

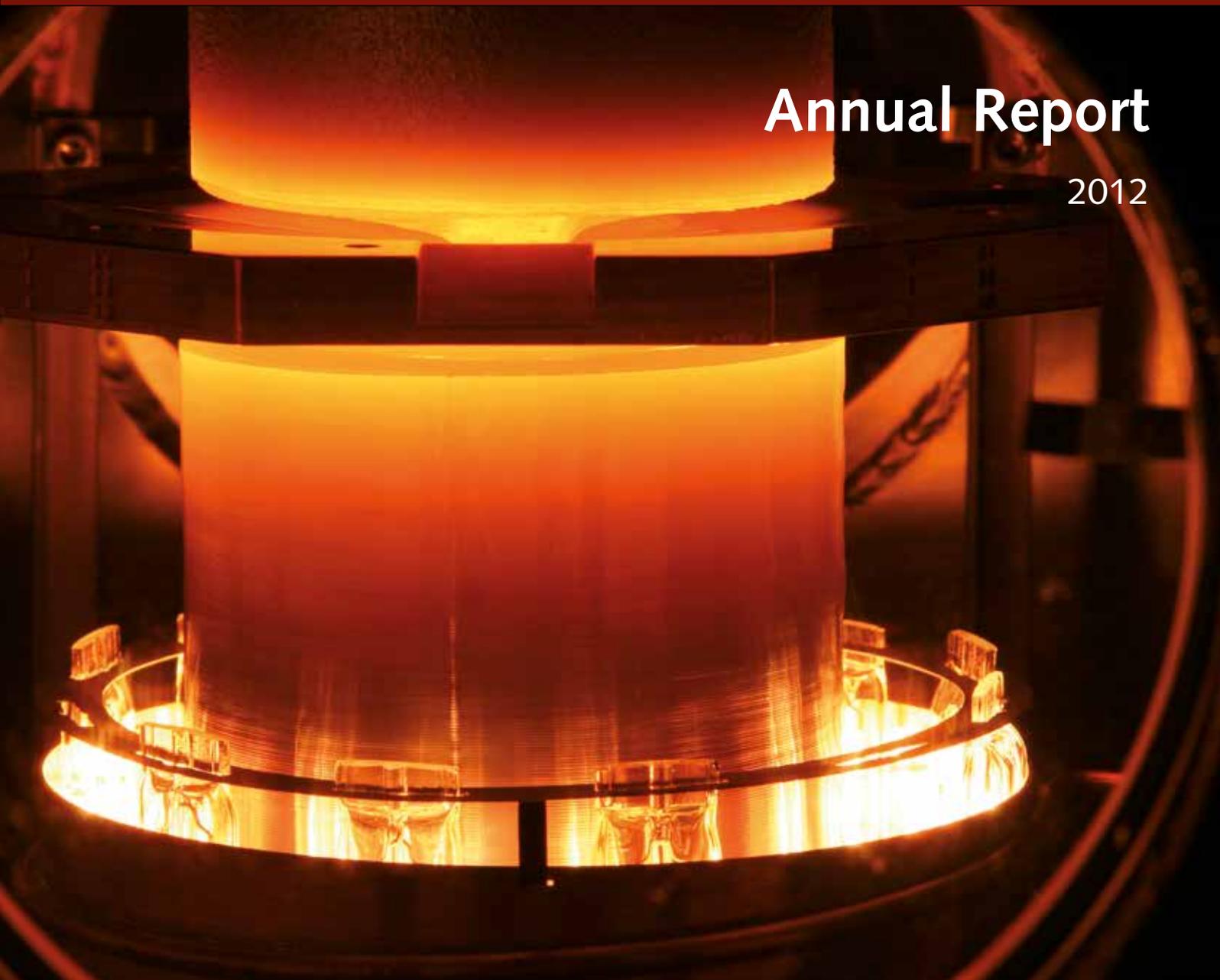


# Leibniz-Institut für Kristallzüchtung

im Forschungsverbund Berlin e.V.

## Annual Report

2012



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](mailto:cryst@ikz-berlin.de)  
Online [www.ikz-berlin.de](http://www.ikz-berlin.de)

Annual Report 2012

Editor: Dr. Maike Schröder  
Layout & typesetting: [unicom-berlin.de](http://unicom-berlin.de)

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

© Leibniz-Institut für Kristallzüchtung  
im Forschungsverbund Berlin e.V.  
Berlin, August 2013



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

# Annual Report 2012



Dear readers, dear colleagues,

In 2012 the Leibniz Institute for Crystal Growth celebrated its 20<sup>th</sup> jubilee. In twenty years many things changed: the institute has got a new modern building and new experimental facilities, opened novel research fields and modified its internal organization. It significantly extended its educational activities, giving many master and PhD students the possibility of acquiring a solid background in crystal growth and materials science. Finally, a closer cooperation with universities in Berlin and Brandenburg was established, which resulted in four joint professorships and in three adjunct professorships. In twenty years there was also a massive turnover of the scientific and technical staff. All these changes however did not affect the mission of IKZ: to develop novel functional crystalline materials for industrial applications as well as for academic studies. This was the core of our activity in the past twelve months. In this report you will find many results which confirm the important role that IKZ plays in terms of materials development and, consequently, industrial innovation. Here I just wish to recall few highlights:

- Automation of the Float-zone process; the control principle and algorithms were patented and already licensed to a company.
- Successful application of travelling magnetic fields to the Vertical Gradient Freeze of GaAs; it was shown that the field can be optimized to get the desired solid-liquid interface shape and thus to reduce defects and twin occurrence; the concept is now being implemented in a multi-crucible VGF assembly of industrial interest.
- High-quality AlN substrates with very low dislocation density were delivered to research partners; the crystallographic quality of these substrates probably sets the state-of-the-art worldwide.
- The family of the transparent semiconducting oxide single crystals was enlarged with the successful growth of large SnO<sub>2</sub> ingots from the vapour phase; in this same research area it was also demonstrated that In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals exhibits a reversible conductivity upon thermal anneal in reducing or oxidizing atmosphere, which opens new ways for tailoring the electrical properties of these materials.
- The homo- and heteroepitaxy of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were successfully established after the installation of the new MOVPE reactor in May 2012; the group is now fully engaged in developing the ternary Ga<sub>(2-x)</sub>In<sub>x</sub>O<sub>3</sub> as well as new doping strategies; here we look forward to new exciting findings which will definitely launch a new generation of wide-bandgap semiconductors.

Liebe Leserinnen und Leser, liebe Kolleginnen und Kollegen,

das Leibniz-Institut für Kristallzüchtung feierte in 2012 sein 20-jähriges Jubiläum. In diesen zwanzig Jahren hat sich vieles verändert: das Institut hat ein neues, modernes Gebäude und neue Labore erhalten, es hat neue Forschungsthemen eröffnet und seine interne Organisationsstruktur verändert. Es hat seine Aktivitäten zur Ausbildung signifikant erweitert, so dass mehr Masterstudent/innen und Promovenden eine solide Ausbildung in Kristallzüchtung und Materialwissenschaften erhalten. Schließlich wurde auch eine engere Kooperation mit den Universitäten in Berlin und Brandenburg etabliert, die in vier gemeinsamen Professuren und drei Lehraufträgen resultiert. In zwanzig Jahren hat zudem ein starker Wechsel des Personals stattgefunden, sowohl im technischen, als auch im wissenschaftlichen Bereich. All diese Veränderungen haben dennoch die grundlegende Aufgabe des IKZ nicht beeinflusst: die Entwicklung von neuen, funktionellen kristallinen Materialien sowohl für die industrielle Anwendung als auch für die akademische Forschung. Dies bildete den Kern unserer Aktivitäten der letzten zwölf Monate. Sie werden in diesem Bericht viele Ergebnisse finden, die die bedeutende Rolle des IKZ für die Materialentwicklung und damit schließlich auch für industrielle Innovationen bestätigen. An dieser Stelle möchte ich nur ein paar Highlights erwähnen:

- Die Automatisierung des Float-Zone Prozesses; das Kontrollprinzip und die entsprechenden Algorithmen wurden patentiert und an eine Firma lizenziert.
- Die erfolgreiche Anwendung von Wandermagnetfeldern auf die Züchtung von GaAs nach dem Vertical Gradient Freeze (VGF)-Verfahren; es konnte gezeigt werden, dass durch eine Optimierung des Felds die gewünschte Form der fest-flüssig Phasengrenze erreicht werden kann, so dass Defekte und Zwillingwachstum unterdrückt werden können. Derzeit wird das Konzept auf eine VGF-Multitiegelanlage übertragen, die von industriellem Interesse ist.
- Hochqualitative AlN-Substrate mit einer geringen Versetzungsdichte wurden an Kooperationspartner geliefert; die kristallographische Qualität dieser Substrate setzt vielleicht sogar den Stand der Technik weltweit.
- Die Familie der transparenten halbleitenden Oxide wurde durch die erfolgreiche Züchtung von großen SnO<sub>2</sub>-Einkristallen aus der Gasphase erweitert; auf diesem Gebiet konnte auch gezeigt werden, dass die Leitfähigkeit von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Einkristallen reversibel ist, durch das Tempern in einer reduzierenden oder oxidierenden Atmosphäre; dieses Phänomen eröffnet neue Möglichkeiten für die gezielte Variation der elektrischen Eigenschaften dieses Materials.
- Nach der Installation einer neuen MOCVD-Anlage im Mai 2012 gelang sowohl die homo-, als auch die heteroepitaktische Abscheidung von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; die Gruppe befasst sich nun mit der Entwicklung des ternären Systems Ga<sub>(2-x)</sub>In<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, sowie mit neuen Dotierungsstrategien. Wir erwarten auf diesem Gebiet neue und spannende Ergebnisse, die mit Sicherheit zu einer neuen Generation von breitlückigen Halbleitern führen werden.

There are many more results, in terms of materials technology and characterization. For example the explanation of coloration of ZnO and other oxides as due to plasmon absorption, the deposition of GaN on Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates which resulted in effective self-separation of the thick layers, the accurate determination of the LiF-(RE)F<sub>3</sub> phase diagramme, etc. but I let the reader discovering all that in the next pages.

