so dass a-Typ Versetzungen in der Ebene erzeugt werden und gleiten können. Im Gegensatz dazu glättet das auf der AlN-Zwischenschicht gewachsene GaN die Oberfläche wieder, was die Keimbildungsbarriere für Fehlpasungsversetzungen erhöht und ihre Bildung verhindert. Nach unserer Analyse ist es dieser geringe Unterschied im Wachstum, der die Differenz in der Versetzungsdichte an der oberen und unteren Grenzfläche der AlN-Zwischenschicht verursacht und damit den Aufbau der erforderlichen Druckspannung ermöglicht.

Chemical & Thermodynamic Analysis

Head: Dr. habil. D. Klimm

Team: Dr. R. Bertram, T. Neugut

External Funding: EU, DAAD

Cooperations: Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), Zaragoza, SP; Institute of Electronic Materials Technology ITME, Warsaw, PL; Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN, Sao Paulo (BR), Universität Hamburg, Universität Köln



Overview

For the chemical analysis of bulk samples with masses down to ca. 1 – 100 milligrams an ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy) device was installed at IKZ already in 2001. This equipment (IRIS Intrepid HR DUO), now together with a microwave furnace ETHOSplus for chemical digestion as well as with a graphite furnace ETV 4000 for the evaporation of samples, allows the quantitative determination of main components and trace impurities down to a few parts per million (Fig. 1). Even earlier in 1996, the first DTA-TG (Differential Thermal Analysis – Thermogravimetry) equipment STA409 (NETZSCH) was bought that allows thermoanalytic measurements up to 2000°C under reducing conditions. Since that the thermal analysis laboratory was completed with a QMS (Quadrupole Mass Spectrometer) that is coupled via a vitreous carbon skimmer system to the STA409, with a DSC-TG (Differential Scanning Calorimeter) STA449 for thermal analysis under arbitrary atmosphere up to 1650°C, and recently with a STA429 for DTA-TG up to 2400°C under helium.

Initially, the experimental facilities were installed in the framework of the Oxide/Fluoride theme group, and the majority of experimental work was performed with such substances. It turned out, however, that the share of work (experimental, theoretical, and consultations on chemical and thermodynamic topics) to be performed with other groups was growing continuously. As a consequence, these activities are performed since 2011 under the umbrella of the new group “Chemical & Thermodynamic Analysis”.

Results

Chemical detection of trace impurities in starting materials as well as in grown bulk crystals is one major task. Often, such measurements are not more than scientific service – nevertheless severe efforts are sometimes required, if the quantitative transfer of the solid sample to liquid by dissolution (standard ICP-OES) or directly to plasma (ETV) is not straightforward. This is the case e.g. for some refractory oxides, but also for silicon carbide. The conditions used for the solid sampling methods ETV ICP OES were optimized for application to simultaneous multielement determination of trace elements in silicon carbide powders. Six different SiC powders with known analyte mass fractions were used to establish calibration plots. These results allow the corresponding DIN norm standard to be finished.

By measuring samples from different positions along the growth axis of a crystal boule, quantitative data on segregation, and hence on distribution coefficients $k_{\text{eff}} = x_{\text{sol}}/x_{\text{liq}}$ (x_{sol} and x_{liq} are the concentrations of a dopant in the crystal or in the melt, respectively) can be gathered. This was demonstrated for ruby ($\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$) crystals grown by the Czochralski

Übersicht

Für die chemische Analyse von Bulk-Proben mit Massen ab ca. 1–100 Milligramm wurde bereits 2001 ein ICP-OES Gerät (Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectroscopy) angeschafft. Dieses Gerät (IRIS Intrepid HR DUO), in Kombination mit einem Mikrowellen-Aufschlussofen ETHOSplus für chemische Digestion und einem Graphit-Ofen ETV 4000 zur Probenverdampfung, erlaubt die quantitative Bestimmung von Hauptbestandteilen und Spurenverunreinigungen herunter bis zu Konzentrationen von einigen ppm (Abb. 1). Bereits zuvor im Jahre 1996 wurde die erste DTA-TG-Apparatur (Differentialthermoanalyse-Thermogravimetrie) STA409 (NETZSCH) gekauft, die thermoanalytische Messungen bis 2000°C unter reduzierenden Bedingungen erlaubt. Inzwischen erfolgte eine Erweiterung des Thermoanalytischen Labors durch ein QMS (Quadrupol-Massenspektrometer) das mit einem Glaskohlenstoff-Skimmer an die STA409 gekoppelt ist, sowie mit einer DSC-TG (Differential Scanning Calorimeter) STA449 zur thermischen Analyse unter beliebiger Atmosphäre bis 1650°C und kürzlich einer STA429 für DTA-TG bis 2400°C unter Helium.

Diese Messplätze wurden ursprünglich im Rahmen der Themengruppe Oxide/Fluoride betrieben, weil auch die Mehrzahl der experimentellen Arbeiten an solchen Substanzen durchgeführt wird. In den letzten Jahren wuchs jedoch der Arbeitsanteil (experimentell, theoretisch, Beratung zu chemischen und thermodynamischen Fragen), der für andere Gruppen zu leisten ist. Als Konsequenz erfolgt die Arbeit seit 2011 im Rahmen der neu gebildeten Gruppe „Chemische & Thermodynamische Analyse“.

Ergebnisse

Eine der wichtigsten Aufgaben besteht im Nachweis von Spuren-Verunreinigungen sowohl in Ausgangsmaterialien als auch in gezüchteten Kristallen. Oft werden solche Messungen als wissenschaftliche Serviceleistung erbracht. Nichtsdestotrotz ist oft erheblicher Aufwand nötig, wenn die zu untersuchende Probe nicht leicht quantitativ in Lösung zu bringen (für Standard ICP-OES) oder zu verdampfen ist (für ETV). Die genannten Schwierigkeiten ergeben sich z.B. für einige hochschmelzende Oxide und für Siliciumcarbid. Für letzteres wurden z.B. anhand von sechs Proben bekannter Zusammensetzung Kalibrierpunkte geschaffen. Diese Resultate erlaubten die abschließende Festlegung einer neuen DIN-Norm.

Durch Konzentrationsmessungen an verschiedenen Positionen entlang der Züchtungsachse eines Kristalls können quantitative Aussagen zur Segregation und damit zum Verteilungskoeffizienten $k_{\text{eff}} = x_{\text{sol}}/x_{\text{liq}}$ (x_{sol} und x_{liq} sind die Dotanden-Konzentrationen im Kristall beziehungsweise in der Schmelze) gewonnen werden. Dies wurde für Rubinkristalle ($\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$) gezeigt, die nach der Czochralski-Methode

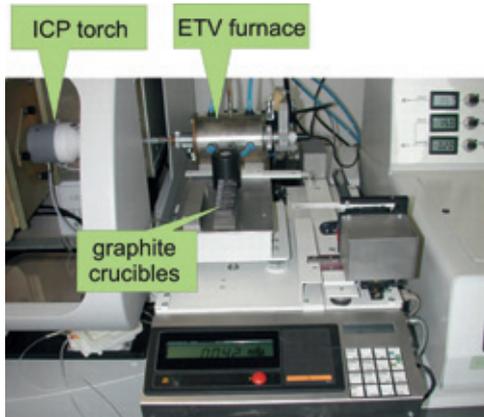


Fig. 1: The ETV coupling to the ICP-OES system allows the quantitative chemical analysis of samples that are evaporated at $\leq 2500^\circ\text{C}$
 Abb. 1: Die Ergänzung des ICP-OES Systems durch den ETV Ofen erlaubt die quantitative chemische Analyse von Proben, die bei $\leq 2500^\circ\text{C}$ verdampft werden

method under different atmospheres, ranging from slightly oxidizing (10% CO_2 in Ar) to reducing (forming gas). For lower oxygen partial pressure p_{O_2} , the equilibrium $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+}$ is shifted to the right hand side; and chromium(II) oxide has a significantly lower melting point compared to chromium(III) oxide. It could be observed that k_{eff} depends almost linearly on $\log[p_{\text{O}_2}]$ and the experimental results can be described quantitatively by thermodynamic equilibrium calculations of the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-CrO}$ [1,2]. These results are interesting not only from the theoretical point of view as k_{eff} was shown to shift under feasible atmospheric conditions from 1.55 to 0.32, which makes feasible principally $k_{\text{eff}}=1.0$, and hence homogeneous Cr doping.

It is well known that magnesium can be incorporated in the zinc oxide structure up to concentrations of a few percent. The material remains wurtzite type, but shows a shift of the band edge to higher energies. If phase relations MgO-ZnO are discussed in the literature, almost exclusively reference is given to the paper by Segnit and Holland from 1965 [3], which describes the binary system as eutectic, with a broad solid solution range on the MgO side and a small (ca. 2-4 mol%) solubility on the ZnO side (Fig. 2 bottom). At IKZ for the first time Mg:ZnO bulk crystals could be grown from the melt – details on this are presented elsewhere in this annual report (cf. contribution of the zinc oxide group), and were published recently [4]. Results of location dependent quantitative chemical analysis of crystals that were grown from melts with different Mg starting concentration could be fitted to an effective distribution coefficient $1.32 \leq k_{\text{eff}} \leq 1.4$, which contradicts [3] and can rather be explained by peritectic melting of Mg:ZnO solid solutions (Fig. 2 top). Consequently, no liquid phase can be expected in the MgO-ZnO system below the melting temperature of pure ZnO .

References:

- [1] S. Ganschow, D. Schulz, D. Klimm, R. Bertram, R. Uecker, *Cryst. Res. Technol.* **45** (2010) 1219.
- [2] S. Ganschow, D. Klimm, R. Bertram, *J. Crystal Growth* **325** (2011) 81.
- [3] E. R. Segnit, A. E. Holland, *J. Americ. Ceram. Soc.* **48** (1965) 409.
- [4] D. Schulz, R. Bertram, D. Klimm, T. Schulz, E. Thiede, *J. Crystal Growth* **334** (2011) 118.

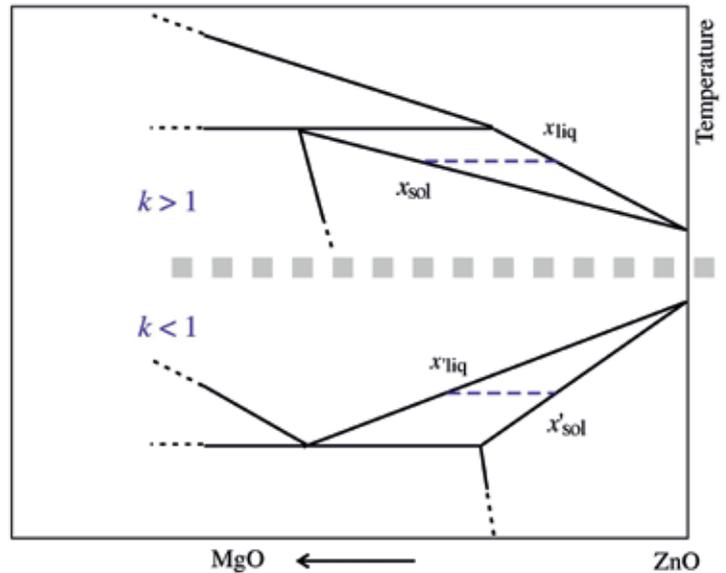


Fig. 2: The distribution coefficient k of magnesium in ZnO must be smaller or larger than unity for eutectic (lower panel) or peritectic (upper panel) systems, respectively.
 Abb. 2: Der Verteilungskoeffizient k von Magnesium in ZnO ist ≤ 1 für eutektische (unten) oder > 1 für peritektische Systeme (oben)

in verschiedenen Atmosphären gezüchtet wurden, und zwar von leicht oxidierend (10% CO_2 in Ar) bis reduzierend (Formiergas). Für kleine Sauerstoff-Partialdrücke p_{O_2} ist das Gleichgewicht $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+}$ zur rechten Seite hin verschoben; und das sich bildende Chrom(II)-Oxid besitzt einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt als Chrom(III)-Oxid. Es konnte beobachtet werden, dass k_{eff} annähernd linear von $\log[p_{\text{O}_2}]$ abhängt und die experimentellen Daten quantitativ durch thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-CrO}$ beschrieben werden können [1,2]. Diese Ergebnisse sind nicht nur in theoretischer Hinsicht interessant; denn es konnte gezeigt werden, dass sich k_{eff} unter experimentell zugänglichen p_{O_2} von 1,55 bis 0,32 einstellen lässt. Damit kann auch $k_{\text{eff}}=1,0$ erreicht werden, was homogene Chrom-Dotierung ermöglicht.

Es ist bekannt, dass Magnesium bis zu Konzentrationen von einigen Prozent in Zinkoxid-Kristalle eingebaut werden kann. Das Material behält dabei seine Wurtzit-Struktur, aber die Bandkante verschiebt sich zu höheren Energien. Das Phasengleichgewicht MgO-ZnO wird in der Literatur in der Regel anhand einer Publikation von Segnit und Holland [3] aus dem Jahre 1953 diskutiert, welche das binäre System als Eutektikum mit einem breiten Homogenitätsbereich auf der MgO -Seite und einer geringen (ca. 2-4 mol%) Randlöslichkeit auf der ZnO -Seite beschreibt (Abb. 2 unten).

Am IKZ gelang es erstmals, Mg:ZnO Volumenkristalle aus der Schmelze zu züchten – Details finden sich im Beitrag der Gruppe Zinkoxid in diesem Jahresbericht und wurden kürzlich publiziert [4]. Messungen der ortsabhängigen Mg-Konzentration an Kristallen, die aus Schmelzen mit verschiedener Mg-Ausgangskonzentration gezüchtet wurden, ließen sich mit effektiven Verteilungskoeffizienten $1,32 \leq k_{\text{eff}} \leq 1,4$ fiten. Dies widerspricht aber [3] und kann stattdessen durch peritektisches Schmelzen der festen Lösung Mg:ZnO erklärt werden (Abb. 2 oben). Demzufolge ist unterhalb des Schmelzpunktes von reinem ZnO keine flüssige Phase im System zu erwarten.

Crystal Machining

Head: Dr. U. Juda

Team: M. Imming, V. Lange, Th. Wurche

Characterization: A. Kwasniewski, Dr. M. Schmidbauer

Cooperations: CrysTec GmbH, Berlin; MaTeck GmbH, Jülich; IHP/BTU Joint Lab, Cottbus; Struers GmbH, Willich



Overview

The focus of the work of the group crystal machining is on the sample preparation for routine characterization of in-house grown crystals, the preparation of samples for material diagnostics and the supply of crystallographically oriented seed crystals. The development of cutting and surface preparation technologies is a crucial prerequisite for the preparation of epi-ready surfaces and for materials diagnostics, especially of new materials. The intensive cooperation with the characterization group by a personal- and device-related network contributes to a more scientific approach to crystal machining.

The methods available include:

- crystal orientation using X-ray techniques
- crystal cutting and wafering by different methods (single and multi diamond wire and inner diameter diamond sawing)
- wafer grinding with diamond tools
- wafer lapping with various abrasives (aluminum oxide, silicon carbide, boron carbide, diamond) in different particle sizes
- mechanical and chemo-mechanical polishing
- surface characterization by means of light microscopy, atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (REM)
- determination of standard wafer geometry and surface parameters (thickness, bowing, planarity, parallelism, roughness ...) by means of white light interference and confocal microscopy

Demanding service and research tasks, reaching from the supply of machined samples to the development of technologies and related documentations, are carried out for cooperation partners and customers from industry, universities and other research institutes. The available equipment as well as the high experience and competence of all staff members in the field of sample preparation enable us to accomplish the varying requirements in short time and with high quality.