The serious crisis of the solar industry, with which IKZ had a close cooperation in the past few years, created some difficulties as different projects with German solar companies were cancelled at the very last minute. We promptly reacted to this unexpected situation by opening new research areas but, at the same time, trying to treasure the large experience matured within the consortium AvantSolar in the period 2008–2011. As a result, the third party funding remained high also in the year 2012 (2 M Euro), so that IKZ can continue to follow its roadmap till 2015. There is no need to redesign the strategy of the institute but rather an urgent need to consolidate the new internal structure by establishing an effective, stable leadership for the departments “Classical Semiconductors” and “Layers and Nanostructures”. The corresponding joint appointments with the TU Berlin are about to be concluded, and the staff of IKZ looks forward to welcome two new professors with their baggage of ideas and enthusiasm.

This will be my last preface to an annual report as I will quit IKZ at the end of September. I wish to take this opportunity to thank the scientific and technical staff, students and all co-workers of IKZ. The exciting results obtained in the past years were made possible by their creative work and personal engagement. My thanks also go to Vorstand and personnel of Forschungsverbund Berlin as well as to past and present members of the IKZ Advisory Board for their support in many scientific and administrative issues. Finally, I wish to express my gratitude to the institutional and industrial sponsors who provided motivation and financial support for the research of IKZ. Nearly ten years ago, in my first preface to the annual report, I expressed the hope that the cross-fertilization of Prussian and Mediterranean spirits could make the work at IKZ more stimulating and successful. I let you judging if that really happened. From my side I can just say it was a great experience and I will keep many fond memories of my stay in Berlin.

I hope you will enjoy reading this report.

*Roberto Fornari*  
Director of IKZ  
Berlin, July 2013

Viele weitere Ergebnisse wurden auf dem Gebiet der Materialentwicklung und Charakterisierung erzielt. Dazu gehört die Erklärung der Verfärbung von ZnO und anderer Oxide aufgrund der Absorption durch Plasmonen, die Abscheidung von GaN auf Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substraten, die in der Selbstablösung der dicken Schichten resultierte, die genaue Bestimmung der Phasendiagramme von LiF-(SE)F<sub>3</sub>, und vieles mehr. Ich möchte es dem Leser überlassen, all dies auf den Seiten dieses Berichts selbst zu entdecken.

Die Krise in der Solarindustrie, mit der das IKZ in den letzten Jahren eng zusammengearbeitet hatte, hat sich auch im Institut bemerkbar gemacht. Verschiedene Projekte mit deutschen Solarfirmen wurden praktisch in der letzten Minute abgesagt. Wir haben auf diese unerwartete Situation sofort reagiert, indem wir neue Forschungsthemen eröffnet haben. Auf diese Weise konnten die Kompetenzen und Erfahrungen, die innerhalb des AvantSolar-Konsortiums zwischen 2008–2011 erarbeitet worden waren, am Institut zu halten. Die Drittmittel betragen im vergangenen Jahr ca. 2 Mio. Euro, so dass das IKZ seine Planung bis 2015 weiter fortsetzen kann. Es besteht derzeit keine Veranlassung, die Strategie des Instituts zu ändern, vordringlich muss die neue Struktur durch die Besetzung einer effektiven und stabilen Leitung der Abteilungen „Klassische Halbleiter“ und „Schichten und Nanostrukturen“ konsolidiert werden. Die gemeinsamen Berufungen mit der TU Berlin stehen kurz vor dem Abschluss, und die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des IKZ freuen sich bereits darauf, die zwei neuen Professoren oder Professorinnen begrüßen zu können, die das Institut wieder mit neuen Ideen und frischem Enthusiasmus bereichern werden.

Da ich das IKZ Ende September verlassen werde, ist dies mein letztes Vorwort zu einem Jahresbericht. Ich möchte die Gelegenheit nutzen, um dem wissenschaftlichen und technischen Personal zu danken, den Studenten und allen Kooperationspartnern des IKZ. Sie waren es, die die großartigen Ergebnisse der letzten Jahre durch ihre kreative Arbeit und ihr persönliches Engagement möglich gemacht haben. Mein Dank gilt ebenso dem Vorstand und dem Personal im Forschungsverbund Berlin, sowie den ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Wissenschaftlichen Beirats für ihre Unterstützung in vielen wissenschaftlichen und Verwaltungsfragen. Schließlich möchte ich auch den öffentlichen und industriellen Geldgebern danken, die unsere Forschung motivierten und finanzielle Unterstützung bereit gestellt haben. Vor nahezu zehn Jahren habe ich in meinem ersten Vorwort zu einem Jahresbericht die Hoffnung ausgedrückt, „dass sich preußischer und mediterraner Geist gegenseitig befruchten werden und so die Arbeit im IKZ noch anregender und erfolgreicher werden lassen“. Ich überlasse Ihnen die Entscheidung, ob dies gelungen ist. Von meiner Seite aus kann ich nur sagen, dass es eine großartige Erfahrung war und ich viele schöne Erinnerungen an meine Zeit in Berlin behalten werde.

Ich wünsche Ihnen gute Unterhaltung bei der Lektüre dieses Berichts.



# Content

■ Preface .....	2
■ The Institute .....	6
■ Events.....	9

## Highlights ..... 14/15

---

- Sublimation Growth of Bulk Aluminium Nitride Single Crystals with High Structural Perfection ... 16
- Coloration of wide band gap crystals due to plasmon absorption ..... 28

## Classical Semiconductors..... 34/35

---

- Silicon & Germanium ..... 36
- Multi-crystalline Silicon ..... 42
- Gallium Arsenide..... 47

## Dielectric & Wide Bandgap Materials ..... 52/53

---

- Oxides/Fluorides..... 54
- Gallium Nitride..... 60
- Aluminium Nitride..... 66

## Layers & Nanostructures ..... 72/73

---

- Semiconducting Oxide Layers ..... 74
- Si/Ge Nanocrystals..... 81
- Ferroelectrical Oxide Layers ..... 85

## Simulation & Characterization ..... 90/91

---

- Numerical Modelling..... 92
- Physical Characterization..... 95
- Electron Microscopy ..... 100
- Chemical & Thermodynamic Analysis ..... 106
- Crystal Machining..... 110

## Appendix ..... 114/115

---

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

## FOUNDED 1992

PART of Forschungsverbund Berlin e.V.

MEMBER of the Leibniz Association (WGL)

<b>STAFF</b>	<b>106</b>
Scientists	63 (external funding: 24)
Ph.D. students	16
Technicians	40 (external funding: 8)
Apprentices	3

<b>BUDGET 2012:</b>	<b>10.6 Mio €</b>
Basic funding	8.5 Mio €
Third-party funding	2.0 Mio €



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 and GaN) 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 (semiconducting or ferroelectric oxide layers, SiGe-microstructures and Si-nanowhisker)

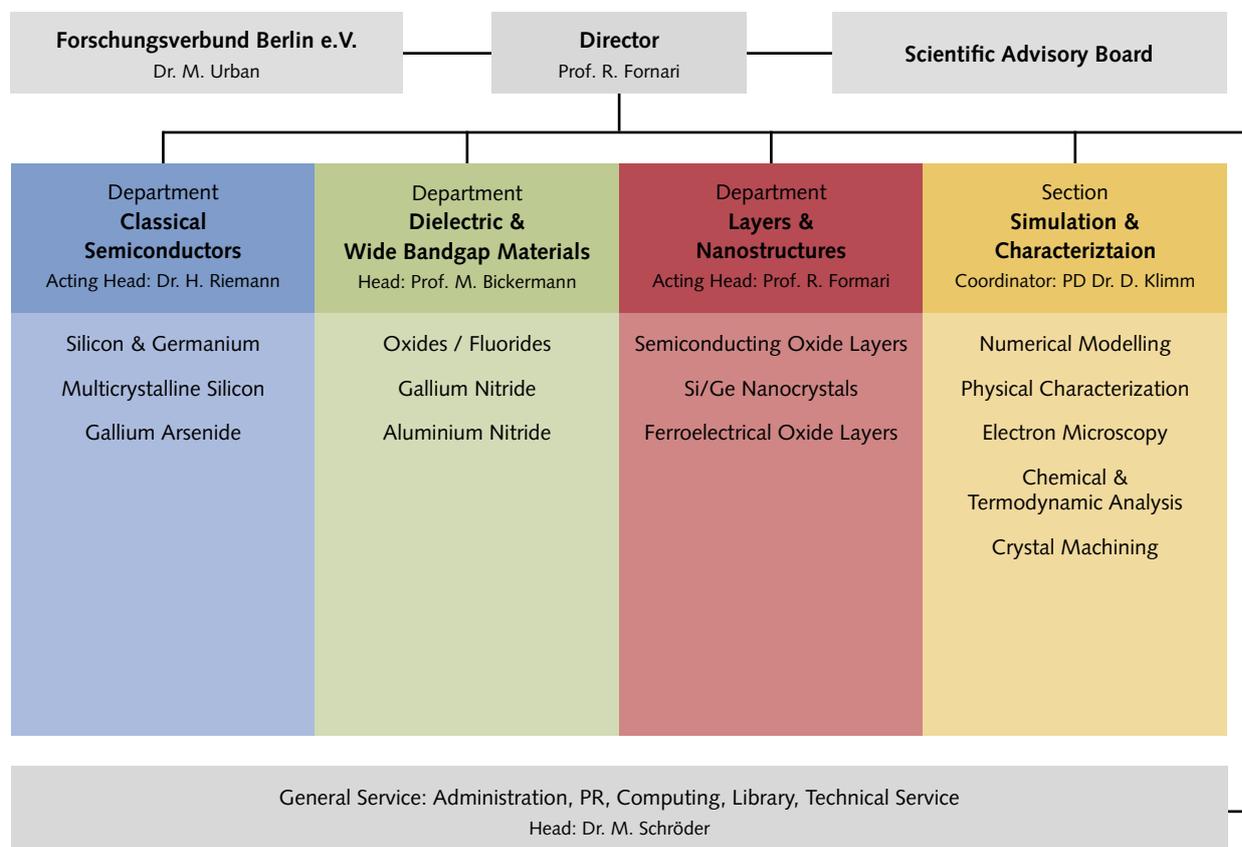
Als Züchtungsverfahren werden Methoden der Züchtung aus der Schmelze, aus der Lösung, aus der Gasphase und davon abgeleitete Verfahren zur Herstellung kristalliner Schichten verwendet.

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- und GaN-Kristalle) für Hochtemperatur-, Leistungs- und Optoelektronik
- Oxidische und fluoridische Kristalle für Lasertechnik, Optik, Sensorik und Akustoelektronik
- Silizium-Kristalle für Leistungselektronik und Photovoltaik
- Silizium/Germanium Kristalle für Strahlungsdetektoren und Beugungsgitter
- Silizium Schichten auf amorphen Unterlagen für die Photovoltaik
- Kristalline Schichten mit Dimensionen im Mikro- und Nanometerbereich (epitaktische halbleitende oder ferroelektrische oxidische Schichten, SiGe-Mikrostrukturen und Si-Nanowhisker)

**Organisation Chart / Organigramm**



## Scientific Advisory Board / Wissenschaftlicher Beirat

- **Dr. Stefan Eichler (Chairman)**  
*Freiberger Compound Materials GmbH, Freiberg*
- Dr. Lothar Ackermann  
*Forschungsinstitut für mineralische und metallische Werkstoffe -Edelsteine/Edelmetalle- FEE GmbH, Idar-Oberstein*
- Dr. Hubert Aulich  
*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. Fritz Henneberger  
*Department of Physics , Humboldt Universität zu Berlin*
- Prof. Dr. Michael Kneissl  
*Institute of Solid State Physics, Technische Universität Berlin*
- 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*

### Representative of the State of Berlin

- Dr. Katharina Spiegel  
*Senatsverwaltung für Bildung, Wissenschaft und Forschung, Berlin*

### Representative of the Federal Republic

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

### Guests

- Dr. Manuela Urban  
Dr. Falk Fabich  
*Forschungsverbund Berlin e.V.*
- Prof. Dr. M. Lux-Steiner  
*Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie*



## 20 Years of IKZ

### 20 Jahre IKZ

The Leibniz Institute for Crystal Growth celebrated its 20<sup>th</sup> anniversary. On January 1, 1992, the institute was officially founded as a service institution in the "Blaue Liste" (Blue List) with 52 staff members. Its expertise emerged from former institutions of the Academy of Sciences of the GDR, especially the Center for Scientific Construction, as well as from the Central Institutes of Optics and Spectroscopy and Electron Physics (II-VI crystal growth group).

The talks and presentations from contemporary witnesses and cooperating scientists were the highlights of the event. Prof. Wenzl gave a lively introduction to the "wild" times, when he experienced the unification of crystal growers from east and west as chairman of the German association of crystal growth, DGKK. He also acted as the chairman of the founding committee and was involved in the process from the first idea to establish an institute from parts of the Academy of Sciences up to the negotiations resulting in IKZ's foundation. Dr. Falk Fabich then complemented the story from the point of view as CEO of Forschungsverbund Berlin e.V., an institution comprising eight scientific institutes in Berlin, one of those IKZ. The Forschungsverbund had been established as a temporary solution for two years at first, but the model turned out to be a very successful and is still effective until today. Especially in this first period the joint administration provided most valuable support as it took care of contracts for the staff members, set up a

Am 20. März 2012 feierte das Leibniz-Institut für Kristallzüchtung sein 20-jähriges Jubiläum. Das IKZ wurde offiziell zum 1. Januar 1992 mit 52 Mitarbeitern als Serviceeinrichtung in der Blauen Liste gegründet. Es ging aus dem Technikum für Kristallzüchtung des ehemaligen Zentrums für wissenschaftlichen Gerätebau (ZWG) der Akademie der Wissenschaften der DDR hervor. Darüber hinaus wurde die Gruppe „Züchtung von II-VI-Kristallen“ des Zentralinstituts der Elektronenphysik (ZIE), sowie die Oxidkristallzüchtung des Zentralinstituts für Optik und Spektroskopie (ZOS) der ehemaligen Akademie der Wissenschaften der DDR aufgenommen.

Höhepunkt der Veranstaltung waren die offiziellen Reden von Zeitzeugen und Wissenschaftler, die eng mit IKZ kooperiert haben. Herr Prof. Wenzl gab einen Einblick in die „wilde“ Gründerzeit, in der er als damaliger Vorsitzender der DGKK die Vereinigung der Kristallzüchter aus Ost und West erlebte. Als Vorsitzender des Gründungskomitees begleitete er das IKZ von der ersten Idee für ein Institut aus Teilen der Akademie bis hin zu den konkreten Verhandlungen, die in der Folge zur Gründung führten. Dr. Falk Fabich ergänzte die Geschichte aus seiner Sicht als Geschäftsführer des Forschungsverbunds Berlin e.V., Träger von acht wissenschaftlichen Instituten – darunter das IKZ. Ursprünglich nur für eine Übergangszeit von zwei Jahren eingerichtet, hat sich dieses Verbundmodell als überaus erfolgreich erwiesen und besteht auch heute noch. Die Bündelung der Aufgaben in einer



system for finance and accounting and order processing. The circumstances were not always easy, for example the next fax machine required to travel into another of Berlin's districts. Free from these duties, the institutes were able to concentrate on their scientific and internal tasks – like looking for the first director of this new Institute for Crystal Growth.

They found him in person of Professor Winfried Schröder, to which most of the anniversary celebration was dedicated. At first, Dr. Helge Riemann gave a picture from the view of a scientist and colleague. The dissolution of the Academy brought serious problems to cope with, first of all to hold the competence and knowledge – that means the people, actually – at the new institute. That these efforts had been successful added significantly to the high reputation of the IKZ in the scientific community. Then, in the presence of his widow, Edith Schröder, a plaque was uncovered, which shall commemorate Winfried Schröder and also these accomplishments and has now found its place in the institute's foyer.

While the first part of the celebration gave valuable insight in the events of the founding time, it was followed by future prospects of the institute. The mission of IKZ – research, service and education – is still unchanged and is fulfilled at the highest level. Once again, Professor Fornari emphasized the important role crystalline materials play in our life and society. Despite the high demand from industry on scientists and technicians proficient in the area of crystal growth and technology, the number of professorships on crystallography at German universities has decreased sincerely during the last years. IKZ is dedicated to extend the possibilities for education in this area, in close cooperation with the universities in Berlin and Brandenburg. Fornari named application oriented research as key for high quality service, demanded increasingly by academia and industry.

gemeinsamen Verwaltung leistete in der Anfangszeit für die Institute eine wertvolle Unterstützung: Personalverträge mussten erstellt und abgeschlossen werden, das Finanz- und Rechnungswesen wurde aufgebaut, Bestellvorgänge wurden erledigt, auch wenn der Weg zum nächsten Faxgerät manchmal bis in einen anderen Stadtbezirk führte. Auf diese Weise konnten sich die Institute besser ihren inhaltlichen Aufgaben widmen, dazu gehörte auch die Suche nach einem Direktor für das neue Institut für Kristallzüchtung.

Diesem ersten Direktor, Herrn Professor Winfried Schröder, war ein großer Teil der Veranstaltung gewidmet. Herr Dr. Riemann schilderte die erste Zeit nun aus der Sicht des Wissenschaftlers und Kollegen. Er veranschaulichte die damalige Situation, in der es damals die Auflösung der Akademie zu bewältigen galt und die Anstrengungen, die erforderlich waren, um die Kompetenz und das Wissen - also die Menschen - in dem neuen Institut zu halten. Dieses Engagement trug maßgeblich zur Etablierung des IKZ als anerkanntem Institut in der wissenschaftlichen Welt bei. Zum Gedenken an Winfried Schröder und in Anerkennung seiner Leistungen soll auch die Tafel beitragen, die auf der Feier im Beisein seiner Witwe Edith Schröder enthüllt wurde und die jetzt im Foyer des Instituts ihren Platz gefunden hat.

Die Feier sollte jedoch nicht nur einen wichtigen Rückblick auf die Gründungszeit, sondern auch die Perspektiven für die Zukunft des Instituts zeigen. Unverändert bleibt der Auftrag des IKZ – Forschung, Service und Ausbildung – den das Institut auf höchstem Niveau erfüllt. Erneut betonte Prof. Fornari die Bedeutung der kristallinen Materialien für unser Leben und die Gesellschaft. Es sei bedauerlich, dass an vielen Hochschulen die Lehrstühle für Kristallographie gestrichen worden seien, obwohl von Seiten der Industrie durchaus ein Bedarf an Wissenschaftlern und Mitarbeitern besteht, die die Grundlagen und die Technologie der Kristallzüchtung beherrschen. Durch

The further progress of the event now focused on scientific topics. The development of growth technologies and the growth of single- and multicrystalline silicon are traditional pillars of IKZ. Dr. Winfried von Ammon summarized new tendencies in silicon crystal growth and gave a fascinating insight in different growth methods and challenges. He was followed by Prof. Darrel Schlom from Cornell University, who presented another hot research topic, the so-called strain-engineering. A specific mismatch between deposited layer and the substrate's lattice constants results in a defined tension of the layers. This opens a way to tailor the physical properties of a material by careful choice of a suitable combination of substrate and layer composition. Especially oxides provide here a wide range of possibilities. A good example is  $\text{SrTiO}_3$ , which shows ferroelectric properties in the thin layers, even though the material is not ferroelectric. The exciting results emerging from the cooperation with the oxides group at IKZ could open completely new ways for oxide electronics.

Finally, the celebration closed with a social part and stimulating discussions.

die engere Zusammenarbeit mit den Universitäten wird das IKZ diese Ausbildungsmöglichkeiten kontinuierlich weiter ausbauen. Die anwendungsorientierte Forschung bezeichnete Prof. Fornari als Schlüssel zum hochqualitativen Service, der immer häufiger von Hochschulen und der Industrie in Anspruch genommen wird.

Der zweite Teil der Veranstaltung fokussierte sich daher auf wissenschaftliche Themen. Die Entwicklung und Züchtungstechnologien und die Kristallzüchtung von ein- und multikristallinem Silizium stellt traditionsgemäß eine der Säulen des IKZ dar. Herr Dr. Wilfried von Ammon fasste in seinem Vortrag die neuen Tendenzen in der Kristallzüchtung von Silizium zusammen und gab einen interessanten Einblick in die verschiedenen Züchtungsmethoden und die gegenwärtigen Herausforderungen auf diesem Gebiet. Anschließend führte Prof. Darrell Schlom von der Cornell University die Zuhörer auf ein weiteres aktuelles Forschungsgebiet, das sogenannte Strain-Engineering. Die Abscheidung von Oxidschichten mit einer definierten Fehlanpassung zur Gitterkonstante des Substrats führt zu Verspannungen, durch die die physikalischen Eigenschaften der Schichten gezielt variiert werden können. Auf diese Weise können beispielsweise ferroelektrische  $\text{SrTiO}_3$ -Schichten erzeugt werden, obwohl das Material an sich keine ferroelektrischen Eigenschaften aufweist. Die spannenden Forschungsergebnisse, die in Kooperation mit der Gruppe Oxide am IKZ entstanden sind, könnten neue Wege in der Oxidelektronik eröffnen.