Results

The investigation of processing techniques for wide band gap semiconductors grown at our institute (ZnO, AlN and GaN) has been one of our major tasks during this reporting period. The aim is to develop a chemo-mechanical polishing (CMP) method suitable to prepare epi-ready surfaces for epitaxial growth. CMP is a process of polishing a wafer surface using slurries containing abrasive particles and reactive chemicals. It represents the final step in wafer preparation. CMP is a convenient method for the removal of scratches, surface and subsurface damages caused by precedent mechanical polishing as well as for the reduction of residual roughness and unevenness of the surface. As advantage,

Übersicht

Zu den Hauptaufgaben der Arbeitsgruppe Kristallbearbeitung gehört die Probenpräparation für die Routinediagnostik der im Haus gezüchteten Kristalle, die Bearbeitung von Proben für spezielle Materialcharakterisierung und die Bereitstellung kristallographisch orientierter Keime und Substrate für die Kristallzüchtung. Unter anderem ist die Entwicklung und Weiterentwicklung von Trenntechnologien und Oberflächenpräparationsmethoden eine wesentliche Voraussetzung für die Herstellung von epi-ready Oberflächen vor allem für neue, am Institut gezüchtete Materialien. Durch enge personelle und gerätetechnische Vernetzung der Arbeitsgruppen Kristallbearbeitung und Diagnostik können neben den täglichen Routineaufgaben zunehmend wissenschaftliche Aspekte der Präparation bearbeitet werden.

Die zur Verfügung stehenden Methoden umfassen:

- röntgenografisches Orientieren von Kristallen
- Trennschleifen von Kristallen und Wafern mit verschiedenen Verfahren (Diamantdraht-, Multidiamantdraht- und Diamant-Innentrennsägen)
- Flachsleifen mit Diamantwerkzeugen
- Läppen mit verschiedenen Abrasiven (Aluminiumoxid, Siliciumcarbid, Borcarbid und Diamant) verschiedener Korngrößen
- mechanisches und chemo-mechanisches Polieren
- Oberflächencharakterisierung mittels Lichtmikroskopie, Atomkraftmikroskopie (AFM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM)
- Bestimmung von geometrischen Oberflächenparametern (Waferdicke, Durchbiegung, Ebenheit, Parallelität, Oberflächenrauigkeit ...) mit Hilfe von Weißlichtsonde und Konfokalmikroskopie.

Desweiteren können auch anspruchsvolle Service- und Forschungsaufgaben, von der Präparation spezieller Proben bis zur Entwicklung von Bearbeitungstechnologien inklusive der Erstellung zugehöriger Dokumentationen, für Kooperationspartner und Kunden aus Industrie, Universitäten und anderen Forschungseinrichtungen übernommen werden. Die verfügbare Geräteausstattung sowie die hohe Erfahrung und Kompetenz aller Mitarbeiter auf dem Gebiet der Probenpräparation ermöglichen es uns, auf unterschiedliche Anforderungen in kurzer Zeit und mit hoher Qualität zu reagieren.

Ergebnisse

Eine unserer wichtigsten Aufgaben in diesem Berichtszeitraum waren Untersuchungen zu Präparationstechnologien für Halbleiter mit großer Bandlücke (ZnO, AlN und GaN), die an unserem Institut gezüchtet werden. Ziel ist



Fig. 1: MicroProf® – Measurement equipment for determination of standard surface parameters (consisting of a chromatic white light sensor and a confocal microscope)

Abb. 1: MicroProf® – Messgerät zur Bestimmung von Oberflächenparametern (bestehend aus Weißlichtsensor und Konfokalmikroskop)

no disturbing residual surface layers will be left after the polishing. During the preparation a continuous control of the surface quality by measurement of roughness parameters is necessary. For this purpose, an AFM is available (only usable for small samples), as well as a new equipment (MicroProf®, see Fig. 1). The device combines two measurement methods for surface parameters – a confocal microscope to measure standard roughness values and a chromatic white light sensor to determine surface parameters like flatness, planarity, bow, warp and TTV (total thickness variation). This measuring system enables us to perform non-destructive, high-resolution surface analysis of high quality.

In this period, the main focus was on the preparation of GaN. As known from literature, the Ga-polar surface of GaN is very hard and largely chemically resistant. After the mechanical polishing with diamond we reached surface roughness parameters R_t (peak-to-valley height) of 69 nm and R_q (root mean square) of 4.1 nm. However, to obtain an R_q value < 1 nm required for epitaxial application, it is necessary to find optimum polishing materials and conditions (polishing suspensions, polishing pads, pressure, speed, polishing time). For this purpose, it is most important to choose an appropriate polishing slurry containing a chemical component that modifies the hard Ga surface and an abrasive to remove this surface layer. H_2O_2 and NaOCl have been used as chemical oxidants and Al_2O_3 , CeO_2 and colloidal silica slurry as abrasives. For adjustment and controlling the pH-value, KOH (alkaline) or H_3PO_4 (acidic) were added to the slurry. Up to now the best results have been obtained

es, ein chemo-mechanisches Polierverfahren (CMP) zu entwickeln, um Substrate mit epi-ready Oberflächen für die Epitaxie bereitzustellen. CMP ist ein Polierprozess, bei dem die Oberfläche eines Wafers mit der Hilfe von Politursuspensionen, die abrasive Partikel und reaktive chemische Substanzen enthalten, bearbeitet wird. Sie stellt den letzten Schritt in der Bearbeitung dar und ist ein geeignetes Verfahren sowohl zur Entfernung von Oberflächenschäden wie Kratzern und Störschichten als auch zur Verbesserung von Rauigkeit und Ebenheit der Waferoberfläche.

Während der Bearbeitung ist eine kontinuierliche Kontrolle der Oberflächenqualität vor allem durch die Messung von Rauheitsparametern notwendig. Dafür stehen ein AFM (nur nutzbar für kleine Proben) sowie ein neues Oberflächenmessgerät (MicroProf®, siehe Abb. 1) zur Verfügung. Das neue Gerät kombiniert zwei Methoden zur Messung von Oberflächenparametern - ein Konfokalmikroskop zur Ermittlung von Standard-Rauheitswerten und einen chromatischen Weißlichtsensor zur Bestimmung von Oberflächenparameter wie Ebenheit, Planarität, Bow, Warp und TTV (Dickenvarianz). Dieses Messsystem ermöglicht uns eine schnelle zerstörungsfreie, hochauflösende und hochqualitative Analyse von Probenoberflächen.

Im Berichtszeitraum lag der Hauptschwerpunkt auf der Politur von GaN. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Ga-polare Oberfläche, die als Substrat für die Epitaxie eingesetzt wird, sehr hart und beständig gegen chemische Angriffe ist. In den ersten Schritten wurde die durch das Trennschleifen verursachte Oberflächenstörschicht durch

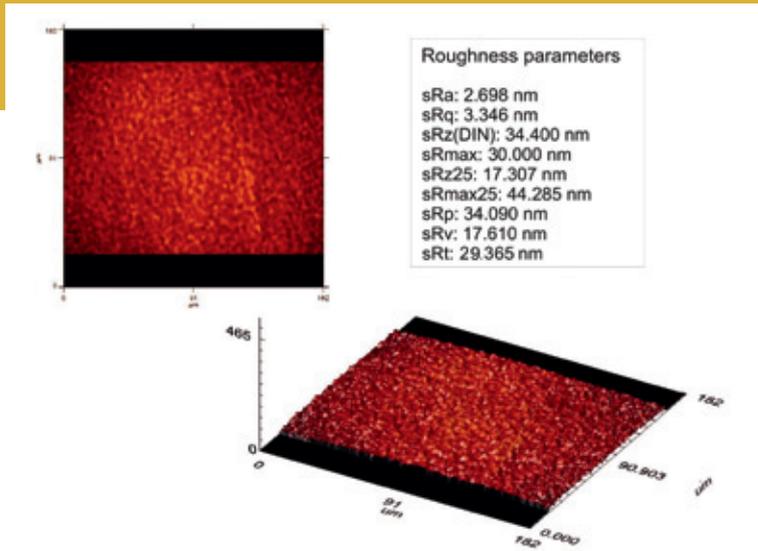


Fig. 2: Measurement of surface roughness parameters of a polished GaN sample (Ga face)
 Abb. 2: Messung von Oberflächenrauigkeits-Parametern einer polierten GaN-Probe (Ga-Seite)

with a mixture of NaOCl, H₃PO₄ and colloidal silica slurry in the pH range of 2-4. Figure 2 shows the surface topography as measured with the Microprof[®] device. The scratches are flatter, but not yet completely removed, and the roughness parameters R_t and R_q could be improved significantly, compared to the mechanical polishing. However, to obtain epi-ready quality, we have to improve the process further by variation and optimization of the polishing suspension and other parameters (pad and pressure).

Still, these results provide a good basis for further improvements in the chemo-mechanical polishing of other materials such as AlN and ZnO.

Läppen mit Borcarbid und anschließendem Polieren mit diamantbasierten Poliermitteln verschiedener Korngrößen verringert – ein ähnliches Verfahren, wie es standardmäßig auch für andere harte Materialien wie SiC und AlN angewendet wird. Mittels dieser rein mechanischen Politur mit Diamant wurden Rauheitswerte R_t (Rauhtiefe) von 69 nm und R_q (quadratischer Mittenrauhwert) von 4.1 nm erreicht. Um jedoch die für epitaktische Anwendungen nötige Störschichtfreiheit und Rauheitswerte von R_q < 1 nm zu erreichen, müssen geeignete Poliermittel und -bedingungen (u.a. Poliersuspension, Poliermittelträger, Polierdruck, -geschwindigkeit, -zeit) optimal kombiniert werden. Wesentlich ist dabei die Auswahl einer geeigneten Poliersuspension. Diese muss eine chemische Komponente enthalten, die die harte GaN-Oberfläche angreift und derart modifiziert, so dass diese mit einem feinkörnigen Abrasiv entfernt werden kann, ohne dass eine Störschicht zurückbleibt. Zur Anwendung kamen bekannte, in der CMP häufig eingesetzte Oxidantien wie H₂O₂ und NaOCl und Abrasive wie Al₂O₃, CeO₂ oder kolloidale Kieselsäure-Suspensionen (SiO₂). Für die Variation des pH-Wertes wurden der Poliersuspension Kalilauge (basischer Bereich) oder H₃PO₄ (saurer Bereich) zugegeben. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Suspension erzielt, die aus NaOCl, H₃PO₄ und kolloidale Kieselsäurelösung im pH-Wert-Bereich von 2-4 bestand.

Abbildung 2 zeigt die Oberflächentopographie der Probe, ermittelt mit dem Microprof[®]-Gerätesystem. Die Restkratzer sind flacher, jedoch noch nicht vollständig verschwunden und die Rauheitsparameter R_t und R_q konnten gegenüber der vorangegangenen mechanischen Politur stark verbessert werden. Um jedoch Oberflächen in epi-ready-Qualität zu erhalten muss der Prozess weiterentwickelt werden. Dazu muss einerseits die Poliersuspension weiter verbessert und andererseits weitere wichtige Polierparameter wie z.B. Poliermittelträger und Druck optimal angepasst werden.

Dennoch bilden die bisherigen Ergebnisse an GaN eine gute Voraussetzung zur Entwicklung von CMP-Verfahren für andere breitlückige Halbleiter wie AlN und ZnO.



Publications

Books

W. Kleber, H.-J. Bausch, J. Bohm, D. Klimm, *Einführung in die Kristallographie*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München (2010)

R. Fornari, *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, P. Bhattacharya, R. Fornari, H. Kamimura (Ed.), Elsevier Science, Amsterdam (2011)

P. Rudolph, *Crystal Growth Technology: Semiconductors and Dielectrics*, P. Capper and P. Rudolph (Ed.), WILEY-VCH, Weinheim (2010)

Chapters in books

R. Fornari, *Growth of Bulk Semiconductors: a Review*, in: *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, P. Bhattacharya, R. Fornari, H. Kamimura (Ed.), Elsevier Science, Amsterdam (2011), 1-35

F.M. Kiessling, *Characterisation and Control of Defects in VCz GaAs Crystals Grown without B2O3 Encapsulant*, in: *Crystal Growth Technology: Semiconductors and Dielectrics*, P. Capper and P. Rudolph (Ed.), WILEY-VCH, Weinheim (2010), 75-101

D. Klimm, D. Schulz, S. Ganschow, *Growth of Bulk ZnO*, in: *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, P. Bhattacharya, R. Fornari, H. Kamimura (Ed.), Elsevier Science, Amsterdam (2011), 302-338

P. Rudolph, *Defect Formation during Crystal Growth from the Melt*, in: *Springer Handbook of Crystal Growth*, G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dudley (Ed.), Springer-Verlag, Heidelberg (2010), 159-201

P. Rudolph, M. Czupalla, Ch. Frank-Rotsch, F. Kiessling, B. Lux, *The Growth of Semiconductor Crystals (Ge, GaAs) by the Combined Heater Magnet Technology*, in: *Crystal Growth Technology: Semiconductors and Dielectrics*, P. Capper and P. Rudolph (Ed.), WILEY-VCH, Weinheim (2010), 101-120

T. Schulz, K. Imscher, M. Albrecht, *Spatially resolved thermoluminescence in a scanning electron microscope*, in: *Advances in imaging and electron physics*, Peter W. Hawkes (Ed.) **168** (2011), 337-358

Articles in international peer reviewed journals

M. Allardt, V. Kolkovsky, S. Kolodinski, N. V. Abrosimov, K. Imscher, P. Clauws, J. Weber, K. Zuber, *New results on the bound exciton luminescence in germanium*, *Solid State Phenom.* **178-179**, 289 (2011)

W. Anwand, G. Brauer, R. I. Grynszpan, T. E. Cowan, D. Schulz, D. Klimm, J. Cizek, J. Kuriplach, I. Prochazka, C. C. Ling, A. B. Djuricic, V. Klemm, G. Schreiber, D. Rafaja, *Characterization of microstructural defects in melt grown ZnO single crystals*, *J. Appl. Physics* **109**, 063516 (2011)

T. Arguirov, M. Kittler, N.V. Abrosimov, *Room temperature luminescence from Germanium*, *J. Phys. Conf. Ser.*, **281** 012021_1 (2011)

T. Arguirov, M. Kittler, M. Oehme, N.V. Abrosimov, E. Kasper, J. Schulze, *Room temperature direct band-gap emission from an unstrained Ge p-i-n LED on Si*, *Solid State Phenom.* **178-179**, 25 (2011)

V. Badikov, D. Badikov, G. Shevyrdyaeva, A. Tyazhev, G. Marchev, V. Panyutin, V. Petrov, A. Kwasniewski, *Phase-matching properties of BaGa4S7 and BaGa4Se7: Wide-bandgap nonlinear crystals for the mid-infrared*, *phys. status solidi (RRL)* **1**, 31 (2011)

M. Belli, M. Fanciulli, N.V. Abrosimov, *Pulse electron spin resonance investigation of bismuth-doped silicon: Relaxation and electron spin echo envelope modulation*, *Phys. Rev. B* **83**, 235204_1 (2011)

R. Bertram, *Zur Beständigkeit von Aluminiumchloridlösungen mit tridekameren Kationen (Al¹³⁺)*, *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* **22**, 690 (2010)