Die Feier schloss mit einem geselligen Teil und weiteren anregenden Diskussionen.

# Report of the IKZ summer school 2012

Bericht zur IKZ-Sommerschule 2012

The 6<sup>th</sup> IKZ summer school took place from June 5–7, 2012. The lecture was given by Prof. Dr. Dr. h.c. Georg Müller of Langensendelbach/Erlangen, a colleague and expert who is respected from the community worldwide as expert in the field of crystal growth technology. Accordingly, the topic of the sixth IKZ summer school was „Crystal Growth – From Fundamentals to Technology“. The lectures were given in four block lessons. Moreover, Georg Müller was available for technical discussions, an offer readily accepted by a lot of colleagues from IKZ.

The presentation of Georg Müller was designed to enlighten the fundamental question in applied crystal growth: „If I want to grow crystals of a certain material with specified properties, how do I select the proper growth technology and how can I further optimize this technology?“ An industrially relevant method provides the best tradeoff between implementing the specifications in respect to crystal properties (no defects, homogeneous doping, electronical/optical parameters, size) and the corresponding production cost. The credo of the summer school is given accordingly: Growing „good crystals“ is more or less still an art as it is based on an incredible amount of knowledge and experience (know-how) which cannot be found in textbooks and literature references. However, the fundamentals of crystal growth are so well understood, that they may serve well as starting point.

All important areas of applied crystal growth were addressed: Growth kinetics and heat transport, species transport and segregation, crystal growth technology, formation of crystal defects, and modeling and optimization of crystal growth. The lecture itself was kept generic, but the examples focused on melt growth of semiconductors, owing to the expertise of the lecturer. The audience of the summer school was very interested, some guests even specifically came from remote locations to listen. Presentational style and performance of Georg Müller were excellent: No wonder, as he received the „Preis für gute Lehre“ (award for outstanding lecturing) of the Bavarian State Ministry for Science, Research and Arts in 2006.

Georg Müller received his PhD in Physics in 1974 from Prof. Erich Mollwo, University of Erlangen-Nuremberg. He was professor for materials science at the Universi-

Die 6. Sommerschule am IKZ wurde in der Zeit von 5.–7. Juni 2012 abgehalten. Vortragender war Prof. Dr. Dr. h.c. Georg Müller aus Langensendelbach/Erlangen, ein weltweit geschätzter Kollege und Experte in der Kristallzüchtungstechnologie. Das Thema der 6. IKZ-Sommerschule lautete entsprechend „Kristallzüchtung – von den Grundlagen zur Technologie“. Die Vorträge umfassten vier Doppelstunden. Darüber hinaus stand Georg Müller den Kollegen im Haus für Fachgespräche zur Verfügung, wovon auch ausgiebig Gebrauch gemacht wurde.

Die Vorträge von Georg Müller waren dazu ausgelegt, die prinzipielle Fragestellung in der angewandten Kristallzüchtung zu beleuchten: „Wenn ich Kristalle eines bestimmten Materials mit bestimmten Eigenschaften züchten will, welche Kristallzüchtungstechnologie wähle ich und wie kann ich diese Technologie weiter optimieren?“ Eine industriell relevante Züchtungsmethode liefert dabei die beste Balance zwischen der Erfüllung der Vorgaben in Bezug auf die Kristalleigenschaften (keine Defekte, homogene Dotierung, elektronische/optische Kennwerte, Größe) und der dafür aufzuwendenden Kosten. Das Credo der Sommerschule lautete dann auch: Die Züchtung „guter“ Kristalle ist immer noch mehr oder weniger eine Kunst, denn sie basiert auf einem unglaublichen Anteil an Wissen und Erfahrung (Know-How), das nicht in den Lehrbüchern und der einschlägigen Literatur zu finden ist. Die bereits gut bekannten Grundlagen der Kristallzüchtung bilden dabei einen guten Ausgangspunkt.

Alle wichtigen Bereiche aus der angewandten Kristallzüchtung wurden angesprochen: Kinetik und Wärmetransport, Stofftransport und Segregation, Züchtungstechnologie, Bildung von Kristalldefekten sowie Modellierung und Optimierung in der Kristallzüchtung. Die Vorlesung selbst war allgemein gehalten, die Beispiele jedoch, der Expertise der Redners geschuldet, auf die Kristallzüchtung von Halbleitern aus der Schmelze ausgerichtet. Die Sommerschule sprach ein sehr interessantes Publikum an, dabei befanden sich mehrere, eigens angereiste Gäste unter den Zuhörern. Vortragsgestaltung und -stil von Georg Müller waren exzellent: Kein Wunder, dass er 2006 den „Preis für gute Lehre“ des Bayerischen Staatsministers für Wissenschaft, Forschung und Kunst erhalten hat.



Foto: Georg Müller

Georg Müller promovierte 1974 bei Prof. Erich Mollwo am Institut für Angewandte Physik der Universität Erlangen-Nürnberg. Er war von 1988 bis 2007 als Professor für Werkstoffwissenschaften an der Universität Erlangen-Nürnberg beschäftigt und leitete dort das 1980 von ihm gegründete Kristalllabor sowie von 1999 bis 2004 die Abteilung Kristallzüchtung am Erlanger Fraunhofer-Institut IISB. Georg Müller hat in den letzten 30 Jahren die Forschung und die Entwicklung auf dem Gebiet der Massivkristallzüchtung maßgeblich mitgeprägt. Zu nennen sind hier beispielsweise seine Beiträge zum Verständnis der Konvektionsvorgänge bei der Schmelzzüchtung, die Entwicklung der Vertical Gradient Freeze (VGF)-Technologie und die Entwicklung benutzerfreundlicher Software (z.B. CrysVUN) zur Simulation von Kristallzüchtungsprozessen. Er erhielt unter anderem 2001 den Laudise-Preis der International Organisation of Crystal Growth und 2003 den Wissenschaftspreis des Deutschen Stifterverbandes.

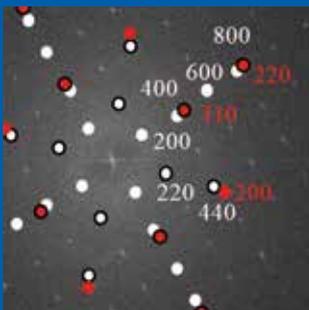
ty of Erlangen-Nuremberg from 1988 to 2007. There he founded the Crystal Growth Laboratory (CGL) in 1980 and was head of the department of crystal growth at the Fraunhofer Institute IISB in Erlangen from 1999 to 2004. Georg Müller made important contributions to the research and development of bulk crystal growth during the last 30 years. Examples of his contributions include understanding of convective processes during melt growth, development of the vertical gradient freeze (VGF) technique, and the development of user-friendly software (e.g. CrysVUN) to simulate melt growth processes. Amongst other awards, he received in 2002 the Laudise Prize of the International Organisation of Crystal Growth, and the „Wissenschaftspreis des Deutschen Stifterverbandes“ in 2003.



# Highlights



Sublimation Growth of Bulk Aluminium Nitride Single Crystals with High Structural Perfection



Coloration of wide band gap crystals due to plasmon absorption

# Sublimation Growth of Bulk Aluminium Nitride Single Crystals with High Structural Perfection

Sublimationszüchtung von Aluminiumnitrid-Einkristallen mit hoher struktureller Perfektion

## Introduction

Epitaxy of semiconducting group III-nitride thin films is currently performed on foreign substrates. Sapphire, silicon, and SiC are typically used due to reasonable cost and high thermal conductivity, respectively. Prior to deposition of active layers on such substrates, though, expensive selective area growth techniques have to be applied. This is necessary to cope with the very high density of structural defects evolving at the interface due to lattice mismatch, different thermal expansion coefficients, and chemical incompatibilities. These inconveniences can be mitigated by using bulk GaN substrates, but only up to a certain compositional deviation from GaN (e.g., Al contents only up to 30 atomic per cent). For high Al content active layers, AlN substrates are clearly advantageous due to the low lattice mismatch and resulting compressive strain in the epilayers. The devices also strongly benefit from unique AlN properties such as high piezoelectric coefficients, high thermal conductivity, high acoustic wave velocities, and high breakdown voltage [1]. Furthermore, AlN is chemically compatible whilst being thermally, mechanically, and chemically most stable among the InAlGaN materials. Applications for AlN-based devices include UV light emitting diodes (UV-LEDs) [2], lasers [3], sensors, and dosimeters, as well as high electron mobility transistors (HEMTs), acoustic wave filters, and high-temperature piezoelectric sensors.

First demonstrations have shown that even pre-mature epitaxy on bulk AlN substrates yields Al(Ga)N layers with threading dislocation densities in the range of  $10^5$ – $10^6$  cm<sup>-2</sup>, which is just one order of magnitude higher than the dislocation density in the AlN bulk [4]. The structural quality clearly exceeds any other epitaxy result on foreign substrates. This is a decisive aspect given the fact that important parameters like charge carrier mobility or internal quantum efficiency are much more sensitive against deficits in structural perfection in AlGaIn-based devices as compared to InGaIn-based devices [5].

However, AlN substrates are not available at industrially relevant size, structural quality, and quantity, because AlN bulk growth is a challenge. Within the limits of technical feasibility, AlN does not melt. It decomposes into Al and N<sub>2</sub> with a vapour pressure of 1 bar at about 2550 °C. Therefore, growth by sublimation and subsequent recondensation at temperatures near the decomposition point – also known as physical vapour transport (PVT) – is the most promising method to obtain bulk single crystals suitable for substrate preparation [6].

## Einführung

Bei der Epitaxie von Verbindungshalbleitern der Gruppe-III-Nitride werden derzeit Fremdsubstrate eingesetzt. Aufgrund des akzeptablen Preises bzw. der hohen Wärmeleitfähigkeit werden typischerweise Saphir, Silizium und SiC verwendet. Vor der Abscheidung elektrisch aktiver Schichten auf diesen Substraten sind jedoch teure Maskierungs- und Strukturierungsverfahren notwendig, um die hohe Dichte an Strukturdefekten zu verringern, die durch Gitterfehlpassung, unterschiedliche thermische Ausdehnung und chemische Unverträglichkeiten entsteht.

Diese Probleme können durch die Verwendung von GaN-Substraten abgemildert werden, aber nur dann, wenn die Zusammensetzung der Schichten nicht stark von GaN abweicht (z.B. für Al-Gehalte bis zu 30%). Für höhere Al-Gehalte in den aktiven Schichten besitzen AlN-Substrate klare Vorteile durch die geringe Gitterfehlpassung und die sich einstellende kompressive Verspannung in den Epitaxieschichten. Die Bauelemente profitieren zudem stark von den einzigartigen Eigenschaften von AlN, wie z.B. hohe piezoelektrische Koeffizienten, hohe Wärmeleitfähigkeit, hohe Geschwindigkeit akustischer Wellen und hohe Durchbruchspannung [1]. Überdies ist AlN chemisch kompatibel zu allen InGaAlN-Verbindungen, und von diesen thermisch, mechanisch und chemisch am stabilsten. So können AlN-basierte Bauelemente z.B. für UV-Leuchtdioden (UV-LEDs) [2], Laser [3], Sensoren und Dosimeter, aber auch für Höchstfrequenztransistoren (HEMTs), elektroakustische Filter und piezoelektrische Hochtemperatur-Sensoren Verwendung finden.

Erste Ergebnisse haben gezeigt, dass eine nicht optimierte Epitaxie auf AlN-Substraten Al(Ga)N-Schichten mit einer Versetzungsdichte im Bereich  $10^5$ – $10^6$  cm<sup>-2</sup> erzeugen kann. Diese Werte liegen nur eine Größenordnung über der Versetzungsdichte in den AlN-Kristallen selbst [4]. Die strukturelle Qualität ist somit deutlich besser als bei Epitaxieschichten auf Fremdsubstraten. Dieser Punkt ist entscheidend, denn wichtige Eigenschaften wie Ladungsträgermobilität oder interne Quanteneffizienz sind bei AlGaIn-basierten Bauelementen wesentlich empfindlicher gegenüber Störungen der strukturellen Perfektion als bei InGaIn-basierten Bauelementen [5].

Jedoch sind AlN-Substrate nicht im industriellen Maßstab in Bezug auf Größe, struktureller Qualität und Stückzahl verfügbar, denn die AlN-Kristallzüchtung gestaltet sich schwierig. Im Rahmen der technischen Möglichkeiten gelingt es nicht, AlN zu schmelzen; es zersetzt sich in Al

During recent years, the team at IKZ has developed a suitable technology for growing bulk AlN single crystals, which enabled preparation of first epi-ready bulk AlN substrates of considerable size and highest structural quality. Two key developments have provided the basis for success: First, growth of large spontaneously nucleated and free-standing growing AlN crystals with very low defect density. Second, growth of bulk AlN crystals on seeds cut from these free-standing AlN crystals while perpetuating structural perfection. During this progress, several preconditions for successful growth had to be met by parallel in-house developments, and most of them are still ongoing work: Preparation of high-purity AlN starting material and TaC ceramic crucibles, seed fixation, controlling supersaturation and nucleation density during seeding, maintaining growth conditions while avoiding formation of parasitic grains, and finally preparation of seeds and epi-ready wafers out of the crystals including CMP surface finish. The key steps of development as well as selected technical issues and solutions are presented below.

## Growth set-up

Fig. 1 shows a schematic of the growth setup used at the IKZ. PVT growth experiments are performed in induction-heated furnaces. Growth setup and inductor coil (10 kHz, about 15–20 kW at growth temperature) are separated by a water cooled double-walled quartz glass tube, providing stable and safe power operation with remote heating. The inner quartz glass tube (recipient) is filled with high purity nitrogen (99.999%) to 600–900 mbar. Susceptor, crucible support, and radiation shield are made from high purity graphite; thermal insulation is provided by assembled parts made of carbon bonded carbon fiber

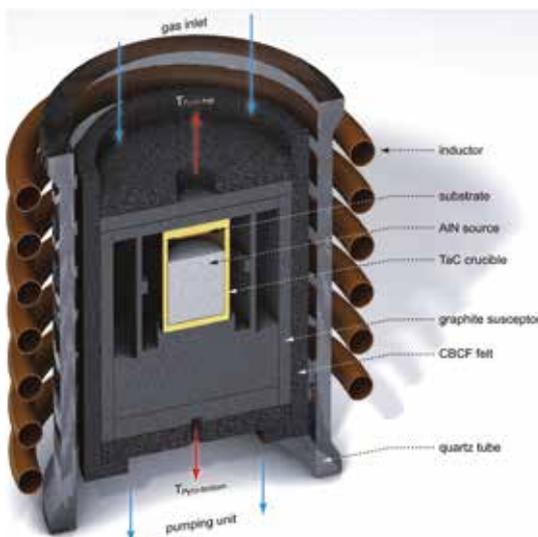


Fig. 1: Induction-heated setup for AlN sublimation growth (schematic figure).

Abb. 1: Induktionsbeheizter Aufbau für die AlN-Sublimationszucht (Schemazeichnung).

und N<sub>2</sub> mit einem Dampfdruck von 1 bar bei etwa 2550°C. Deshalb ist das PVT-Verfahren, also die Sublimation bei Temperaturen nahe dem Zersetzungspunkt mit anschließender Rekondensation, die vielversprechendste Methode, um AlN-Volumenkristalle für die Substratgewinnung herzustellen [6].

Die Themengruppe AlN am IKZ hat in den letzten Jahren eine geeignete Technologie zum Wachstum von AlN-Kristallen entwickelt, so dass die ersten epitaxiefähigen Substrate mit ausreichender Größe und beachtenswerter struktureller Qualität hergestellt werden konnten. Zwei Entwicklungsschritte waren für diesen Erfolg entscheidend: Das Wachstum von spontan nukleierten und freistehend wachsenden AlN-Kristallen mit sehr geringer Defektdichte, und das Wachstum von AlN-Volumenkristallen auf Keimen, die aus diesen freistehenden AlN-Kristallen hergestellt wurden, unter Beibehaltung der strukturellen Perfektion. Viele Voraussetzungen für erfolgreiches Kristallwachstum mussten durch parallele interne Arbeiten erst geschaffen werden, wobei die Mehrzahl dieser Entwicklungsarbeiten noch nicht abgeschlossen ist: Die Herstellung von hochreinem AlN-Ausgangsmaterial und von TaC-Tiegeln, die Keimhalterung, die Kontrolle der Übersättigung und Nukleationsdichte beim Ankeimvorgang, die Sicherung stabiler Wachstumsbedingungen unter Vermeidung von Fremdkornwachstum und schließlich die Präparation von Keimen und Substraten aus den Kristallen inklusive einer chemomechanischen Oberflächenbearbeitung. Die wesentlichen Entwicklungsschritte sowie ausgewählte technische Probleme und Lösungen werden im Folgenden vorgestellt.

## Züchtungsaufbau

Abb. 1 zeigt schematisch den am IKZ verwendeten Züchtungsaufbau. Die Züchtungsexperimente nach dem PVT-Verfahren werden in einer induktionsbeheizten Anlage durchgeführt, wobei der Innenaufbau und die Induktionsspule (10 kHz, ca. 15–20 kW bei Wachstumstemperatur) durch ein doppelwandiges, wassergekühltes Quarzglasrohr voneinander getrennt sind. Hierdurch wird eine stabile und sichere indirekte Beheizung ermöglicht. Das innere Quarzglasrohr wird mit hochreinem Stickstoffgas (99,999%) auf 600–900 mbar gefüllt. Der Suszeptor, die Tiegelhalterung und die Hitzeschilde sind aus hochreinem Graphit, die thermische Isolation besteht aus einem Kohlefaser-Verbundwerkstoff (CBCF), siehe Abb. 2. Während des Kristallwachstums werden die Temperaturen am Tiegeldeckel und am Tiegelboden über Infrarot-Quotientenpyrometer gemessen.

Die Tiegel, die dem aggressiven gasförmigen Al widerstehen müssen, sind aus Tantalkarbid (TaC). Weil die Technologie der Tiegelherstellung entscheidend für dessen Nutzbarkeit und Lebensdauer ist, werden die Tiegel im IKZ entworfen und hergestellt; entscheidend war hier die Entwicklung einer ohne Additive gasdicht sinterbaren TaC-Keramik für den Tiegelkörper und den oberen Deckel [7]. Die Formgebungs- und Sintertechnologie bei Temperaturen oberhalb der AlN-Züchtungstemperatur führt in-

(CBCF), see Fig. 2. During growth, the temperatures on the lid and the bottom of the crucible are measured by infrared two-colour pyrometers.

The crucible to withstand the aggressive Al species is made of tantalum carbide (TaC). It is designed and prepared in-house, as the technology of crucible preparation is of particular importance to usability and durability. Therefore, substantial efforts have been dedicated to develop binderless sintered TaC material for the gastight crucible body and the separate lid [7]. The shaping and sintering technology, employed at temperatures even higher than the sublimation temperature of AlN, leads now to TaC crucible parts with reproducible values of up to 97% relative density and grain sizes of 10–200  $\mu\text{m}$  without any further sintering aid.

The crucibles are filled with AlN source material to at least half of the volume. Because commercial AlN powder is highly contaminated in particular with oxygen (up to 1 wt. %) and carbon (typ. 300 ppm wt), it has to be pre-treated before use. Otherwise the crucible material heavily degrades and parasitic deposition of aluminium oxynitrides on the seed at initial stages of growth impedes AlN single crystal growth. The remaining oxygen content in the pre-treated (sintered) starting material is below 250 ppm and suitable for use in AlN bulk growth. For even lower oxygen contents (10 ppm and less), carbothermal reduction in semi-open crucible geometry can be used [8], and microwave plasma cleaning is under research.

The AlN starting material is transported mainly by diffusion along the thermal gradient to the crucible lid, which is the coldest point in the crucible due to a cooling channel above the lid which also hosts the pyrometer peephole. In seeded growth, the seed is mounted underneath the cooling channel and acts as primary sink for growth species. In the case of spontaneous nucleation, a nucleation area is provided inside the crucible above the starting material, typically made of tungsten wires or strips. In this configuration, AlN is not only deposited on the close-to-equilibrium nucleation area but also on the crucible lid (Fig. 2). In any case, gas exchange is possible as the crucible is not completely closed between the crucible body and the lid, providing for pressure control and evasion of volatile impurities, although with the side-effect of some AlN material loss.