S. Bin Anooz, J. Schwarzkopf, R. Dirsyte, E. Agócs, P. Petrik, A. Kwasniewski, G. Wagner, R. Fornari, *Spectroscopic ellipsometry studies on the optical constants of Bi₄Ti₃O₁₂:xNa thin films grown by MOCVD*, *Thin Solid Films* **519**, 3782 (2011)

S. Bin Anooz, J. Schwarzkopf, R. Dirsyte, M. Schmidbauer, K. Imscher, A. Kwasniewski, R. Fornari, *Structural and transport properties of SrRuO₃ thin films grown by MOCVD on (001) SrTiO₃ substrates: the role of built-in strain and extra phases*, *Mater. Sci. Eng. B* **176**, 647 (2011)

S. Bin Anooz, J. Schwarzkopf, P. Petrik, M. Schmidbauer, A. Duk, E. Agocs, R. Fornari, *Optical constants of MOCVD-grown Aurivillius Phases in the Bi₄Ti₃O₁₂-Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ system measured by spectroscopic ellipsometry*, *Appl. Phys. A* **105**, 81 (2011)

- S. Bin Anooz, J. Schwarzkopf, R. Dirsyte, G. Wagner, R. Fornari, *Effects of post-growth annealing on physical properties of SrRuO₃ thin film grown by MOCVD*, phys. status solidi (a), **207**, 2492 (2010)
- H. Bitterlich, Ch. Frank-Rotsch, W. Miller, U. Rehse, P. Rudolph, *Homogeneous TMF melt-solution mixing during dipping LPE of (Hg,Cd)Te layers*, J. Crystal Growth **318**, 1034 (2011)
- S. Coh, Tassilo Heeg, J. H. Haeni, M. D. Biegalski, J. Lettieri, L. F. Edge, K. E. O'Brien, P. Reiche, R. Uecker, S. Trolier-McKinstry, Darrell G. Schlom, David Vanderbilt, *Si-compatible candidates for high-K dielectrics with the Pbnm perovskite structure*, Phys. Rev. B **82**, 064101-1 (2010)
- J.R. de Moraes, S.L. Baldochi, S. Ganschow, A.M.E. Santo, A.A. Martin, *Growth and characterization of single crystal fibers of Nd³⁺:NaLa(WO₄)₂*, J. Phys. Conf. Ser. **249**, 012043 (2010)
- Z. Dimitrova, D. Gogova, *Investigation of differences in optical phonons modes by principal component analysis*, Compt. rend. Acad. bulg. Sci. **63** (10), 1415 (2010)
- R. Dirsyte, J. Schwarzkopf, M. Schmidbauer, G. Wagner, K. Imscher, S. Bin Anooz, R. Fornari, *Impact of epitaxial strain on the ferromagnetic transition temperature of SrRuO₃ thin films*, Thin Solid Films **519**, 6264 (2011)
- R. Dirsyte, J. Schwarzkopf, G. Wagner, R. Fornari, J. Lieneemann, M. Busch, H. Winter, *Thermal-induced change in surface termination of DyScO₃(110)*, Surf. Sci. **604**, 155 (2010)
- A. Dittmar, Ch. Guguschev, C. Hartmann, S. Golka, A. Kwasniewski, J. Wollweber, R. Fornari, *Gas tight sintered material for high temperature sublimation setups*, J. Eur. Ceram. Soc. **31**, 2733 (2011)
- N. Dropka, W. Miller, U. Rehse, P. Rudolph, F. Buellesfeld, U. Sahr, O. Klein, D. Reinhardt, *Numerical study of improved melt mixing in silicon melts by double-frequency TMF*, J. Crystal Growth **318**, 275 (2011)
- A. Düvel, M. Wilkening, R. Uecker, P. Heitjans, *Ion transport properties of the inverse perovskite BaLiF₃ prepared by high-energy ball milling*, Diffusion Fundamentals **12**, 104 (2010)
- A. Düvel, M. Wilkening, R. Uecker, S. Wegner, V. Sepelak, P. Heitjans, *Mechanosynthesized nanocrystalline BaLiF₃: The impact of grain boundaries and structural disorder – comparisons with results on single crystal and microcrystalline BaLiF₃*, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 11251 (2010)
- S. Eisermann, A. Laufer, S. Graubner, M. Pinnisch, J. Stehr, S. Lautenschläger, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, D. Klimm, D. Schulz, *Characterization of ZnO crystals grown by the vertical Bridgman method*, phys. status solidi (a) **208**, 37 (2011)
- V. V. Emtsev, G.A. Oganessian, N. Abrosimov, B.A. Andreev, *Electron mobility in moderately doped Si_{1-x}Ge_x*, Solid State Phenom. **178-179**, 31 (2011)
- P. Fielitz, O. Schneider, G. Borchardt, A. Weidenfelder, H. Fritze, J. Shi, K.D. Becker, S. Ganschow, R. Bertram, *Oxygen-18 tracer diffusion in nearly stoichiometric single crystalline lithium niobate*, Solid State Ionics **189**, 1 (2011)
- A. Franz, D. Klimm, W. Schmitz, I. Haferkorn, K. Bente, *Formation of oxygen deficient BaPbO_{3-x} by oxalate decomposition*, Cryst. Res. Technol. **46**, 906 (2011)
- V. G. Dorogan, Zh. M. Wang, Vas. P. Kunets, M. Schmidbauer, Y. Z. Xie, M. D. Teodoro, P. M. Lytvyn, Yu. I. Mazur, G. J. Salamo, *Alignment and optical polarization of InGaAs quantum wires on GaAs high index surfaces*, Mater. Lett. **65**, 1427 (2011)
- Z. Galazka, R. Uecker, K. Imscher, M. Albrecht, D. Klimm, M. Pietsch, M. Brützam, R. Bertram, S. Ganschow, R. Fornari, *Czochozalski growth and characterization of beta-Ga₂O₃ single crystals*, Cryst. Res. Technol. **45**, 1229 (2010)
- K. Gambaryan, V. Aroutiounian, V. Harutyunyan, T. Boeck, J. Schmidbauer, R. Bansen, *Application of Quasi-Ternary InAsSbP Compound Semiconductors for the Growth of Quantum Size Objects on InAs (100) Substrate*, World J. Engin. **7/3**, 345 (2011)
- S. Ganschow, D. Klimm, R. Bertram, *On the effect of oxygen partial pressure on the chromium distribution coefficient in melt-grown ruby crystals*, J. Crystal Growth **325**, 81 (2011)
- S. Ganschow, D. Schulz, D. Klimm, R. Bertram, R. Uecker, *Application of predominance diagrams in melt growth of oxides*, Cryst. Res. Technol. **45**, 1219 (2010)
- R.E. George, W. Witzel, H. Riemann, N.V. Abrosimov, N. Nötzel, M.L.W. Thewalt, J.J.L. Morton, *Electron spin coherence and electron nuclear double resonance of Bi donors in natural Si*, Phys. Rev. Lett. **105**, 067601_1 (2010)

- T. M. Gesing, R. Uecker, W. Zheng, J.-Ch. Buhl, *Crystal structure of samarium-strontium-calcium orthoalumino-tantalate*, $(\text{Sm}_{0.40}\text{Sr}_{0.50}\text{Ca}_{0.10})(\text{Al}_{0.70}\text{Ta}_{0.30})\text{O}_3$, *Z. Kristallogr.* **225**, 5 (2010)
- D. Gogova, G. Yu. Rudko, D. Siche, M. Albrecht, K. Irmischer, H.-J. Rost and R. Fornari, *A new approach to grow C-doped GaN thick epitaxial layers*, *phys. status solidi (c)* **8**, 2120 (2011)
- D. Gogova, D. Siche, A. Kwasniewski, M. Schmidbauer, R. Fornari, C. Hemmingsson, R. Yakimova, and B. Monemar, *HVPE GaN substrates: growth and characterization*, *phys. status solidi (c)* **7**, 1756 (2010)
- C. Gugushev, E. Moukhina, J. Wollweber, A. Dittmar, K. Böttcher, C. Hartmann, S. Golka, R. Fornari, *In situ kinetic investigations during aluminium nitride purification and crystal growth processes by capillary coupled mass spectrometry*, *Thermochim. Acta* **526**, 213 (2011)
- C. Gugushev, J. Götze, M. Göbbels, *Cathodoluminescence microscopy and spectroscopy of synthetic ruby crystals grown by the optical floating zone technique*, *Am. Mineral.* **95**, 449 (2010)
- J. Ibáñez, R. Oliva, M. De la Mare, M. Schmidbauer, S. Hernández, P. Pellegrino, D.J. Scurr, R. Cuscó, L. Artús, M. Shafi, R. I. Mari, M. Henini, Q. Zhuang, A. Godenir, A. Krier, *Structural and optical properties of dilute InAsN grown by molecular beam epitaxy*, *J. Appl. Phys.* **108**, 103504 (2010)
- K. Irmischer, Z. Galazka, M. Pietsch, R. Uecker, R. Fornari, *Electrical properties of beta-Ga₂O₃ single crystals grown by the Czochralski method*, *J. Appl. Phys.* **110**, 063720 (2011)
- C. Janowitz, V. Scherer, M. Mohamed, A. Krapf, H. Dwell, R. Manzke, Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmischer, R. Fornari, M. Michling, D. Schmeißer, J. R. Weber, J. B. Varley and C. G. Van de Walle, *Experimental electronic structure of In₂O₃ and Ga₂O₃*, *New J. Phys.* **13**, 085014 (2011)
- L.I. Khirunenko, Yu.V. Pomozev, M.G. Sosnin, N.V. Abrosimov, H. Riemann, *Peculiarities of formation and annealing of VO-related defects in Ge doped with Tin*, *Solid State Phenom.* **178-179**, 66 (2011)
- L.I. Khirunenko, Yu.V. Pomozev, M.G. Sosnin, A.V. Duvanskii, N.V. Abrosimov, H. Riemann, *Oxygen in Ge:Sn, Semiconductors+* **44**, 1253 (2010)
- M. Kittler, T. Arguirov, M. Oehme, Yu. Yamamoto, B. Tillack, N.V. Abrosimov, *Photoluminescence study of Ge containing crystal defects*, *phys. status solidi (a)* **208**, 754 (2011)
- J. H. Lee, L. Fang, E. Vlahos, X. Ke, Y. W. Jung, L. Fitting Kourkoutis, J.-W. Kim, Philip J. Ryan, T. Heeg, M. Roeckert, V. Goian, M. Bernhagen, R. Uecker, P. Ch. Hamme, K. M. Rabe, S. Kamba, J. Schubert, J. W. Freeland, D. A. Muller, C. J. Fennie, P. E. Schiffer, V. Gopalan, E. Johnston-Halperin, D. G. Schlom, *A strong ferroelectric ferromagnet created via spin-phonon coupling*, *Nature* **466**, 954 (2010)
- W. Lutz, R. Bertram, D. Heidemann, R. Kurzhals, C. Rüscher, G. Kryukova, *Reactivity of extra-framework species of USY zeolites in alkaline medium*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **637**, 75 (2011)
- W. Lutz, M. Weber, R. Bertram, R. Kurzhals, G. Kryukova, *The ageing of silica gels affected by hydrothermal treatment*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **637**, 421 (2011)
- S.A. Lynch, G. Matmon, S.G. Pavlov, K.L. Litvinenko, B. Redlich, A.F.G. van der Meer, N.V. Abrosimov, H.-W. Hübers, *Inhomogeneous broadening of phosphorus donor lines in the far-infrared spectra of single-crystalline SiGe*, *Phys. Rev. B* **82**, 245206-1 (2010)
- A. Malachias, M. Stoffel, M. Schmidbauer, T. U. Schulli, G. Medeiros-Ribeiro, O. G. Schmidt, R. Magalhães-Paniago, T. H. Metzger, *Atomic ordering dependence on growth method in Ge:Si(001) islands: Influence of surface kinetic and thermodynamic intermixing mechanisms*, *Phys. Rev. B* **82**, 035307 (2010)
- Y. I. Mazur, V. G. Dorogan, M. Schmidbauer, G.G. Tarasov, S.R. Johnson, X. Lu, S-Q. Yu, Zh. M. Wang, T. Tiedje, G. J. Salamo, *Optical evidence of quantum well channel in low-temperature molecular beam epitaxy grown Ga(AsBi)/GaAs nanostructures*, *Nanotechnology* **22**, 375703 (2011)
- R. Menzel, H.-J. Rost, A. Luedge, H. Riemann, *Influence of reduced working frequencies on the floating -zone growth of silicon single crystals*, *Cryst. Res. Technol.*, doi: **10.1002/crat.201100230**, (2011)
- W. Miller, Ch. Frank-Rotsch, P. Rudolph, *Numerical studies of flow patterns during Czochralski growth of square-shaped Si crystals*, *J. Crystal Growth* **318**, 244 (2011)
- W. Miller, *Some remarks on the undercooling of the Si(111) facet and the "Monte Carlo modeling of silicon crystal growth" by Kirk M. Beatty & Kenneth A. Jackson*, *J. Crystal Growth* **211** (2000), **13**, *J. Crystal Growth* **325**, 101 (2011)