### Seed crystal preparation and structural quality

AlN does not occur in nature and powder preparation processes do not lead to coarse crystalline material. Therefore, a growth technique for initial AlN seed preparation had to be developed, and several strategies have been employed and evaluated by different research teams [9]. Our investigations [10] have shown that initial seeding on foreign materials such as SiC inevitably leads to extended structural defects like grain boundaries and tilted domains, which cannot be removed in subsequent growth runs. Therefore, this strategy is considered to be of no avail for producing AlN substrates for device applications.

The only way to high-quality AlN seeds is to prepare them out of free-standing crystals grown by spontaneous

zwischen zu TaC-Tiegelteilen mit 97% relativer Dichte und 10–200  $\mu\text{m}$  Korngröße bei guter Reproduzierbarkeit ohne Verwendung von Zusatzstoffen.

Die Tiegel werden mindestens bis zur Hälfte mit AlN-Ausgangsmaterial gefüllt. Da kommerziell erhältliches AlN-Pulver insbesondere mit Sauerstoff (bis zu 1 Gew.-%) und Kohlenstoff (typisch ca. 300 Gew.-ppm) verunreinigt ist, muss es vorbehandelt werden. Ansonsten wird der Tiegel stark angegriffen und die parasitäre Abscheidung von Aluminium-Oxynitriden zu Beginn des AlN-Kristallwachstums verhindert den Ankeimvorgang. Der verbleibende Sauerstoffgehalt im vorbehandelten (gesinterten) Ausgangsmaterial ist geringer als 250 ppm und für die AlN-Kristallzucht geeignet. Noch niedrigere Sauerstoffkonzentrationen (weniger als 10 ppm) werden mittels karbothermischer Reduktion in gasdurchlässigen Tiegelbauten erreicht. Auch eine Reinigung mittels Mikrowellenplasma wird aktuell untersucht.

Der Transport des AlN-Ausgangsmaterials erfolgt hauptsächlich mittels Diffusion im thermischen Feld zum Tiegeldeckel. Dieser stellt der den kältesten Punkt im Tiegel

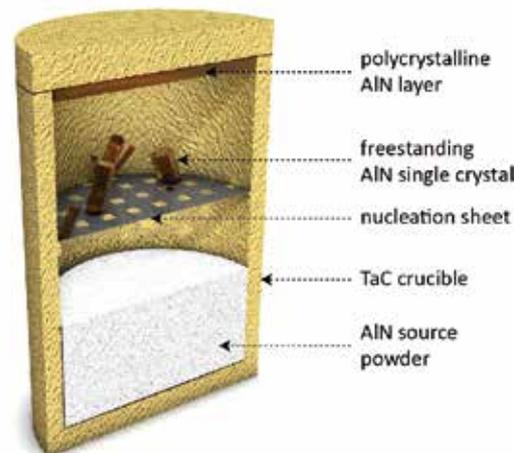


Fig. 2: Sintered TaC crucible with perforated tungsten plate serving as nucleation centre for freestanding AlN crystals (schematic figure).

Abb. 2: Gesintertes TaC-Tiegel mit gelochtem Wolframblech, das als Ankeimbereich für freistehende AlN-Kristalle dient (Schemazeichnung).

dar, weil über ihm ein Kühlkanal installiert ist, der auch als Pyrometer-Messloch dient. Bei Züchtung mit Keimvorgabe wird der Keim unterhalb des Kühlkanals befestigt, wo dann die Anlagerung der Wachstumsspezies hauptsächlich erfolgt. Im Fall der spontanen Nukleation wird ein Ankeimbereich im Tiegel über dem Ausgangsmaterial vorgegeben, typischerweise über Wolframdrähte oder -bleche. In dieser Konfiguration wächst AlN jedoch nicht nur im Ankeimbereich bei Bedingungen nahe am thermodynamischen Gleichgewicht, sondern auch am Tiegeldeckel (Abb. 2). In jedem Fall ist ein Gasaustausch zwischen Tiegel und Umgebung gewährleistet, da der Tiegeldeckel nicht gasdicht

nucleation [11]. Homoepitaxial growth, i.e., subsequent growth on such seeds (or on crystals grown on such seeds) while perpetuating structural quality will then eventually lead to AlN bulk crystals and substrates of industrially relevant size and perfection.

A consideration of growth thermodynamics is required to provide optimum growth conditions for this task. Crystallisation is driven by the supersaturation of minority species, but AlN decomposes incongruently into Al and N<sub>2</sub> and the activity of N<sub>2</sub> at temperatures exceeding 2000°C is disputed. We believe that Al diffusion is the rate-limiting step under N<sub>2</sub> excess. Numerical simulations are helpful in this context and have been performed using the software Virtual Reactor for AlN 6.4 from STR GmbH. The thermal field is modelled using set-up geometry, materials, and pyrometer temperatures as input parameters (Fig. 3, left). From the simulation, the partial pressures are derived, and finally the total supersaturation relative to thermal equilibrium is calculated. The supersaturation distribution in the growth cell (Fig. 3, right) clearly shows that the supersaturation at the nucleation plate is 10 times lower in comparison to the crucible lid. Such close-to-equilibrium conditions are advantageous to obtain stress-free free-standing crystals with high structural perfection.

Both nucleation density and growth rate depend on supersaturation. Low supersaturation means only few nucleation events, i.e., perfect crystals but low growth rates. At high supersaturation levels, the large number of nucleation events can be mitigated by an increase in growth temperature which considerably enhances surface diffusion. Thus, crystals of high structural quality can be grown at high growth rates, but with somewhat increased crucible degradation.

Modelling enabled us to grow AlN bulk crystals under different conditions while keeping the supersaturation at a fixed value. We have tested several parameter sets by variation of heater power and position to grow at a moderate supersaturation such as  $\Delta T=95\text{K}$  at  $T_{\text{growth}}=2080^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T=65\text{K}$  at  $T_{\text{growth}}=2150^\circ\text{C}$ , and  $\Delta T=35\text{K}$  at  $T_{\text{growth}}=2200^\circ\text{C}$  [11]. Sample results are shown in Fig. 4. Interestingly, the ratio of growth rates  $R$  on different facets change significantly with temperature, leading to a change in crystal habit. Note that similar findings have been reported before [12], but significant differences arise due to the use of different supersaturations and crucible materials, i.e., presence of different impurity concentrations. While  $R_{\langle 0001 \rangle}$  increases only slightly with growth temperature from 150  $\mu\text{m}/\text{h}$  to 250  $\mu\text{m}/\text{h}$ , the lateral growth rate  $R_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  is only 40–80  $\mu\text{m}/\text{h}$  at 2080°C, leading to needle-like prismatic crystals with an aspect ratio of 3–6. At 2150°C, platelets with two large parallel  $\{10\bar{1}0\}$  planes form as  $R_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  spans from 20  $\mu\text{m}/\text{h}$  on the dominating facets to 100–150  $\mu\text{m}$  on the other facets. Finally, at 2200°C nearly isometric crystals are obtained with edge lengths or up to 15 mm, depending on nucleation conditions. These spontaneously nucleated free-standing AlN crystals have the largest basal plane area reported up to date which is decisive for preparing (0001)-oriented substrates and seeds.

verschlossen ist. Damit kann der Druck im Tiegel und das Abdampfen volatiler Verunreinigungen gesteuert werden. Allerdings führt dies auch zu einem gewissen Verlust an AlN-Spezies.

### Herstellung und strukturelle Qualität der Keimkristalle

AlN kommt nicht als Mineral in der Natur vor, und bei der AlN-Pulverherstellung entsteht kein grobkristallines Material. Deswegen musste eine geeignete Technik entwickelt werden, um erste Keimkristalle herzustellen. Verschiedene Forschergruppen haben hierfür diverse Strategien eingesetzt und evaluiert [9]. Unsere Untersuchungen [10] haben ergeben, dass der Einsatz von Fremdsubstraten wie SiC als Erstkeim zwangsläufig zu Strukturdefekten wie Korn- und Verkipfungsgrenzen führt, die in weiteren Züchtungsschritten nicht mehr entfernt werden können. Deshalb wurde diese Strategie als nicht zielführend angesehen, um damit AlN-Substrate für Bauelemente herzustellen.

AlN-Keime hoher Qualität erhält man nur, wenn man sie aus spontan nukleierten, freistehend gewachsenen Kristallen präpariert [11]. Homoepitaktisches Wachstum, d.h. die Kristallzüchtung auf diesen Keimen (oder auf Kristallen, die auf diesen Keimen gewachsen werden) unter Beibehaltung der strukturellen Qualität wird dann letztendlich zu AlN-Volumenkristallen und -Substraten mit industrierelevanter Größe und Perfektion führen.

Um optimale Wachstumsbedingungen für diese Aufgabe zu gewährleisten muss die Thermodynamik des Wachstums berücksichtigt werden. Die Kristallisation wird durch eine Übersättigung der Minoritätskomponente gewährleistet, aber AlN zersetzt sich inkongruent in Al und N<sub>2</sub>, und die chemische Aktivität von N<sub>2</sub> bei Temperaturen oberhalb von 2000°C ist umstritten. Unserer Meinung nach stellt unter N<sub>2</sub>-Überschuss die Diffusion von Al den geschwindigkeitsbestimmenden Wachstumsschritt dar. In diesem Zusammenhang haben sich numerische Simulationen bewährt, die wir mit der Software „Virtual Reactor for AlN 6.4“ der Firma STR GmbH durchführen. Das thermische Feld wird aus der Geometrie des Züchtungsaufbaus, den Materialien und den Pyrometertemperaturen als Eingangsparameter modelliert (Abb. 3 links). Aus der Simulation erhält man die Partialdampfdrücke und kann hieraus die Übersättigung als Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht berechnen. Die lokale Variation der Übersättigung im Tiegel (Abb. 3 rechts) zeigt, dass die Übersättigung im Ankeimbereich der spontanen Nukleation zehnmal niedriger ist als am Tiegeldeckel. Solche Bedingungen nahe am thermodynamischen Gleichgewicht sind vorteilhaft für die Herstellung von spannungsfreien, freistehenden Kristallen mit hoher struktureller Qualität.

Sowohl die Nukleationsdichte als auch die Wachstumsrate sind mit der Übersättigung verknüpft. Bei niedriger Übersättigung ist die Nukleationsrate gering, man erhält perfekte Kristalle bei niedrigen Wachstumsgeschwindigkeiten. Einer zu hohen Nukleationsrate im Falle hoher Übersättigung kann mit einer Erhöhung der Wachstums-

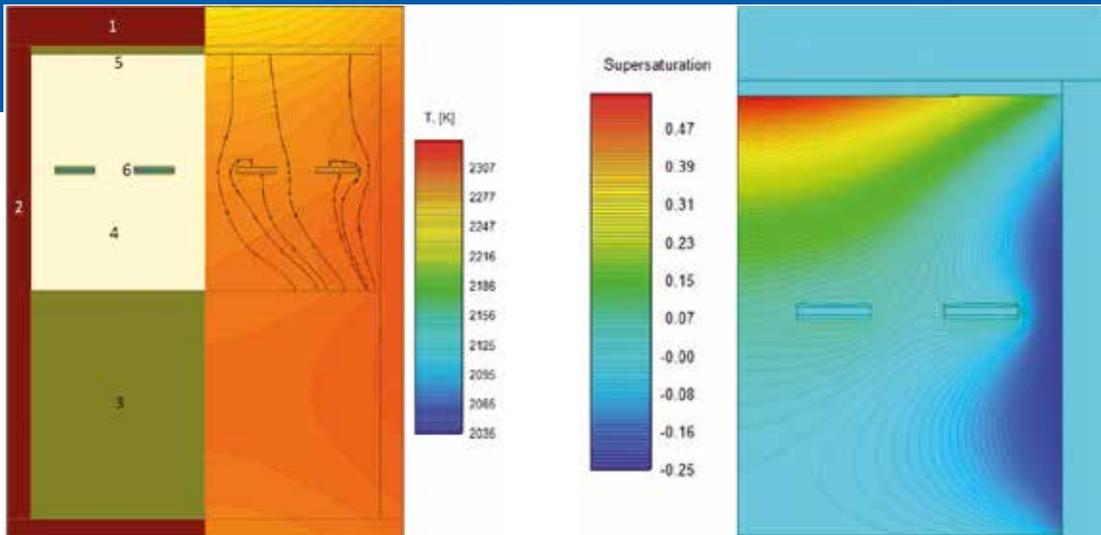


Fig. 3: AIN crucible setup with perforated nucleation plate. Left: schematic figure and calculated temperature distribution with flow lines, 1 - crucible lid (TaC), 2 - crucible (TaC), 3 - source (AlN), 4 - growth cell (excess N<sub>2</sub>), 5 - seed (AlN), 6 - nucleation plate (W). Right: Distribution of relative supersaturation in the growth space; view of the upper right part of the crucible.

Abb. 3: AIN-Tiegel Aufbau mit Lochblech als Ankeimbereich. Links: Schemazeichnung und berechnete Temperaturverteilung mit Massenflusslinien, 1 – Tiegeldeckel (TaC), 2 – Tiegel (TaC), 3 – Quelle (AlN), 4 – Züchtungsraum (N<sub>2</sub>-Überschuss), 5 – Keim (AlN), 6 – Ankeimbereich (Wolfram). Rechts: Lokale Variation der Übersättigung (in relativen Einheiten) im Züchtungsraum; Ausschnitt des oberen rechten Tiegelbereichs.

Note that in any case, N-polar basal (000-1) and prismatic {10-10} facets dominate the crystal habit. Also, the crystals mainly grow in N-polar direction, and Al-polar grown crystals are only observed at the backside of the nucleation plate or at adverse positions. Even in such crystals, Al-polar (0001) facets are never observed; instead, the Al-polar end is terminated by a hexagonal-pyramidal {10-1 $n$ } facets ( $n = 1-3$ ). In literature [6], it is suggested that lower supersaturation is required to obtain stable growth in the Al-polar direction. Otherwise, it is also suspected that impurities – which clearly depend on the crucible material and AlN starting material quality – can influence the growth habit.

The structural quality of the free-standing crystals is close to perfect, regardless of growth temperature. {10-10} and (0002) rocking curves (DCRC) on (000-1) and {10-10} surfaces, respectively, yield full width at half maximum (FWHM) values in the range of 13–21 arcsec over the entire as-grown facet area. The crystals thus show a low dislocation density in the range of  $10^2-10^4 \text{ cm}^{-2}$  and a low internal stress level. Defect selective wet chemical etching confirmed the low density of threading dislocations while showing that the dislocation distribution is typically inhomogeneous. Extended areas are virtually free of dislocations; higher concentrations were mostly located in clusters close to the wafer edges. It is not yet clear whether this is caused by the thermal field during growth (causing higher strain at the crystal edges) or the different growth on prismatic side facets. X-ray Lang transmission topographs (Fig. 5) that provide an image of structural deviations insight the volume confirm the findings from chemical etching and DCRC measurements. The wafer completely satisfies the diffraction condition; small grain boundaries or mosaic structures are completely absent. The structural quality of the displayed wafer clearly exceeds those of conventional compound semiconductors.

In transmitted light, polished (0001)-oriented AlN wafers often show a pronounced zonal structure with light

temperatur begegnet werden, weil hierdurch die Oberflächendiffusion verbessert wird. Kristalle mit hoher struktureller Qualität können daher bei hohen Wachstumsraten gezüchtet werden, wenn auch unter einer etwas erhöhten Abnutzung des Tiegels.

Mittels Modellierung war es uns möglich, AlN-Einkristalle unter verschiedenen Bedingungen bei konstanter Übersättigung zu züchten. Es wurden mehrere Parametersätze gefunden, die zu einem Wachstum bei moderater Übersättigung führen, z.B.  $\Delta T=95\text{K}$  bei  $T_{\text{growth}}=2080^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T=65\text{K}$  bei  $T_{\text{growth}}=2150^\circ\text{C}$ , und  $\Delta T=35\text{K}$  bei  $T_{\text{growth}}=2200^\circ\text{C}$  [11], und mittels Variation der Heizleistung und Heizerposition experimentell getestet. Abb. 4 zeigt repräsentative Ergebnisse. Interessanterweise ändert sich das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten  $R$  auf verschiedenen Facettenflächen bei einer Änderung der Temperatur deutlich, und in Folge dessen ändert sich auch der Kristallhabitus. Ähnliche Beobachtungen wurden schon vorher publiziert [12], aber aufgrund der unterschiedlichen Übersättigungen und Tiegelmaterialien, d.h. unterschiedlichen Verunreinigungskonzentrationen, unterscheiden sich die Ergebnisse deutlich. Während sich  $R_{\langle 0001 \rangle}$  mit zunehmender Temperatur nur moderat von  $150 \mu\text{m/h}$  auf  $250 \mu\text{m/h}$  erhöht, beträgt die laterale Wachstumsgeschwindigkeit  $R_{\langle 10-10 \rangle}$  nur  $40-80 \mu\text{m/h}$  bei  $2080^\circ\text{C}$ , was zu nadelig-prismatischen Kristallformen mit einem Aspektverhältnis von 3–6 führt. Bei  $2150^\circ\text{C}$  entstehen Plättchen mit zwei parallelen {10-10}-Flächen, wobei  $R_{\langle 10-10 \rangle}$  zwischen  $20 \mu\text{m/h}$  (auf den dominierenden Flächen) und  $100-150 \mu\text{m/h}$  auf den übrigen Flächen variiert. Bei  $2200^\circ\text{C}$  erhält man schließlich fast isometrische Kristalle mit Kantenlängen von bis zu  $15 \text{ mm}$  in Abhängigkeit von den Nukleationsbedingungen. Solche spontan nukleierten freistehenden AlN-Kristalle besitzen die größten bisher berichteten Querschnittsflächen in der Basalebene, ei-

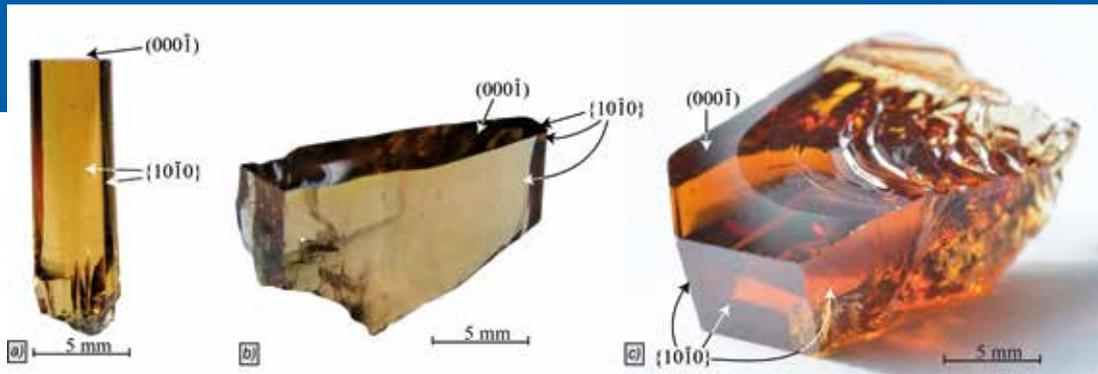


Fig. 4: Freestanding grown AlN single crystals, spontaneously nucleated on a perforated nucleation plate, a)  $T_{\text{Growth}} = 2080\text{ }^{\circ}\text{C}$ , b)  $T_{\text{Growth}} = 2150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , c)  $T_{\text{Growth}} = 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$  [11].

Abb. 4: Freistehend gewachsene AlN-Einkristalle, spontan nukleiert auf einem gelochten Wolfram-Ankeimblech, a)  $T_{\text{Growth}} = 2080\text{ }^{\circ}\text{C}$ , b)  $T_{\text{Growth}} = 2150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , c)  $T_{\text{Growth}} = 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$  [11]. s.

yellow coloration near the edges and dark yellow coloration in the wafer centre (Fig. 6). Zone boundaries are not accompanied by structural defects such as dislocations. Instead, the zones represent volume parts of the crystal that have been grown on different facets.

Optical absorption experiments show that the dark yellow centre areas show a weaker deep-UV absorption band below 300 nm compared to the optically more transparent areas near the edges. This is accompanied with a change in impurity content as measured by chemical analysis in a companion sample: Both oxygen and silicon are less abundant in the edge areas as compared to the centre area ( $6 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$

ner für die Herstellung (0001)-orientierter Substrate und Keime wesentlichen Eigenschaft.