- W. Miller, I. Rasin, D. Stock, *Evolution of cellular structures during Ge_{1-x}Si_x single crystal growth by means of a modified phase-field method*, Phys. Rev. E **81**, 051604 (2010)
- A. A. Minkevich, E. Fohtung, T. Slobodskyy, M. Riotte, D. Grigoriev, M. Schmidbauer, A.C. Irvine, V. Novak, V. Holy, T. Baumbach, *Selective coherent x-ray diffractive imaging of displacement fields in (Ga,Mn)As/GaAs periodical wires*, Phys. Rev. B **84**, 054113 (2011)
- A. Misiuk, J. Bak-Misiuk, B. Surma, W. Wierzchowski, K. Wieteska, C.A. Londos, N.V. Abrosimov, J. Kucytowski, *Impact of hydrostatic pressure applied at annealing on homogeneity of Si-Ge single crystals*, Solid State Phenom. **178-179**, 35 (2011)
- M. Mohamed, I. Unger, C. Janowitz, R. Manzke, Z. Galazka, R. Uecker, R. Fornari, *The surface band structure of β -Ga₂O₃*, J. Phys. Conf. Ser. **286**, 1 (2011)
- M. Mohamed, C. Janowitz, I. Unger, R. Manzke, Z. Galazka, R. Uecker, R. Fornari, J. R. Weber, J. B. Varley, C. G. Van de Valle, *The electronic structure of beta- Ga₂O₃*, Appl. Phys. Lett. **97**, 211903 (2010)
- H. Morishita, E. Abe, W. Akhtar, L.S. Vlasenko, A. Fujimoto, K. Sawano, Y. Shiraki, L. Dreher, H. Riemann, N.V. Abrosimov, P. Becker, H.-J. Pohl, M.L.W. Thewalt, M.S. Brandt, K.M. Itoh, *Linewidth of low-field electrically detected magnetic resonance of phosphorus in isotopically controlled silicon*, Appl. Phys. Express **4**, 021302_1 (2011)
- T. Ohshima, N. Iwamoto, S. Onoda, G. Wagner, H. Itoh, K. Kawano, *Charge generated in 6H-SiC n+p diodes by MeV range heavy ions*, Surf. Coat. Tech. **206**, 864 (2011)
- S.G. Pavlov, R. Eichholz, N.V. Abrosimov, B. Redlich, H.-W. Hübers, *Multifrequency terahertz lasing from codoped silicon crystals*, Appl. Phys. Lett. **98**, 061102_1 (2011)
- P. Petrov, W. Miller, U. Rehse, R. Fornari, *A new method for calculation of island-size distribution in submonolayer epitaxial growth*, Appl. Math. Model. **35**, 1331 (2011)
- T. Remmele, M. Albrecht, K. Irmscher, R. Fornari, M. Straßburg, *Pyramidal inversion domain boundaries revisited*, Appl. Phys. Lett. **99**, 141913 (2011)
- H.-J. Rost, A. Luedge, H. Riemann, F. Kirscht, F.-W. Schulze, *Float zone (FZ) silicon: A potential material for advanced commercial solar cells?*, Cryst. Res. Technol., doi: **10.1002/crat.201100534**, (2011)
- P. Rudolph, Ch. Frank-Rotsch, F.-M. Kiessling, Ch. Kudla, *Current and next steps of bulk crystal growth to meet the challenges of photovoltaics*, J. Ceram. Process. Res. **12**, 59 (2011)
- P. Rudolph, M. Czupalla, B. Lux, F. Kirscht, Ch. Frank-Rotsch, W. Miller, M. Albrecht, *The use of heater-magnet module for Czochralski growth of PV silicon crystals with quadratic cross section*, J. Crystal Growth **318**, 249 (2011)
- I.A. Santos, R. Bertram, L. Gomes, S.L. Baldochi, I.M. Raniere, *Growth and characterization of the LiGd_{0.25}Lu_{0.75}F₄ crystal doped with neodymium*, J. Phys. Conf. Ser. **249**, 012046 (2010)
- T. Schulz, M. Albrecht, K. Irmscher, C. Hartmann, J. Wollweber, R. Fornari, *Ultraviolet luminescence in AlN*, phys. stat. sol. (b) **248**, 1513 (2011)
- D. Schulz, R. Bertram, D. Klimm, T. Schulz, E. Thiede, *Segregation of Mg in Zn_{1-x}Mg_xO single crystals grown from the melt*, J. Crystal Growth **334**, 118 (2011)
- D. Schwabe, R. Uecker, M. Bernhagen, Z. Galazka, *An analysis of and a model for spiral growth of Czochralski-grown oxide crystals with high melting point*, J. Crystal Growth **335**, 138 (2011)
- J. Schwarzkopf, R. Dirsyte, A. Devi, A. Kwasniewski, M. Schmidbauer, G. Wagner, M. Michling, D. Schmeisser, R. Fornari, *Influence of Na on the structure of Bi₄Ti₃O₁₂ films deposited by liquid-delivery spin MOCVD*, Thin Solid Films **519**, 5754 (2011)
- J. Schwarzkopf, M. Schmidbauer, A. Duk, A. Kwasniewski, S. Bin Anooz, G. Wagner, A. Devi, R. Fornari, *Growth of epitaxial sodium-bismuth-titanate films by MOCVD*, Thin Solid Films **520**, 239 (2011)
- P. Sennikov, D. Pryakhin, N. Abrosimov, B. Andreev, Yu. Drozdov, M. Drozdov, A. Kuznetsov, A. Murel, H.-J. Pohl, H. Riemann, V. Shashkin, *PECVD growth of crystalline silicon from its tetrafluoride*, Cryst. Res. Technol. **45**, 899 (2010)
- J. Shi, S. Dlugocz, S. Ganschow, S.G. Ebbinghaus, K.D. Becker, *Optical in-situ spectroscopy of high-temperature properties of olivines*, Z. Kristallogr. **226**, 89 (2011)
- D. Siche, D. Gogova, S. Lehmann, T. Fizia, R. Fornari, M. Andrasch, A. Pipa, J. Ehlbeck, *PVT growth of GaN bulk crystals*, J. Crystal Growth **318**, 406 (2011)

- H.M Silva, L.C. Courrol, L. Gomes, R. Bertram, S.L. Baldochi, I.M. Ranieri, *Synthesis and characterization of KY₃F₁₀:Yb:Nd:Tm crystals*, J. Phys. Conf. Ser. **249**, 012047 (2010)
- S. Simmons, R.M. Brown, H. Riemann, N.V. Abrosimov, P. Becker, H.-J. Pohl, M.L.W. Thewalt, K.M. Itoh, J.J.L. Morton, *Entanglement in a solid-state spin ensemble*, Nature **470**, 69 (2011)
- J. Smalc-Koziorowska, M. Sawicka, T. Remmele, C. Skierbiszewski, I. Grzegory and M. Albrecht, *The relaxation mechanism of thin AlN layers grown by PAMBE on m-plane bulk GaN substrates*, Appl. Phys. Lett. **99**, 061901-1 (2011)
- M. Steger, T. Sekiguchi, A. Yang, K. Saeedi, M. E. Hayden, M.L.W. Thewalt, K.M. Itoh, H. Riemann, N.V. Abrosimov, P. Becker, H.-J. Pohl, *Optically-detected NMR of optically-hyperpolarized ³¹P neutral donors in ²⁸Si*, J. Appl. Physics **109**, 102411_1 (2011)
- M. Steger, A. Yang, T. Sekiguchi, K. Saeedi, M.L.W. Thewalt, M.O. Henry, K. Johnston, H. Riemann, N.V. Abrosimov, M.F. Churbanov, A.V. Gusev, A.K. Kaliteevskii, O.N. Godisov, P. Becker, H.-J. Pohl, *Photoluminescence of deep defects involving transition metals in Si: New insights from highly enriched ²⁸Si*, J. Appl. Phys. **110**, 081301_1 (2011)
- A.R. Stegner, H. Tezuka, H. Riemann, N.V. Abrosimov, P. Becker, H.-J. Pohl, M.L.W. Thewalt, K.M. Itoh, M.S. Brandt, *Correlation of residual impurity concentration and acceptor electron paramagnetic resonance linewidth in isotopically engineered Si*, Appl. Phys. Lett. **99**, 032101-1 (2011)
- A. Szysiak, D. Klimm, S. Ganschow, M. Mirkowska, R. Duszko, L. Lipinska, A. Kwasniewski and A. Pajczkowska, *The investigation of YAlO₃-NdAlO₃ system, synthesis and characterization*, J. Alloy. Compd. **509**, 8615 (2011)
- C. von Korff Schmising, A. Harpoeth, N. Zhavoronkov, M. Woerner, T. Elsaesser, M. Bargheer, M. Schmidbauer, I. Vrejoiu, D. Hesse, M. Alexe, *Femtosecond x-ray diffraction of nanolayered oxides*, Physics Procedia **3**, 333 (2010)
- Z. M. Wang, V. P. Kunets, Y.Z. Xie, M. Schmidbauer, V.G. Dorogan, Y. I. Mazur, G. J. Salamo, *Multilayer self-organization of InGaAs quantum wires on GaAs surfaces*, Phys. Lett. A **375**, 170 (2010)
- S. Wunder, Y. Lu, M. Albrecht and M. Ballauff, *Catalytic activity of faceted gold nanoparticles studied by a model reaction: Evidence for substrate-induced surface restructuring*, ACS Catalysis **1**, 908 (2011)
- M. Wünscher, A. Lüdge, H. Riemann, *Crucible-free pulling of germanium crystals*, J. Crystal Growth **318**, 1039 (2011)
- M. Wünscher, A. Lüdge, H. Riemann, *Growth angle and melt meniscus of the RF-heated floating zone in silicon crystal growth*, J. Crystal Growth **314**, 43 (2011)
- R.Kh. Zhukavin, K.A. Kovalevsky, V.V. Tsyplov, V.N. Shastin, S.G. Pavlov, H.-W. Hübers, H. Riemann, N.V. Abrosimov, A.K. Ramdas, *Spin-orbit coupling effect on bismuth donor lasing in stressed silicon*, Appl. Phys. Lett. **99**, 171108_1 (2011)

Articles in conference proceedings

- N. Dropka, U. Rehse, P. Rudolph, *CFD modelling of transport phenomena occurring during directional solidification of mc-silicon for photovoltaic applications*, Proc. 8th Int. Conf. CFD Oil & Gas, Metallurgical and Process Industries SINTEF/NTNU, Trondheim, Norway (2011)
- K. Imscher, M. Albrecht, B. Heimbrodt, M. Naumann, T. Remmele, D. Schulz, R. Fornari, *Coloration of wide band-gap semiconductors originating from particle plasmons*, Proc. 29th International Conference on the Physics of Semiconductors, AIP Conference Proceedings Vol. 1199 (2010), 101-102
- D. Klimm, K. Orlinski, D. Pawlak, *Self-Organized V-Mo Oxide Fibers by the Micro-Pulling Down Method*, MRS Proceedings 1223 (2010), 1223-EE03-09
- D. Schulz, S. Ganschow, D. Klimm, *Melt Grown ZnO Bulk Crystals*, in: Zinc Oxide and Related Materials, Steve Durbin, Martin Allen, and Holger von Wenckstern (Ed.), Materials Research Society, Warrendale, PA (2010), H06-10
- B. Ubbenjans, Ch. Frank-Rotsch, J. Virbulis, B. Nacke, P. Rudolph, *Influence of ultrasonic treatment on crystal growth from melt*, Proceedings of the 6th International Scientific Colloquium Modelling for Material Processing (2010), 80-84

Talks and Posters

Main talks at conferences

R. Fornari, *New trends in the growth from the melt of semiconductors: the use of external fields*, XXII General Congress of the International Union of Crystallography (IUCR 2011), Madrid, Spain, August 2011

R. Fornari, *Melt growth of semiconductors under travelling magnetic fields*, Italian Crystal Growth (ICG 2010), Parma, Italy, November 2010

R. Fornari, *Bulk semiconducting oxides: crystal growth and physical properties*, Spring Meeting of the German Physical Society DPG, Dresden, March 2011

P. Rudolph, Tutorial lecture: *Fundamentals and methodology of II-VI (CdTe, CdZnTe) crystal growth*, E-MRS Fall Meeting, Warsaw, Poland, September 2010

P. Rudolph, *Current and next steps of bulk crystal growth to meet the challenges of photovoltaics*, 2010 Int. Symposium on Crystal Growth, Seoul, November 2010

Invited talks at international conferences

M. Albrecht, *Atomic structure of alloys, interfaces and defects in semiconductors studied by aberration-corrected transmission electron microscopy*, Defects in Semiconductors and their Characterization, Leipzig, September 2011

M. Albrecht, *Dislocations in III-Nitrides*, International Conference on the Microscopy of semiconducting Materials (MSM XVII), Cambridge, United Kingdom, April 2011

M. Albrecht, J. Schuppang, C. Hartmann, J. Wollweber, R. Fornari, *Initial stages of Growth and Strain Relaxation of AlN on SiC - a study by aberration corrected high resolution transmission electron microscopy*, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2010), Tampa/Florida, USA, September 2010

M. Albrecht, T. Remmele, K. Irmscher, C. Fraeysoldt, B. Lange, M. Strassburg, *Pyramidal Inversion Domain Boundaries Revisited*, International Workshop on Nitride semiconductors (IWN2010), Tampa/Florida, USA, September 2010

R. Fornari, *IKZ activities on PV materials*, German Polish Conference on Crystal Growth (GPCCG 2011), Frankfurt (Oder) / Slubice, Germany / Poland, March 2011

R. Fornari, *High-quality cost-effective silicon for PV applications: crystallization issues and new approaches*, XX A.I.V. Congress, Padua, Italy, May 2011

R. Fornari, J. Schwarzkopf, S. Bin Anooz, A. Duk, V. Kaganer, V. Kopp, T. Remmele, M. Schmidbauer, F. Waidick, *Structural and physical properties of Sodium-Bismuth-Titanate films deposited on different substrates by liquid-delivery MOCVD*, MAMA-Synt Workshop, Naples, Italy, October 2011

Ch. Frank-Rotsch, U. Juda, O. Root, P. Rudolph, *Growth of high-quality 4-inch germanium crystals by VGF in a heater-magnet-module*, 16th Int. Conf. on Crystal Growth 14th Int. Conf. on Vapor growth and Epitaxy, Beijing, PR China, August 2010

Ch. Frank-Rotsch, U. Juda, O. Root, B. Ubbenjans, P. Rudolph, *Growth results of 4 inch VGF-Germanium under influence of traveling magnetic and ultrasonic fields*, AC-CGE-18, Monterey, California, USA, July 2011

Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmscher, D. Klimm, D. Schulz, M. Albrecht, M. Pietsch, S. Ganschow, A. Kwasniewski, R. Bertram, R. Fornari, *Recent development in melt-grown TCOs/TSOs single crystals: beta-Ga₂O₃, In₂O₃, SnO₂*, Focused Workshop on Transparent Conducting / Semiconducting Oxides, Berlin, October 2011

C. Guguschev, J. Wollweber, E. Moukhina, A. Dittmar, K. Böttcher, C. Hartmann, S. Golka and R. Fornari, *In-situ investigation of chemical processes during the AlN sublimation*, 5th International Workshop on Crystal Growth Technology (IWCGT-5), Berlin, June 2011

D. Klimm, *High Melting Point Oxides – a Challenge for Crystal Growth*, German Polish Conference on Crystal Growth (GPCCG 2011), Frankfurt (Oder)/Slubice, Germany/Poland, March 2011

D. Klimm, D. Schulz, S. Ganschow, Z. Galazka, R. Uecker, *Growth Techniques for Bulk ZnO and Related Compounds*, 2011 MRS Fall Meeting, Boston/MA, USA, November 2011

C. Kudla, N. Dropka, F. M. Kiessling, C. F. Rotsch, P. Rudolph, *Numerical studies and experimental results on crystal growth of PV silicon and germanium in heater-magnet-modules*, 4th Int. Workshop on Science and Technology of Crystalline Si Solar Cells (CSSC4), Taipei, Taiwan, October 2010

C. M. Brooks, R. F. Berger, D. Chvostova, V. Trepakov, N. J. Podraza, L. Fitting Kourkoutis, T. Heeg, M. Bernhagen, R. Uecker, J. Schubert, D. A. Muller, A. Dejneka, C. J. Fennie, J. B. Neaton, and D. G. Schlom, *Manipulating the Band Structure of SrTiO₃ via Strain-Controlled Phase Transitions*, Fall MRS Meeting, Boston/MA, USA, November 2010

- F. M. Kiessling, *New developments of solar silicon growth*, Freiburger Silicon Days, Freiberg, Germany, June 2011
- F.-M. Kiessling, N. Dropka, Ch. Frank-Rotsch, P. Rudolph, *Influence of travelling magnetic fields on the directional solidification process of solar-grade mc-Si*, 5th International Workshop on Science and Technology of Crystalline Silicon Solar Cells (CSCC-5), Boston/MA, USA, November 2011
- M. Neubert, J. Winkler, *Model based control of the Czochralski Process*, 5th International Workshop on Crystal Growth Technology (IWCGT-5), Berlin, Germany, June 2011
- P. Rudolph, *Current and next steps of bulk crystal growth to meet the challenges of photovoltaics*, 2010 Int. Symposium on Crystal Growth, Seoul, November 2011
- P. Rudolph, M. Czupalla, B. Lux, F. Kirscht, Ch. Frank-Rotsch, W. Miller, M. Albrecht, *The use of heater-magnet module for Czochralski growth of PV silicon crystals with quadratic cross section*, 16th Int. Conf. on Crystal Growth 14th Int. Conf. on Vapor Growth and Epitaxy, Beijing, PR China, August 2010
- P. Rudolph, M. Czupalla, N. Dropka, Ch. Frank-Rotsch, R. Fornari, F. Kiessling, P. Lange, W. Miller, M. Pietsch, U. Rehse, O. Root, M. Ziem, A. Blumenau, F. Buellesfeld, Ch. Kudla, T. Mono, M. Mueller, U. Sahr, V. Trautmann, G. Weidemann, G. Bethin, W. Dreyer, O. Klein, J. Sprekels, M. Kittler, W. Seife, *The use of KRISTMAG® heater-magnet concept to crystallize industry-scale mc-Si ingots*, 5th International Workshop on Science and Technology of Crystalline Silicon Solar Cells (CSCC-5), Boston/MA, USA, November 2011
- D. Schulz, S. Ganschow, D. Klimm, K. Irmischer, B. Heimbrodt, T. Schulz, *Bulk Crystal Growth of Zinc Oxide from the Melt*, 16th Int. Conf. on Crystal Growth 14th Int. Conf. on Vapor growth and Epitaxy, Beijing, PR China, August 2010
- D. Schulz, S. Ganschow, D. Klimm, E. Thiede, K. Irmischer, B. Heimbrodt, T. Schulz, *Melt growth of ZnO*, E-MRS Fall Meeting, Warsaw, Poland, September 2010
- J. Schwarzkopf, M. Schmidbauer, A. Duk, A. Devi, S. Bin Anooz, F. Waidick, R. Fornari, *MOCVD of lead-free ferroelectric materials*, XIV European Workshop on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, Wroclaw, Poland, June 2011
- M. Siebold, R. Uecker, M. Hornung, J. Hein, R. Sauerbrey, *Terawatt Yb:CaF₂ Laser*, 16th Int. Conf. on Crystal Growth 14th Int. Conf. on Vapor growth and Epitaxy, Beijing, PR China, August 2010
- R. Uecker, *Melt growth and characterization of advanced oxide substrate crystals*, 12th Conference of the European Ceramic Society, Stockholm, Sweden, June 2011
- R. Uecker, D. Klimm, R. Bertram, H. Wilke, M. Bernhagen, M. Bruetzsch, T.M. Gesing, J.C. Buhl, D.G. Schlom, R. Fornari, *Rare-Earth Scandates - Unique Substrate Crystals for Perovskite Thin Films*, 16th Int. Conf. on Crystal Growth 14th Int. Conf. on Vapor growth and Epitaxy, Beijing, PR China, August 2010
- N.V. Abrosimov, H. Riemann, *Development of silicon crystal growth methods*, Silicon-2010, Nizhny Novgorod, Russia, July 2010
- J. Winkler, M. Neubert, *Advances in diameter and growth rate control in Czochralski crystal growth*, 16th Int. Conf. on Crystal Growth 14th Int. Conf. on Vapor growth and Epitaxy, Beijing, PR China, August 2010
- M. Wünscher, H. Riemann, A. Lüdge, B. Hallmann-Seiffert, *Crucible-free pulling of Germanium Crystals*, 16th Int. Conf. on Crystal Growth 14th Int. Conf. on Vapor growth and Epitaxy, Beijing, PR China, August 2010
- R. Yakimova, C. Virojanadara, D. Gogova, M. Syväjärvi, L. I. Johansson, *Mastering large area epitaxial graphene on SiC*, Second Int. Symposium on the Science and Technology of Epitaxial Graphene, Amelia Island/Florida, September 2010
- R. Yakimova, D. Gogova, T. Iakimov and M. Syväjärvi, *Epitaxial graphene on SiC - synthesis, properties and potential applications*, Seventeenth International Summer School on Vacuum, Electron, and Ion Technologies (Veit 2011), Sunny Beach, Bulgaria, September 2011
- R. Yakimova, D. Gogova, M. Syväjärvi, R. Yazdi, *Epitaxial graphene grown by high temperature sublimation*, 3rd International Symposium on the Science and Technology of Epitaxial Graphene, St. Augustine/Florida, USA, October 2010

Invited talks at national conferences

Ch. Frank-Rotsch, M. Czupalla, F.M. Kießling, Ch.Kudla, P. Rudolph, *Anwendung und Ergebnisse des Heizer-Modul-Konzepts*, DGKK-Arbeitskreis Herstellung und Charakterisierung von massiven Verbindungshalbleitern, Freiberg, October 2010

N. Dropka, Ch. Frank-Rotsch, P. Rudolph, *Numerical study on double-frequency TMF in Cz-silicon growth*, DGKK-Arbeitskreis Herstellung und Charakterisierung von massiven Halbleiterkristallen, Erlangen, October 2011

A. Duk, J. Schwarzkopf, S. Marksches, F. Waidick, R. Fornari, *Piezoresponse force measurements on epitaxially grown Sodium-Bismuth-Titanate (NBT) thin films deposited by MOCVD-technique*, DPG Frühjahrstagung, Dresden, Germany, March 2011

Z. Galazka, R. Uecker, K. Irscher, D. Schulz, D. Klimm, M. Albrecht, M. Pietsch, S. Ganschow, A. Kwasniewski, R. Fornari, *Bulk single crystals of transparent conducting / semiconducting oxides: beta-Ga₂O₃, ZnO & In₂O₃*, Trends in der Materialforschung für die Mikro- und Optoelektronik, Berlin, April 2011

K. Irscher, Z. Galazka, M. Albrecht, T. Schulz, M. Pietsch, R. Uecker, R. Fornari, *Elektrische und optische Eigenschaften von beta-Ga₂O₃*, Workshop Transparente leitfähige Oxide - Festkörperphysikalische Grundlagen und Technologie, Dresden, May 2011

P. Rudolph, *Kristallisation von Solarsilizium*, Trends in der Materialforschung für die Mikro- und Optoelektronik, Berlin, Germany, April 2011

Oral and poster contributions at international conferences

R. Bansen, J. Schmidtbauer, T. Teubner, H. P. Schramm, T. Boeck, *Germanium nanowire growth*, 2nd Int. Workshop Nonlinear Nanostructures for Ultrafast Laser Applications, Berlin, May 2011

R. Bertram, *Magnesium in Zinc Oxide Crystals – Analysis with ETV-ICP OES*, European Symposium on Atomic Spectrometry, Wroclaw, Poland, September 2010

R. Bertram, *Zur Bedeutung der chemischen Analyse in der Kristallzüchtung*, Analytische Konferenz - ANAKON 2011, Zürich, Schweiz, March 2011

R. Bertram, *Analyse von Spurenelementen in Kristallen mittels ETV-ICP OES*, 16. Tagung Festkörperanalytik, Wien, July 2011

H. Bitterlich, Ch. Frank-Rotsch, W. Miller, U. Rehse, P. Rudolph, *Homogeneous TMF melt-solution mixing during dipping LPE of (Hg,Cd)Te layers*, 16th Int. Conf. on Crystal Growth 14th Int. Conf. on Vapor growth and Epitaxy, Beijing, China, August 2010

A. Dittmar, Ch. Guguschev, C. Hartmann, S. Golka, J. Wolleber, R. Fornari, *Gas tight sintered material for high temperature sublimation setup*, 11th International Conference On Ceramic Processing Science, Zurich, Switzerland, September 2010

N. Dropka, W. Miller, U. Rehse, P. Rudolph, F. Büllfeld, U. Sahr, O. Klein, D. Reinhardt, *Numerical study of improved melt mixing in silicon melts by double-frequency TMF*, 16th Int. Conf. on Crystal Growth 14th Int. Conf. on Vapor Growth and Epitaxy, Beijing, China, August 2010

N. Dropka, U. Rehse, P. Rudolph, *CFD modelling of transport phenomena occurring during directional solidification of mc-silicon for photovoltaic applications*, 8th Int. Conf. on Computational Fluid Dynamics (CFD2011), Trondheim, Norway, June 2011

A. Duk, J. Schwarzkopf, G. Wagner, S. Bin Anooz, R. Fornari, *Piezoresponse force microscopy on hetero-epitaxially grown strained Sodium-Bismuth-Titanate (NBT) thin films deposited by MOCVD-technique*, EMRS Fall Meeting, Warsaw, Poland, September 2011

- V.V. Emtsev, G.A. Oganessian, N.V. Abrosimov, B.A. Andreev, *Electron mobility in moderately doped Si_{1-x}G_x*, Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology XIV (GADEST 2011), Loipersdorf (Fürstenfeld), Austria, September 2011
- P. Fielitz, G. Borchardt, S. Ganschow, R. Bertram, A. Markwitz, *Al-26 tracer diffusion in single crystalline alpha-alumina containing tetravalent dopants*, 8th Int. Conf. on Diffusion in Materials, Dijon, France, July 2011
- Ch. Frank-Rotsch, U. Juda, O. Root, B. Ubbenjans, P. Rudolph, *Growth results of 4 inch VGF-Germanium under traveling magnetic and ultrasonic fields*, 5th International Workshop on Crystal Growth Technology (IWCGT-5), Berlin, Germany, June 2011
- Z. Galazka, K. Irmscher, R. Uecker, M. Albrecht, M. Pietsch, R. Fornari, *Electrical and optical properties of Czochevski grown beta-Ga₂O₃ single crystals*, Workshop on Oxide Electronics (WOE 17), Awaji, Japan, September 2010
- Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmscher, D. Klimm, M. Albrecht, M. Pietsch, S. Ganschow, R. Bertram, M. Brützm, R. Fornari, *Czochevski growth and characterization of beta-beta-Ga₂O₃ single crystals*, Focused Workshop on Semiconducting Oxides, Santa Barbara, September 2010
- Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmscher, D. Schulz, D. Klimm, M. Albrecht, M. Pietsch, S. Ganschow, A. Kwasniewski, R. Fornari, *Melt growth, characterization and optical / electrical properties of bulk beta-In₂O₃ single crystals*, International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2011), Singapore, July 2011
- D. Gogova, D. Siche, G. Yu. Rudko, R. Fornari, B. Monemar, *Growth and Structural and Optical Properties of Bulk GaN*, 16th Int. Conf. on Crystal Growth 14th Int. Conf. on Vapor growth and Epitaxy, Beijing, China, August 2010
- D. Gogova, D. Siche, G. Rudko, R. Fornari, and B. Monemar, *Growth and Structural, Optical and Electrical Properties Study of Bulk GaN*, E-MRS Spring Meeting, Nice, France, May 2011
- D. Gogova, D. Siche, D. Klimm, H.-J. Rost and R. Fornari, *A new approach to grow bulk-like GaN*, 16th Semiconducting and Insulating Materials Conference (SIMC 16), Stockholm, Sweden, June 2011
- D. Gogova, G. Yu. Rudko, D. Siche, M. Albrecht, K. Irmscher, H.-J. Rost, R. Fornari, *A new approach to grow C-doped GaN thick epitaxial layers*, Int. Workshop on Nitride semiconductors, Tampa, Florida, USA, September 2010
- D. Gogova, G. Rudko, D. Siche and R. Fornari, *Growth of High-Quality Bulk GaN Substrates*, 16th Semiconducting and Insulating Materials Conference (SIMC 16), Stockholm, Sweden, June 2011
- C. Gugushev, J. Wollweber, E. Moukhina, A. Dittmar, C. Hartmann, S. Golka, R. Fornari, *In situ kinetic analysis providing the evolution of individual elements and compounds from the system Al-N-O-C-H during high-temperature PVT of AlN single crystals*, ACCG-18, Monterey, California, USA, August 2011
- C. Gugushev, J. Wollweber, C. Hartmann, A. Dittmar, S. Golka, R. Fornari, *Kinetic analysis of processes in the system Al-N-O-C-H during the AlN sublimation for high purity single crystals*, 16th Semiconducting and Insulating Materials Conference (SIMC-XVI), Stockholm, Schweden, June 2011
- C. Hartmann, J. Wollweber, M. Albrecht, Ch. Gugushev, A. Dittmar, A. Kwasniewski, T. Remmele, S. Golka, R. Fornari, *Heteroepitaxial growth of bulk AlN on SiC – Investigations of growth stages depending on different seed polarities*, 16th Int. Conf. on Crystal Growth 14th Int. Conf. on Vapor Growth and Epitaxy, Beijing, China, August 2010
- C. Hartmann, J. Wollweber, M. Albrecht, A. Dittmar, A. Kwasniewski, T. Remmele, R. Fornari, *Heteroepitaxial growth of bulk AlN on SiC*, 14th Int. Summer School on Crystal Growth (ISSCG-14), Dalian, China, August 2010
- P. Hens, J. Müller, G. Wagner, R. Liljedahl, R. Yakimova, E. Spieker, P. Wellmann, M. Syväjärvi, *Freestanding 3C-SiC grown by sublimation epitaxy using 3C-SiC templates on silicon*, International Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ICSCRM 2011), Cleveland, Ohio, USA, September 2011
- K. Irmscher, M. Albrecht, B. Heimbrod, M. Naumann, T. Remmele, D. Schulz, T. Schulz, R. Fornari, *Coloration of ZnO crystals caused by Zn nanoparticle plasmon absorption*, 6th Int. Workshop on Zinc Oxide and Related Materials, Changchun, China, August 2010
- K. Irmscher, Z. Galazka, M. Pietsch, R. Uecker, R. Fornari, *Electrical characterization of beta-Ga₂O₃ single crystals*, 2011 MRS Fall Meeting and Exhibit, Boston, USA, November 2011
- K. Kachel, R. Zwierz, D. Gogova, D. Siche, and R. Fornari, *Revisiting the oldest method for GaN crystal growth: some new insights and achievements*, 5th International Workshop on Crystal Growth Technology (IWCGT-5), Berlin, Germany, June 2011

- F.-M. Kiessling, F. Bülesfeld, N. Dropka, Ch. Frank-Rotsch, M. Müller, P. Rudolph, *Characterisation of mc-Si directionally solidified in travelling magnetic fields*, 5th International Workshop on Crystal Growth Technology (IWCGT-5), Berlin, Germany, June 2011
- F.-M. Kiessling, N. Dropka, R. Fornari, Ch. Frank-Rotsch, A. Lüdge, U. Juda, P. Lange, M. Naumann, U. Rehse, O. Root, F. Bülesfeld, T. Mono, M. Müller, V. Akhmetov, W. Seifert, M. Kittler, P. Rudolph, *Directional solidification of solar-grade silicon under traveling magnetic field*, 16th Int. Conf. on Crystal Growth 14th Int. Conf. on Vapor Growth and Epitaxy, Beijing, China, August 2010
- F.-M. Kiessling, N. Dropka, R. Fornari, Ch. Frank-Rotsch, A. Lüdge, U. Juda, P. Lange, M. Naumann, U. Rehse, O. Root, F. Bülesfeld, T. Mono, M. Müller, V. Akhmetov, W. Seifert, M. Kittler, P. Rudolph, *Directional solidification of solar-grade silicon under traveling magnetic fields*, E-MRS Fall Meeting 2010, Warsaw, Poland, September 2010
- O. Klein, W. Dreyer, Ch. Gruetzmacher, D. Reinhardt, J. Sprekels, N. Dropka, Ch. Frank-Rotsch, U. Rehse, P. Rudolph, *Modeling and simulations for directional solidification of solar-grade silicon under the influence of traveling magnetic fields*, 16th Int. Conf. on Crystal Growth 14th Int. Conf. on Vapor Growth and Epitaxy, Beijing, China, August 2010
- M. Korytov, T. Markurt, Y.J. Cho, O. Brandt, H. Riechert, M. Albrecht, *Influence of polarity on growth and strain relaxation of InN films on ZnO substrates*, International Conference on the Microscopy of Semiconducting Materials, Cambridge, United Kingdom, April 2011
- M. Korytov, T. Markurt, Y.J. Cho, O. Brandt, H. Riechert, M. Albrecht, *Transmission electron microscopy characterisation of InN films grown on ZnO substrates*, E-MRS Spring Meeting 2011, Nice, France, May 2011
- R. Krahl, E. Bänsch, *On the stability of an evaporating liquid surface*, Fourth International Symposium on Bifurcations and Instabilities in Fluid Dynamics, Barcelona, Spain, July 2011
- A. Kuhn, R. Uecker, M. Wilkening, P. Heitjans, *From NCL-type caged dynamics to long-range transport: Li dynamics in $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:Li}_3\text{PO}_4$ as probed by 6Li, 7Li, and 31P NMR relaxometry and impedance spectroscopy*, Bunsen-Kolloquium 201, Hanover, October 2011
- T. Markurt, T. Schulz, P. Drechsel, P. Stauss and M. Albrecht, *Growth and relaxation mechanisms of AlN-interlayers in GaN on silicon (111) substrates*, 9th Int. Conf. on Nitride Semiconductors, Glasgow, UK, July 2011
- W. Miller, Ch. Frank-Rotsch, P. Rudolph, *Numerical studies of flow patterns during Czochralski growth of square-shaped Si crystals*, 16th Int. Conf. on Crystal Growth 14th Int. Conf. on Vapor Growth and Epitaxy, Beijing, China, August 2010
- W. Miller, Ch. Frank-Rotsch, M. Czupalla, P. Rudolph, *Simulation der Züchtung von quadratischen Cz-Si-Kristallen*, DGKK – Arbeitskreistreffen Angewandte Simulation in der Kristallzüchtung, Burghausen, Germany, 2010-11-24
- W. Miller, Ch. Frank-Rotsch, P. Rudolph, *Numerical studies of flow patterns during Czochralski growth of square-shaped Si crystals*, 16th Int. Conf. on Crystal Growth 14th Int. Conf. on Vapor Growth and Epitaxy, Beijing, China, August 2010
- M. Mohamed, C. Janowitz, R. Manzke, Z. Galazka, R. Uecker, R. Fornari, J.R. Weber, C.G. van de Walle, *The electronic structure of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystals*, 37th Int. conf. on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX 2010), Vancouver, Canada, July 2010
- H. Riemann, A. Luedge, F. Kiessling, H.-J. Rost, *Evaluation of crystallization interface and grain structure in sc and mc bulk silicon by lateral photovoltage scanning (LPS) and scanning photoluminescence (SPL) techniques*, 5th International Workshop on Science and Technology of Crystalline Silicon Solar Cells (CSSC-5), Boston, MA, USA, November 2011
- H.-J. Rost; A. Lüdge; H. Riemann; F.Kirscht; F.W. Schulze, *Float-Zone silicon: a potential material for advanced commercial solar cells?*, 4th Int. Workshop on Science and Technology of Crystalline Si Solar Cells (CSSC4), Taipei, Taiwan, October 2010
- H.-J.Rost, R. Menzel, A. Luedge, H. Riemann, *Float-Zone silicon crystal growth at reduced radio frequencies*, 5th International Workshop on Crystal Growth Technology (IWCGT-5), Berlin, Germany, June 2011
- B. Ruprecht, R. Uecker, P. Heitjans, *Studies of the ultra-slow lithium transport in Li_3NbO_4 using 7Li NMR spectroscopy*, 18th Int. Conference on Solid State Ionics, Warsaw, Poland, July 2011
- B. Ruprecht, R. Uecker and Paul Heitjans, *Li diffusion in monoclinic lithium metatitanate*, 110th Bunsentagung, Berlin, June 2011
- M. Schmidbauer, A. Ugur, C. Wollstein, F. Hatami, F. Katmis, O. Caha, W.T. Masselink, *Nucleation of lateral compositional modulation in InGaP epitaxial layers grown on (001) GaAs*, 8th Autumn School on X-ray Scattering from Surfaces and Thin Layers, Smolenice, Slovakia, October 2011

- M. Schmidbauer, A. Ugur, F. Hatami, F. Katmis, W.T. Maselink, *Ordering phenomena in (In,Ga)P epitaxial films grown on GaAs(001)*, E-MRS Spring Meeting 2011, Nice, France, May 2011
- J. Schmidbauer, R. Bansen, T. Boeck, R. Heimbürger, Th. Teubner, T. Schroeder, *Study on homoepitaxial germanium nanowire growth*, 16th European Molecular Beam Epitaxy Workshop, Alpe d'Huez, France, March 2011
- J. Schmidbauer, R. Bansen, T. Boeck, Th. Teubner, *Growth behaviour of germanium nanowires*, DPG Frühjahrstagung, Dresden, March 2011
- D. Schulz, S. Ganschow, D. Klimm, E. Thiede, B. Heimbrodt, T. Schulz, *Bridgman growth and properties of ZnO-based single crystals*, 6th Int. Workshop on Zinc Oxide and Related Materials, Changchun, China, August 2010
- T. Schulz, T. Remmele, T. Markurt, M. Korytov, M. Albrecht, *Analysis of In distribution in InGaN quantum wells on the atomic scale by HR-TEM*, 9th Int. Conf. on Nitride Semiconductors, Glasgow, UK, July 2011
- J. Schwarzkopf, A. Duk, M. Schmidbauer, F. Waidick, G. Wagner, R. Fornari, *Structure of sodium-bismuth-titanate thin films grown by liquid-delivery spin MOCVD*, E-MRS Spring Meeting 2011, Nice, France, May 2011
- J. Schwarzkopf, A. Duk, S. Bin Anooz, R. Dirsyte, A. Devi, G. Wagner, R. Fornari, *Substrate temperature induced phase transitions in Na substituted Bi₄Ti₃O₁₂ films grown by MOCVD*, Workshop on Oxide Electronics (WOE 17), Awaji, Japan, September 2010
- D. Siche, D. Gogova, S. Lehmann, T. Fizia, R. Fornari, M. Andrasch, A. Pipa, J. Ehlbeck, *PVT-growth of GaN bulk crystals*, 16th Int. Conf. on Crystal Growth 14th Int. Conf. on Vapor Growth and Epitaxy, Beijing, China, August 2010
- D. Siche, S. Golka, D. Gogova, P. Sudhoff, R. Zwierz, K. Kachel, A. Vodopyanov, I. Izotov, P. Sennikov, S. Golubev, *Chlorine free vapour growth of GaN crystals based on microwave plasma*, 9th Int. Conf. on Nitride Semiconductors, Glasgow, UK, July 2011
- B. Ubbenjans, Ch. Frank-Rotsch, J. Virbulis, B. Nacke, P. Rudolph, *Numerical analysis of the influence of ultrasonic vibration on crystallization processes*, 16th Int. Conf. on Crystal Growth 14th Int. Conf. on Vapor Growth and Epitaxy, Beijing, China, August 2010
- B. Ubbenjans, Ch. Frank-Rotsch, J. Virbulis, B. Nacke, P. Rudolph, *Influence of ultrasonic treatment on crystal growth from melt*, 6th Int. Scientific Colloquium, Modelling for Material Processing (MMP), Riga, Latvia, September 2010
- R. Uecker, D. Klimm, R. Bertram, M. Bernhagen, I. Schulze-Jonack, M. Rabe, M. Bruetzsch, H. Wilke, A. Kwasniewski, D.G. Schlom, *Solid solution formation in RE'ScO₃ - RE''ScO₃ systems*, Deutsch-Französischer Oxidkristall-/Dielektrika-/Laserkristall-Workshop, Idar-Oberstein, Germany, September 2011
- R. Uecker, D. Klimm, R. Bertram, H. Wilke, M. Bernhagen, M. Bruetzsch, T.M. Gesing, J.C. Buhl, D.G. Schlom, R. Fornari, *Rare earth scandate solid solutions substrates for stepless strain engineering of perovskite thin films*, Focused Workshop on Semiconducting Oxides, Santa Barbara, September 2010
- Oral and poster contributions at national conferences**
- R. Bansen, J. Schmidbauer, T. Teubner, R. Heimbürger, R. Gurke, G. Schadow, H.P. Schramm, T. Boeck, *Growth Phenomena of Germanium Nanowires*, 12. Kinetikseminar der DGKK, Clausthal, April 2011
- H. Bitterlich, Ch. Frank-Rotsch, W. Miller, U. Rehse, P. Rudolph, *LPE von (Hg,Cd)Te-Schichten: Homogenisierung der Schmelze mittels TMF*, DGKK - Arbeitskreistreffen Angewandte Simulation in der Kristallzüchtung, Burghausen, November 2010
- G. Cantù, Ch. Frank-Rotsch, W. Miller, B. Nestler, *Phase field simulation of grain growth*, DGKK - Arbeitskreistreffen Angewandte Simulation in der Kristallzüchtung, Burghausen, November 2010
- G. Cantù, Ch. Frank-Rotsch, W. Miller, B. Nestler, *Kornwachstum unter TMF-Einfluss*, Statusseminar Magnetfelder in der Kristallzüchtung, Potsdam, September 2010
- N. Dropka, W. Miller, U. Rehse, P. Rudolph, F. Büllfeld, U. Sahr, O. Klein, D. Reinhardt, *Numerical study on improved mixing in silicon melts by double-frequency TMF*, Statusseminar Magnetfelder in der Kristallzüchtung, Potsdam, September 2010
- Ch. Frank-Rotsch, U. Juda, O. Root, P. Rudolph, *Züchtung von 4'' Germanium-Kristallen im Heizer-Magnet-Modul (HMM)*, Statusseminar Magnetfelder in der Kristallzüchtung, Potsdam, Germany, September 2010

- Ch. Frank-Rotsch, O. Root, P. Rudolph, *Züchtung und Simulation von VGF-Germanium im Heizer-Magnet-Modul mit Doppelfrequenz*, DGKK-Arbeitskreistreffen Angewandte Simulation in der Kristallzüchtung, Burghausen, November 2010
- S. Ganschow, D. Klimm, R. Bertram, M. Brützam, I. Schulze-Jonack, M. Pietsch, R. Uecker, *On the chromium distribution coefficient in ruby*, Deutsch-Französischer Oxidkristall-/Dielektrika-/Laserkristall-Workshop, Idar-Oberstein, September 2011
- Ch. Grützmacher, Ch. Frank-Rotsch, O. Klein, J. Sprekels, *Modellierung und Simulation des Stofftransports in einer Siliciumschmelze unter Einfluss eines Wandermagnetfeldes*, DGKK – Arbeitskreistreffen Angewandte Simulation in der Kristallzüchtung, Burghausen, November 2011
- C. Grützmacher, O. Klein, J. Sprekels, C. Frank-Rotsch, *Modellierung und Simulation des Stofftransports in einer Kristallschmelze unter Einfluss eines Wandermagnetfeldes*, Statusseminar Magnetfelder in der Kristallzüchtung, Potsdam, September 2010
- K. Kachel, R. Zwierz, S. Golka, D. Gogova, D. Siche, Vodopyanov, I. Izotov, P. Sennikov, S. Golubev, K.-P. Franke, M. Andrasch, A. Pipa, J. Ehlbeck, *Plasma-based vapour growth of GaN*, DGKK-Arbeitskreis, Herstellung und Charakterisierung von massiven Halbleiterkristallen, Erlangen, October 2010
- F.-M. Kiessling, *Stand und Ergebnisse der mc-Si-Kristallisation mit VGF-TMF*, Statusseminar Magnetfelder in der Kristallzüchtung, Potsdam, Germany, September 2010
- W. Miller, *Cellular Automata calculations for nanowire growth*, 12. Kinetikseminar der DGKK, Clausthal, Germany, April 2011
- P. Petrov, W. Miller, *KMC simulation of strain influenced heteroepitaxial growth*, 12. Kinetikseminar der DGKK, Clausthal, April 2011
- B. Ubbenjans, Ch. Frank-Rotsch, B. Nacke, J. Virbulis, P. Rudolph, *Anwendung von Ultraschall in der VGF-Züchtung*, DGKK-Arbeitskreis Herstellung und Charakterisierung von massiven Verbindungshalbleitern, Freiberg, October 2010
- B. Ubbenjans, Ch. Frank-Rotsch, B. Nacke, J. Virbulis, P. Rudolph, *Anwendung von Ultraschall in der VGF-Züchtung*, Statusseminar Magnetfelder in der Kristallzüchtung, Potsdam, September 2010
- B. Ubbenjans, Ch. Frank-Rotsch, J. Virbulis, B. Nacke, P. Rudolph, *Simulation und erste Züchtungsergebnisse bei der Kristallzüchtung mittels Ultraschall*, DGKK-Arbeitskreistreffen Angewandte Simulation in der Kristallzüchtung, Burghausen, November 2011
- Invited seminars at national/international institutions**
- T. Boeck, R. Heimbürger, H.-P. Schramm, T. Teubner, *Crystal line silicon on glass – one hope for low cost solar cells*, Roth & Rau AG, Hohenstein-Ernstthal, Germany, January 2011
- K. Irmscher, Z. Galazka, M. Albrecht, T. Schulz, M. Pietsch, R. Uecker, R. Fornari, *Electrical and optical characterization of beta-Ga₂O₃*, TU Dresden, Institut für Angewandte Physik, Dresden, Germany, June 2011
- F.-M. Kiessling, *Silicon-based growth activities at IKZ*, Roth & Rau AG, Berlin, Germany, October 2010
- F.-M. Kiessling, *Boron- and stoichiometry related defect engineering in VCz-GaAs crystals*, BAE Systems, Nashua/NH, USA, November 2011
- D. Klimm, *Hochschmelzende Oxide - Eine Herausforderung für Kristallzüchter*, Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien, TU Clausthal, Germany, November 2010
- W. Miller, *Einsatz von Gitter-Boltzmann-Methoden bei der Simulation von Kristallwachstum und Erstarrung*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Department System Simulation, Erlangen, Germany, May 2011
- P. Rudolph, Ch. Frank-Rotsch, F. Kießling, M. Czupalla, P. Lange, O. Root, M. Ziem, N. Dropka, U. Rehse, W. Miller, *Current and next steps of silicon crystallization to meet the challenges of photovoltaics*, Roth & Rau AG, Hohenstein-Ernstthal, Germany, January 2011
- P. Rudolph, *Grundlagen des Kristallwachstums*, Fraunhofer IISB Erlangen, Germany, February 2011
- D. Siche, P. Sudhoff, T. Fizia, D. Gogova, *Plasma enhanced vapour phase growth of bulk GaN*, Institute for Applied Physics (IAP RAS), Nizhny Novgorod, Russia, November 2010
- D. Siche, *PVT grown SiC – approaches to reduce the defect density*, Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan, Shandong, China, August 2010

Patents

Granted

H. Riemann, H.-J. Rost

Vorrichtung zum tiegelfreien Zonenschmelzen von Halbleitermaterialstäben

DE 196 10 650.8

S. Ganschow, R. Bertram, D. Klimm, P. Reiche, R. Uecker

Verfahren und Anordnung zur Herstellung von ZnO-Einkristallen

DE 10 2004 003 596.2

Ch. Frank-Rotsch, P. Rudolph, R.-P. Lange, O. Klein, B. Nacke

Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung von Kristallen aus elektrisch leitenden Schmelzen

DE 10 2007 028 548.7

08784553.3 (DK, ES, FR, NO)

KRISTMAG®

R.-P. Lange, M. Ziem, D. Jockel, P. Rudolph, F. Kießling,

Ch. Frank-Rotsch, M. Czupalla, B. Nacke, H. Kasjanow

Vorrichtung zur Herstellung von Kristallen aus elektrisch leitenden Schmelzen

DE 10 2007 028 547.9

08784554.1 (DK, ES, FR, NO)

KRISTMAG®

Ch. Frank-Rotsch, P. Rudolph, R.-P. Lange, D. Jockel

Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung von Kristallen aus elektrisch leitenden Schmelzen

DE 10 2007 046 409.8

KRISTMAG®

P. Rudolph, M. Ziem, R.-P. Lange

Vorrichtung zum Züchten von Einkristallen aus elektrisch leitfähigen Schmelzen

DE 10 2007 020 239.5

KRISTMAG®

M. Neubert, J. Rudolph, J. Winkler

Regelung von Durchmesser und Wachstumsgeschwindigkeit beim Czochralski-Prozess

DE 10 2007 001 348.7

R. Fornari, S. Ganschow, D. Klimm, M. Neubert, Schulz

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Zinkoxid-Einkristallen aus einer Schmelze

DE 10 2007 006 731.5

P. Rudolph, M. Ziem, R.-P. Lange, D. Jockel

Vorrichtung zur Herstellung von Kristallen aus elektrisch leitenden Schmelzen

DE 10 2008 035 439.2

F. Bülfesfeld, U. Sahr, W. Miller, P. Rudolph, U. Rehse, N. Dropka

Verfahren zum Erstarren einer Nichtmetall-Schmelze

DE 10 2008 059 521.7

Pending

Ch. Frank-Rotsch, M. Ziem, P. Rudolph, U. Rehse, W. Miller
Verfahren zur intensiven Durchmischung von elektrisch leitenden Schmelzen in Kristallisations- und Erstarrungsprozessen

DE 10 2008 027 359.7

KRISTMAG®

R. Fornari

Vorrichtung und Verfahren zur Züchtung von III-Nitrid-Volumenkristallen

EP 08 161 254.1

F. Büllfeld, U. Sahr, W. Miller, P. Rudolph, U. Rehse, N. Dropka

Verfahren zum Erstarren einer Nichtmetall-Schmelze
 98140371 (EP, CN, TW, US)

O. Klein, F. Kießling, M. Czupalla, P. Rudolph, R.-P. Lange, B. Lux, W. Miller, M. Ziem, F. Kirscht

Verfahren und Vorrichtung zur Züchtung von Kristallen aus elektrisch leitenden Schmelzen, die in der Diamant- oder Zinkblendestruktur kristallisieren

DE 10 2009 027 436.7

P. Rudolph, R.-P. Lange, M. Ziem

Vorrichtung zur Herstellung von Siliziumblöcken

DE 10 2009 045 680.5

R. Fornari, F. Kießling, P. Rudolph, V. Trautmann

Kristallisationsanlage und Kristallisationsverfahren

DE 10 2009 046 845.5

H. Riemann, N. Abrosimov, J. Fischer, M. Renner

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Einkristallen aus Halbleitermaterial

DE 10 2010 052 522.7

PTC/DE2010/001371

N. Dropka, U. Rehse, P. Rudolph

Verfahren und Anordnung zur Herstellung von Kristallblöcken von hoher Reinheit und dazugehörige Kristallisationsanlage

DE 10 2010 028 173.5

N. Dropka, U. Rehse, P. Rudolph, Ch. Frank-Rotsch

Kristallisationsanlage und Kristallisationsverfahren zur Herstellung eines Blocks aus einem Material, dessen Schmelze elektrisch leitend ist

DE 10 2010 041 061.6

PCT/EP2011/066332

T. Boeck, R. Fornari, R. Heimbürger, G. Schadow, J. Schmidtbauer, H.-P. Schramm, T. Teubner

Kristallisationsverfahren zur Erzeugung kristalliner Halbleiterschichten

DE 10 2010 044 014.0

F. Kießling, Ch. Frank-Rotsch, N. Dropka, P. Rudolph

Verfahren zur gerichteten Kristallisation von Ingots

DE 10 2011 076 860.2

Registered Trademark

KRISTMAG®

Teaching and Education

Academic lectures

Prof. Dr. Roberto Fornari

Grundlagen und Methoden der modernen Kristallzüchtung; Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Physik, SS 2010, SS 2011

Techniques of crystallization from melt, Techniques of crystallization from the gas phase, History of the crystallization; International University Menéndez Pelayo, Sevilla, Spain, October 2010

Techniques of crystallization from gas phase: bulk growth from vapour. Techniques of growth of bulk crystals from melt I + II; International University Menéndez Pelayo, Sevilla, Spain, October 2011

Dr. Frank-Michael Kießling

Werkstoffe; Hochschule für Technik Berlin, SS 2010

PD Dr. habil. Detlef Klimm

Werkstoffprüfung und Mikroanalytik; Hochschule für Technik Berlin, SS 2011

PD Dr. habil. Martin Schmidbauer

Röntgenstreuung: Grundlagen und Anwendungen in der Materialwissenschaft ; Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Physik, SS 2010

apl. Prof. Dr. Dietmar Siche

Growth of single crystalline materials and selected applications; Brandenburgische Technische Universität Cottbus, Lehrstuhl für Kristallzüchtung, SS 2010, SS 2011

Doctoral theses (ongoing)

Roman Bansen

Herstellung und Charakterisierung von polykristallinem Silicium auf Glas

Giordano Cantú

Simulation of grain growth in solidification of germanium and silicon

Nebojsa Crnogorac

3D-Simulation thermischer und hydrodynamischer Prozesse bei der Züchtung von oxidischen Kristallen

Andreas Duk

Abscheidung von alkalihaltigen Oxidschichten mittels Liquid-delivery MOCVD

Alexander Glacki

Züchtung von GaAs aus der Schmelze unter Anwendung von Magnetfeldern

Christo Gugushev

Entwicklung von Methoden zur Qualifizierung massenspektrometrischer in situ-Messungen bei der AlN-Sublimation

Carsten Hartmann

Untersuchungen zu Tiegelmaterialeien und Quellpulverpräparation bei der AlN-Gasphasenzüchtung

Krzysztof Kachel

GaN-Kristallzüchtung aus der Gasphase ohne chemischen Ga-Transport

Frank Langhans

Untersuchung zur Wachstumskinetik und Oberflächenmorphologie bei der Sublimationszüchtung von AlN-Volumenkristallen

Toni Markurt

Elektronenmikroskopische Charakterisierung von InGaN-basierten Quantenstrukturen

Robert Menzel

Theoretical and experimental investigation of an advanced concept for the floating zone growth of silicon ingots with reduced HF voltage

Jan Philippen

Züchtung und Charakterisierung von Ce-dotierten Sr_3SiO_5 -Einkristallen und verwandten hochschmelzenden Oxiden

Jan Schmidtbauer

Wachstum von kristallinen Silicium/Germanium-Nanostrukturen

Jan Sellmann

Einfluss von epitaktischen Strain auf die funktionellen Eigenschaften von dünnen Perowskit-Schichten

Nico Werner

Analyse und Regelung von verschiedenen Varianten der tiegelfreien Floating Zone (FZ) Kristallzüchtung von Silizium

Radoslaw Zwierz

Plasma-supported vapour phase growth of single-crystalline galliumnitride (GaN)

Doctoral theses (completed)

Rasuole Dirsyte

MO-CVD-Abscheidung und Charakterisierung neuartiger bleifreier oxidischer Schichten

Hannes Guhl

Ab-initio- und kinetische Monte-Carlo-Rechnungen zur Abscheidung oxidischer Schichten

Michael Wünscher

Crucible-free Crystal Growth of Germanium – Experiments and Simulations

Diploma, Master and Bachelor theses

Roman Bansen (M. Sc.)

Herstellung und Charakterisierung kristalliner Halbleiternanostrukturen

Marcel Herzlieb (Dipl.)

Charakterisierung von oxidischen Schichten auf Perowskitsubstraten

Tabea Rosenhalm (B. Sc.)

Einfluss von Sauerstoff-Gettermaterialien auf die AlN-Sublimationszüchtung

Robert Schewski (Dipl.)

Strukturelle Ursachen der Verfärbung von ZnO und In₂O₃

Franziska Schütte (B. Sc.)

Wachstum und Charakterisierung von Si/Ge-Nanostrukturen

Josephine Schuppang (Dipl.)

Wachstums- und Relaxationsprozesse von AlN/SiC

Elisabeth Thiele (B. Sc.)

Anwendung verschiedener modellgestützter Beobachtungskonzepte auf die tiegelfreie Floating Zone (FZ) Kristallzüchtung

Christopher Tielemann (B. Sc.)

Defektselektives Ätzen und Versetzungstopographie an AlN-Einkristallen

Florian Waidick (Dipl.)

MOCVD Abscheidung und Charakterisierung von Alkali-Niobat-Schichten

Traineeships

Mattia Capriotti

Universita' degli Studi di Parma
Crystallization of aluminium nitride from ionic liquids

Tomasz Fizia

Politechnika Wroclawska, Warsaw, Poland
Leonardo da Vinci
Züchtung von GaN-Kristallen aus der Gasphase

Krystof Kachel

Politechnika Wroclawska, Warsaw, Poland
Gallium nitride growth from the vapour phase
Leonardo da Vinci

Julien Sulerzycki

ISEN École d'ingénieurs, Lille, France
ERASMUS
Growth of germanium nanowired mediated by metal droplets via vapor-liquid-solid-mechanism (VLS)

Membership in Committees

Committees

Dr. Rainer Bertram

- DIN - Deutsches Institut für Normung e.V. -NA 062 - Normenausschuss Materialprüfung (NMP), member

Prof. Roberto Fornari

- European Materials Research Society E-MRS, member of the executive committee
- International Organization of Crystal Growth (IOCG), president
- International University Menendez Pelayo, Master Programme on Crystallography and Crystallization, Spain, faculty member and coordinator
- Vorstand des Forschungsverbunds Berlin e.V.

Dr. Christiane Frank-Rotsch

- DGKK-Vorstand, secretary

Dr. Detlef Klimm

- International Union of Crystallography, Commission on Crystal Growth and Characterization of Materials, member

Dr. Wolfram Miller

- DGKK-Arbeitskreis Kinetik, chairman
- DGKK-Arbeitskreis Angewandte Simulation in der Kristallzüchtung, member of organization team

Prof. Peter Rudolph

- Commission on Crystal Growth and Characterization of the International Union of Crystallography; consultant
- Deutsche Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung DGKK, chairman of the board
- Evaluation Committee of the Institute for Applied Mechanics of the Kyushu University, Japan, member
- Executive Committee of the Int. Org. of Crystal Growth (IOCG), elected member

Editorial committees

Prof. Roberto Fornari

- Journal of Crystal Growth, associate editor
- Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (Romania), associate editor
- Crystal Research and Technology, editorial board member

Dr. Wolfram Miller

- DGKK-Mitteilungsblatt, editor

Uwe Rehse

- DGKK-Mitteilungsblatt, editor

Prof. Peter Rudolph

- Crystal Research and Technology, advisory board member
- Journal of Crystal Growth, associate editor
- Journal of Functional Materials (Ukraine), international journal council member
- Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology, international editors committee member

apl. Prof. Dietmar Siche

- Crystal Research and Technology, advisory board member

Conference committees

Prof. Matthias Bickermann

- International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors IWBNS VII, Koyasan, Wakayama, Japan, March 2011, international advisory committee

Prof. Roberto Fornari

- 16th Int. Conference on Crystal Growth 14th Int. Conf. on Vapor growth and Epitaxy Beijing, PR China, August 2010, co-chairman international advisory committee
- German Polish Conference on Crystal Growth GPCCG, Frankfurt (Oder)/Slubice, Germany/Poland, March 2011, international advisory committee
- 38th International Symposium on Compound Semiconductors, Berlin, Germany, May 2011, programme committee
- 16th Semiconducting and Insulating Materials Conference SIMC16, Stockholm, Sweden, June 2011, international programme committee
- International Conference on Advanced Materials ICAM 2011, Coimbatore, India, December 2011, international advisory committee

Steffen Ganschow

- German Polish Conference on Crystal Growth GPCCG, Frankfurt (Oder)/Slubice, Germany/Poland, March 2011, organizing committee

Prof. Peter Rudolph

- 16th Int. Conf. on Crystal Growth 14th Int. Conf. on Vapor growth and Epitaxy Beijing, PR China, August 2010, international programme committee
- International Symposium on Crystal Growth, Seoul, South Korea, November 2010, international advisory committee
- German Polish Conference on Crystal Growth GPCCG, Frankfurt (Oder)/Slubice, Germany/Poland, March 2011, international advisory committee

Apl. Prof. Dr. Dietmar Siche

German Polish Conference on Crystal Growth GPCCG, Frankfurt (Oder)/Slubice, Germany/Poland, March 2011, co-chairman organizing committee

5th International Workshop on Crystal Growth Technology, Berlin, Germany, June 2011

Prof. Dr. Roberto Fornari

- co-chairman

Dr. Frank Kiessling, Dr. Reinhard Uecker

- steering committee

Prof. Klaus Jacobs, Dr. Uta Juda, Prof. Peter Rudolph

- program committee

Uwe Rehse, Sabine Bergmann, Dr. Christiane Frank-Rotsch, Steffen Ganschow, Dr. Uta Juda, Andrea Lepper, Dr. Wolfgang Miller, Dr. Maike Schröder, Dr. Günter Wagner

- organization committee

Guest Scientists at IKZ

Sonia Baldochi

11.10. – 21.10.2011
Centro de Lasers e Aplicações des IPEN, Sao Paulo, Brazil

Dr. Saud Bin Anooz

01.03.2009 – 31.08.2012
Hadhramout University of Science and Technology, Physics
Department, Republic of Yemen
Alexander von Humboldt-Stiftung (until 28.02.2011)

Mattia Capriotti

10.01. – 10.07.2011
University Parma, Italy

Prof. Dr. Alexander Chernov

01.07. – 06.07.2010
Lawrence Livermore National Laboratory, USA

Gerson de Godoy Nakamura

01.04.2011 – 10.02.2012
Centro de Lasers e Aplicações des IPEN, Sao Paulo, Brazil

Ivanildo dos Santos

01.04 – 02.12.2011
Centro de Lasers e Aplicações des IPEN, Sao Paulo, Brazil

Tomascz Fizia

12.10.2009 – 30.08.2010
Politechnika Wroclawska, Poland

Prof. Dr. Karen Gambaryan

13.12.2010 – 11.02.2011
Yerevan State University, Armenia

Prof. Dr. Alexander Gelfgat

15.02. – 18.02.2011
School of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering,
Tel-Aviv University, Israel

Krzysztof Kachel

02.11.2010 – 31.01.2011
Politechnika Wroclawska, Poland

Dr. Salvatore Ianotta

03.02. – 06.02.2011
IMEM Institute of Materials for Electronics and Magnetism,
Italy

Ivan Izotov

10.01. – 21.01.2012
RAS - Institute of Applied Physics, Russia

Alexandra Popescu

03.01. – 31.01.2011
15.09. – 18.12.2011
West University of Timisoara, Romania

Izilda Ranieri

11.10. – 21.10.2011
Centro de Lasers e Aplicações des IPEN, Sao Paulo, Brazil

Prof. Dr. Petr G. Sennikov

14.07. – 13.08.2010
03.01. – 12.01.2011
17.07. – 15.08.2011
16.12.2011 – 16.01.2012
RAS - Institute of Applied Physics, Russia

Julita Smalc-Koziorowska

01.09. - 31.10.2010
Department of Materials Science and Engineering, Univer-
sity of Warsaw, Poland
01.10. - 31.12.2011
TopGaN Ltd., Warsaw, Poland

Julien Sulerzycki

03.05. – 31.07.2010
ISEN École d'Ingénieurs, Lille, France

Dr. Alexander Vodopyanov

12.07. – 06.08.2010
20.09. – 26.09.2010
03.01. – 27.01.2011
14.06. – 08.07.2011
RAS - Institute of Applied Physics, Russia

Prof. Evgeny V. Zharikov

19.10. – 24.10.2010
University of Chemical Technology of Russia, Russia

Colloquia at the IKZ

Prof. Dr. A. Chernov, Lawrence Livermore National Laboratory, USA
„Crystal Growth for Laser Nuclear Fusion“; July 2010

Prof. Dr. Manfred Mühlberg, Universität Köln, Institut für Kristallographie
„Anisotropie und Kristallwachstum“; July 2010

Dr. Frank M. Kießling, IKZ
„Quality of mc-Si Blocks Solidified under the Influence of Travelling Magnetic Fields“
September 2010

Dr. Wolfram Miller, IKZ
„Kristallzüchtungsrelevante Erkenntnisse vom Symposium „Triple lines in metals and ceramics“ in Les Houches“ (May 2010); Oktober 2010

Dr. Jutta Schwarzkopf, IKZ
„Abscheidung von Natrium-Bismuth-Titanat-Schichten mit MOCVD“; September 2010

Prof. Satoshi Uda, Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan
„Enhancement of Ga doping in Czochralski-grown Si crystal and improvement of minority carrier lifetime by B- or Ge-co-doping for PV application“; July 2010

Dr. Reinhard Uecker, IKZ
„Rare-Earth Scandates – Unique Substrates for Strain Engineering of Perovskite Thin Films“; September 2010

Nico Werner, IKZ
„Analyse und Regelung von verschiedenen Varianten der tiegelfreien Floating Zone (FZ) Kristallzüchtung von Silizium“; Dezember 2010

Michael Wünscher, IKZ
„Crucible-free Pulling of Germanium Crystals“; September 2010

Prof. Evgeny Zharikov, Mendeleev University of Chemical Technology, Russia
Crystal Growth from melt under vibrational impact“; Oktober 2010

Prof. Dr. Dimiter Alexandrov, Department of Electrical Engineering, Lakehead University, Ontario, Canada
„Migration Enhanced Afterglow (MEAGLow) Epitaxy and its application in semiconductor technology and in development of electronic devices“; July 2011

Mathias Andrasch, Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. Greifswald
„Elektronendichtemessungen und ihre Bedeutung in der Plasmaquellenentwicklung“; January 2011

Dr. Saud Bin Anooz, IKZ
„Electrical and optical properties of oxidic MOCVD thin films“; March 2011

Giordano Cantu, IKZ
„Numerical Simulation of Grain Growth for Silicon“; March 2011

Andreas Duk, IKZ
„Piezoresponse Force Microscopy an dünnen ferroelektrischen Oxidschichten“; May 2011

Dr. Boris Epelbaum, CrystAl_N GmbH, Fürth
„Sublimation growth of SiC and AlN Bulk crystals“; November 2011

Prof. Alexander Gelfgat, School of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Tel-Aviv University, Israel
„Destabilization of free convection by weak rotation“, February 2011

Christo Gugushev, IKZ
„Experimentelle Herausforderungen bei der massenspektrometrischen Untersuchung des Systems Al-N-O-C-H“; February 2011

Dr. Salvatore Iannotta – Joint Seminar HU Physik, Director of IMEM Institute of Materials for Electronics and Magnetism Italian National Research Council
„From growth studies to devices for electronics and bioelectronics: organic, nano-inorganic and nano-hybrid structure synthesis by kinetic processes at surfaces“; February 2011

Dr. Gudrun Kissinger, Joint Lab IHP/BTU und IHP Frankfurt/Oder
„Initial Stages of Oxygen and Vacancy Agglomeration in Silicon: Kinetics and Getter Effects“; January 2011

Dr. Stefan Lautenschläger, Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Universität Giessen
„Homoepitaktisches Wachstum und Charakterisierung von undotierten und Akzeptordotierten ZNO Dünnschichten“; March 2011

Awards

Prof. Miroslaw Malinski, Faculty of Electronics and Computer Studies Technical University of Koszalin, Poland
 "Application of the photothermal methods for the thermal and optical characterization of semiconductor materials"; April 2011

Toni Markurt, IKZ

„TEM – Untersuchung und Defektmodellierung von InGaN/GaN Leuchtdioden auf (111) Si-Substraten“; June 2011

Dr. Enda McGlynn, School of Physik Sciences and National Centre for Plasma Science and Technology, Dublin City University, Ireland

"Growth and Characterisation of ZnO Nanorods"; June 2011

Robert Menzel, IKZ

"Growth conditions for large diameter float-zone Si crystals"; November 2011

Jan Philippen, IKZ

„Züchtung und Charakterisierung von Ce(3+)-dotierten hochschmelzenden Oxiden nach der ‚micro-pulling-down‘-sowie der ‚laser-heated pedestal growth‘-Methode“; February 2011

Dr. Anrei V. Pipa, Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. Greifswald

„Observation of microwave plasma ignition in ambient air“; January 2011

Prof. Dr. Karsten Reuter, Lehrstuhl für Theoretische Chemie TU München und Fritz-Haber-Institut Berlin

"Frontiers in Multiscale Materials Modeling"; January 2011

Jan Schmidtbauer, IKZ

„Wachstum von Ge-Nanodrähten“; April 2011

Prof. Ana Maria do Espirito Santo, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas Universidade Federal de São Paulo, Brazil

"Doped and co-doped fluoride fiber crystal growth by MPD technique"; May 2011

Elisabeth Thiele, IKZ

"Anwendung des erweiterten Kalman Filters auf Messdaten des FZ Prozesses für Silicium"

Prof. Dr. Masahito Watanabe, Department of Physics Gukshuin University Tokyo

"High quality Si single crystals grown by EMCZ technique" and "Structure and thermophysical properties of liquid Si and SiGe"; September 2011

Cooperations

International universities

Cornell University (US)
 Dublin City University (IE)
 Ecole Polytechnique Federale de Lausanne (CH)
 Ecole Central de Paris (FR)
 Lund University (SE)
 McMaster University (CA)
 North Carolina State University (US)
 TU Wien (AT)
 Universite de Montpellier II (FR)
 Universite de Paris (FR)
 University of Arkansas (US)
 University of Bristol (UK)
 University of California Santa Barbara (US)
 University of Latvia (LV)
 University of Manchester (UK)
 University of Nottingham (UK)
 West University of Timisoara (RO)
 Yerevan State University (AM)

National universities

Brandenburgische Technische Universität Cottbus
 Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
 Hochschule Karlsruhe
 Hochschule für Technik und Wirtschaft Berlin
 Humboldt Universität zu Berlin
 Justus-Liebig-Universität Gießen
 Leibniz-Universität Hannover
 Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
 Ruhr-Universität Bochum
 Technische Universität Berlin
 Technische Universität Clausthal-Zellerfeld
 Universität Bayreuth
 Universität Bremen
 Universität Hamburg
 Universität zu Köln

International research institutions

Argonne National Laboratory (US)
 Centre National de la Recherche Scientifique CNRS (FR)
 Centro de Lasers e Aplicacoes des IPEN, Sao Paulo (BR)
 Energy Research Centre of the Netherlands ECN (NL)
 Foundation for Research and Technology Hellas (GR)
 Institute of Applied Physics of the Russian Academy of Sciences (RU)
 Institute of Electronic Materials Technology ITME (PL)
 Institute of Chemistry of High-Purity Substances, Russian Academy of Sciences (RU)

Institute of High Pressure Physics, Polish Academy of Sciences (PL)
 Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences (RU)
 Instituto de Ciencia de Mateiales de Aragón (SP)
 Ioffe Physico Technical Institute, Russian Academy of Sciences (RU)
 ISEN Ecole D'Ingenieurs, Lille (FR)
 Istituto per le Applicazioni del Calcolo (C.N.R.) Rome (IT)
 Institute of Physics, National Academy of Science of Ukraine (UA)
 Politechnika Wroclawska (PL)
 Research Institute for Technical Physics and Materials Science, (HU)
 Technical Fundamental and Advanced Researches Center of the Romanian Academy (RO)

National research institutions

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt DLR
 Ferdinand-Braun-Institut für Höchstfrequenztechnik FBH
 Fraunhofer-Institut für Integrierte Systeme und Bauelementetechnologie IISB
 Forschungszentrum Jülich
 Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin
 Geoforschungszentrum Potsdam
 Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf FZD
 Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie, Berlin
 IHP/BTU Joint Lab, Cottbus
 Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften ISAS, Berlin/Dortmund
 Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung IFW
 Leibniz-Institut für innovative Mikroelektronik IHP
 Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. INP
 Max-Born-Institut, Berlin
 Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik
 Max-Planck-Institut für Eisenforschung Düsseldorf
 Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik PDI
 Polytechnische Bundesanstalt PTB
 Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik WIAS

International industry

Aixtron (SE)
 Elkem A/S (NO)
 Kistler Instrumente AG, Winterthur (CH)
 Meyer Burger AG (CH)
 REC Silicon Inc. (US)
 TOPGaN (PL)
 Topsil A/S (DK)

Funding

National industry

Auteam Industrieelektronik GmbH
 AZZURRO Semiconductors
 BASF
 CaliSolar GmbH
 CrysTec GmbH
 Dr. Eberl MBE-Komponenten GmbH
 FCT Ingenieurkeramik GmbH
 Forschungsinstitut für mineralische und metallische
 Werkstoffe-Edelsteine/Edelmetalle-GmbH (FEE)
 Freiburger Compound Materials GmbH
 Institut für Umwelttechnologien GmbH
 MaTeck GmbH
 OSRAM Opto Semiconductors GmbH
 PV Crystalox Solar Silicon GmbH
 Roth & Rau AG
 SCHOTT JENAer GLAS GmbH
 Schott Lithotec AG
 sglux SolGel Technologies GmbH
 SiCED Electronics Development GmbH & Co. KG
 Siltronic AG
 SolarWorld Innovations GmbH
 Steremat Elektrowärme GmbH
 Struers GmbH
 Wacker Schott Solar GmbH

Joint Initiative for Research and Innovation

Growth and strain-engineering of Pb-free, ferroelectric layers; 2008-2010

Grundlegende Untersuchungen zum Einsatz eines Hochdruckplasmas zur Züchtung massiver GaN-Einkristalle mit dem physikalischen Gasphasentransport; 2010-2012

Effizienter Züchtungsprozess für GaAs im kombinierten Heizer-Magnet-Modul; 2011-2014

International programs

Engineered Self-organized Multicomponent structures with novel controllaBLe Electromagnetic functionalities (EN-SEMBLE); 2008-2012 (EU RP7)

Experimental and numerical study of hydrodynamic instabilities during growth of optical crystals from the melt; 2005-2008, 2009-2012 (German-Israeli-Foundation)

Surface engineered InGaN heterostructures on N-polar and nonpolar Substrates for green light emitters (SINOPL); 2009-2013; Industry-Academia Partnerships and Pathways (EU RP7)

Phase diagram studies and crystal growth in rare earth fluoride systems (PROBAL); DAAD; 2011-2012

Projects sponsored from Federal Government

Elektronenmikroskopische Charakterisierung und Modellierung von Versetzungsprozessen von InGaN-Lichtquellen auf Silizium-Substraten; 2009-2012

FloatZone-Technologie für Hocheffizienz-Zellen aus einkristallinem Silizium (FZSi); Exzellenzcluster Solarvalley Mitteldeutschland; 2009-2013

Investigatons on plasma-enhanced growth of bulk GaN single crystals from the gas phase; International Cooperation in Education and Research Programme, International Bureau of BMBF, 2010-2012

Entwicklung von hochtemperaturfesten keramischen Halbleitern für die Halbleiterindustrie; Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von Hochtemperaturwerkstoffen auf Basis von Karbiden, Nitriden und Boriden der Refraktärmetalle Ta und Nb (Nitridkristall-Analysen); BMWi (Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand ZIM); 2009-2011

Entwicklung einer Technologie zur Hochreinigung von AlN-Pulver; Untersuchung zum Materialverhalten im System Al-N-C-H-O-Ta unter Einfluss von aktiviertem Stickstoff; AiF (Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand ZIM); 2009-2011

Wachstumskern WideBase: Sublimationszüchtung von AlN-Einkristallen; 2010-2013

SolarWinS: Einfluss nichtdotierender Verunreinigungen auf die elektrische Aktivität von Kristalldefekten; 2011-2014

Machbarkeitsstudie zur Übertragbarkeit eines Verfahrens zur Herstellung kostengünstiger Solarzellen auf unterschiedliche Kontaktschichten und Anbahnung des Wissenstransfers/Kooperation mit der Industrie; 2010

Entwicklung, Umsetzung und Professionalisierung eines Verwertungskonzepts am Leibniz-Institut für Kristallzüchtung; 2011-2014

“Länder” programs

Equipment design, process development and selling of a new crystallization technology for photovoltaic silicon AVANT-Solar; 2008-2011 (EFRE, IBB)

PlasmaGaN - Grundlagen für die Entwicklung eines Verfahrens und einer Anlage zur Züchtung von Galliumnitrid-Volumenkristallen; IBB (ProFIT); 2009-2011

DFG

Züchtung und Untersuchung von Volumen kristallen und Epitaxieschichten von beta-Ga₂O₃, In₂O₃, SnO₂ und ZnO; 2009-2012

Multiskalenmodellierung zum Verständnis der Facettierung und des orientierungsabhängigen Wachstums von Aluminiumnitrid-Volumenkristallen aus der Gasphase; 2011-2013

Lösungsmittelgenerierte Phasenumwandlung zur Erzeugung kristalliner Si-Schichten; 2011-2014

Funding by partners from industry and other institutions

Float Zone silicon from granulate; Siltronic AG, Burghausen; 2009-2010

Growth and characterization of new oxide single crystals; CrySTec GmbH, Berlin; 2005-2012

Growth and characterization of new oxide crystals for piezoelectric sensors; Kistler Instrumente AG, Winterthur, CH; 2005-2014;

Entwicklung einer Czochralski-Technologie für die Züchtung von mono-kristallinem Solar-Silizium unter Nutzung von Magnetfeldern; CaliSolar GmbH, Berlin; 2009-2010

Development of a growth technology for AlN; Ferdinand-Braun-Institut für Höchstfrequenztechnik, Berlin; 2009-2010

Polysilicon Analysis; REC Silicon Inc. (US), 2010

Dotierte Si_xGe_{1-x}-Wafer für poröse Schichten; Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik; 2009-2011

Theoretical and experimental investigation of an advanced concept for the floating zone growth of large-diameter silicon ingots; Topsil Semiconductor Materials A/S, DK; 2009-2012

Asymmetrisch geschnittene Siliziumkristalle für Blaze-Gitter; Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, 2011-2014

Aufbau von SiC-Nanoschichten; BASF; 2011



Leibniz-Institut für Kristallzüchtung
Max-Born-Str. 2
12489 Berlin
Germany

Phone +49 (0)30 6392 3001
Fax +49 (0)30 6392 3003
Email cryst@ikz-berlin.de

www.ikz-berlin.de