Es muss besonders erwähnt werden, dass bei allen Züchtungsbedingungen basale, N-polare (000-1)-Facetten und prismatische {10-10}-Flächen den Kristallhabitus dominieren. Die Kristalle wachsen überwiegend in N-polarer Richtung; Al-polar gewachsene Kristalle werden nur auf der Rückseite der Nukleationsfläche oder in ungünstigen Lagen beobachtet. Al-polare (0001)-Basalfacetten treten selbst bei solchen Kristallen nicht auf, stattdessen wird die Al-polare Seite durch hexagonal-pyramidale {10-1n}-Facetten ( $n = 1-3$ ) abgeschlossen. In der Literatur [6] wird beschrieben, dass eine niedrigere Übersättigung benötigt wird, um stabiles Wachstum in Al-polarer Richtung zu erhalten. Andererseits wird auch vermutet, dass Verunreinigungen den Kristallhabitus beeinflussen, und diese hängen sicherlich von der Art des Tiegelmaterials und der Reinheit des AlN-Ausgangsmaterials ab.

Die strukturelle Qualität der freistehenden Kristalle ist unabhängig von der Züchtungstemperatur nahezu perfekt. Rockingkurvenmessungen (DCRC) auf (000-1) und {10-10}-Oberflächen zeigen Peakbreiten (FWHM) zwischen 13 und 21 arcsec über der gesamten facettierten Kristallfläche. Die Kristalle zeigen somit eine niedrige Versetzungsdichte im Bereich  $10^2-10^4\text{ cm}^{-2}$  und geringe innere Verspannungen. Durch defektselektives Ätzen wurden die niedrigen Versetzungsdichten bestätigt und auch gezeigt, dass die Versetzungsverteilung typischerweise inhomogen ist. Weite Bereiche des Kristalls sind praktisch versetzungsfrei, höhere Versetzungsdichten finden sich dagegen meistens in Anhäufungen nahe am Kristallrand. Es ist noch unklar, ob diese auf das thermische Feld während des Wachstums (das zu Spannungen an den Kristallrändern führt) oder auf das Wachstum auf prismatischen Seitenflächen zurückzuführen sind. Die oben genannten Befunde spiegeln sich auch in Röntgen-Transmissionstopogrammen in Lang-Geometrie (Abb. 5) wider; diese zeigen Abweichungen von der strukturellen Perfektion im Kristallvolumen. Das AlN-Substrat erfüllt komplett die Beugungsbedingung, es gibt keine Kleinwinkelkorngrenzen und keine Mosaizität. Die strukturelle Qualität des gezeigten Substrats ist deutlich besser als die von konventionellen Verbindungshalbleitern.

In optischer Transmission zeigen polierte (0001)-orientierte AlN-Substrate sehr oft eine ausgeprägte zonare

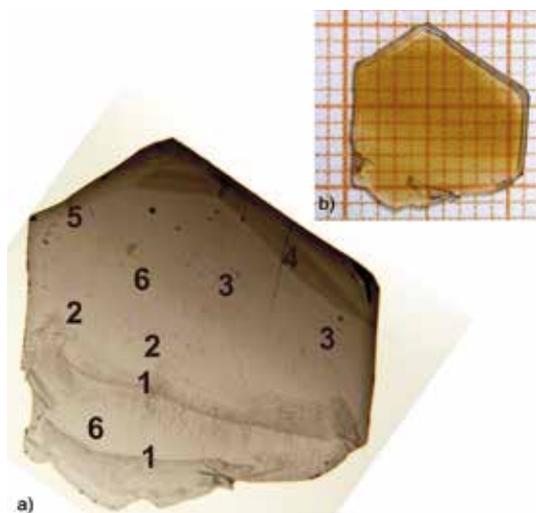


Fig. 5: Double side polished (0001)-oriented AlN wafer cut from a free-standing crystal. a) X-ray Lang transmission topograph, showing 1 - basal plane dislocations and strain contrast caused by macrosteps on the as-grown surface, 2 - threading dislocations, 3 - local dislocation bunches, 4 - stacking faults, 5 - artifacts (pendelloesung fringes), 6 - dislocation-free areas; b) optical transmission image.

Abb. 5: Beidseitig polierte (0001)-orientierte Scheibe aus einem freistehenden AlN-Kristall. a) Röntgentopogramm im Lang-Geometrie, 1 - Basalfächenversetzungen und Spannungscontrast, durch Makrostufen an der Oberfläche hervorgerufen, 2 - Versetzungen in [0001]-Richtung, 3 - lokale Versetzungs-Anhäufungen, 4 - Stapelfehler, 5 - Artefakt (Pendellösungsstreifen), 6 - versetzungsfreie Bereiche; b) optische Transmissionsaufnahme.

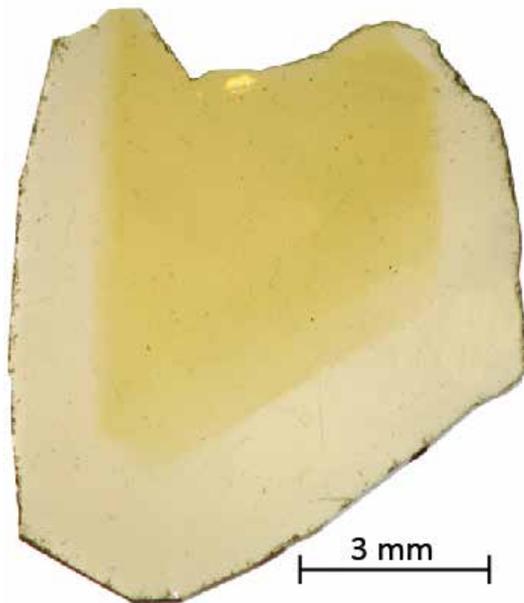


Fig. 6: Double side polished (0001)-oriented AlN wafer with pronounced zonal structure, thickness 200  $\mu\text{m}$ , optical transmission image.

Abb. 6: Beidseitig polierter (0001)-orientiertes AlN-Substrat mit ausgeprägter Zonierung, Dicke 200  $\mu\text{m}$ , optische Transmissionaufnahme.

vs.  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  for oxygen;  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  vs.  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  for silicon) while the carbon content stays constant at about  $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Clearly, the impurity incorporation on different facets results from differences in the underlying growth mechanisms and segregation behaviours [11].

From the shape of the crystal, the zones found in polished wafers can be assigned to facets by which they were grown. The centre part is grown on an N-polar (000-1) facet whereas the more colourless outer parts are grown on prismatic {10-10} facets. Comparing different wafers cut from one crystal, the size of the dark yellow centre part increases with the distance to the origin of nucleation. It means that the N-polar (000-1) facet expands as growth proceeds. Thus, the free-standing crystal will enlarge its diameter as growth continues as long as growth of adjacent crystallites (including parasitic growth on prismatic facets) can be suppressed. However, we feel that crystals with edge lengths of 15 mm probably represent a technological limit for growth without nucleation control at the given growth conditions.

#### Growth of AlN crystals on AlN seeds

Further enlargement on single-crystalline diameter as well as controlled improvement (or perpetuation) of crystal quality is only possible with homoepitaxial bulk growth on AlN seeds. However, the availability of native seeds is only one prerequisite on the way to perfect AlN single crystals. A seeding procedure must be developed at least which preserve the quality of the seeds during the bulk growth. This

Struktur. Die Randbereiche weisen eine blassgelbe Färbung auf, Bereiche in der Mitte des Substrates sind dunkelgelb (Abb. 6). Die Zonengrenzen sind nicht durch strukturelle Defekte wie z.B. Versetzungen dekoriert. Stattdessen repräsentieren die Zonen Volumenbereiche im Kristall, die auf verschiedenen Facettenflächen gewachsen sind.

Mittels optischer Absorptionsspektroskopie zeigt sich, dass die dunkelgelben Bereiche eine schwächere Absorption im tiefen Ultraviolett ( $< 300 \text{ nm}$ ) aufweisen als die optisch transparenteren Randbereiche. Dies wird begleitet von Änderungen in der Konzentration von Verunreinigungen, gemessen mittels chemischer Analyse an vergleichbaren Proben: Sowohl Silizium als auch Sauerstoff sind im Randbereich weniger stark vorhanden als im zentralen Bereich ( $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bzw.  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  Sauerstoff;  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bzw.  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  Silizium), während der Kohlenstoffgehalt in etwa konstant bei  $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bleibt. Der Einbau von Verunreinigungen auf verschiedenen Facettenflächen hat seine Ursachen in den verschiedenen Wachstumsmechanismen und Segregationsverhalten [11].

Die Auswertung der Kristallform ermöglicht eine Zuordnung der Zonen in den polierten Substraten zu den Facetten, die diese gebildet haben. Der zentrale Bereich der Substrate wurde auf der N-polaren (000-1)-Facette gewachsen, während die schwächer gefärbten Randbereiche von prismatischen {10-10}-Facetten stammen. Vergleicht man verschiedene Scheiben, die aus dem gleichen Kristall geschnitten wurden, so nimmt die Fläche des dunkelgelben zentralen Bereichs mit Abstand zum Nukleationspunkt zu. Das bedeutet, dass sich die N-polare (000-1)-Facette während des Wachstums stetig vergrößert. Der freistehend wachsende Kristall nimmt also an Umfang zu, solange das Wachstum benachbarter Kristalle (oder sich parasitisch auf prismatischen Flächen bildende Kristallite) unterdrückt werden kann. Wir nehmen jedoch an, dass bei einer Kantenlänge von 15 mm die technologische Grenze für ein Wachstum ohne Keimvorgabe unter den verwendeten Züchtungsbedingungen erreicht ist.

#### Wachstum von AlN-Kristallen auf AlN-Keimen

Eine weitere Vergrößerung des einkristallinen Durchmessers sowie eine kontrollierte Verbesserung (bzw. Verstetigung) der kristallinen Qualität erfordert homoepitaktisches Volumenkristall-Wachstum auf AlN-Keimen. Die Verfügbarkeit entsprechender Keime ist jedoch nur eine Voraussetzung auf dem Weg zu perfekten AlN-Kristallen. Es muss eine Keimpräparation entwickelt werden, die zumindest die Beibehaltung der Keimqualität beim Volumenwachstum gewährleistet. Das ist eine anspruchsvolle Aufgabe, denn z.B. die Keimbefestigung, ein kontrollierter Wachstumsbeginn, und die Vermeidung parasitären Wachstums stellen technologische Herausforderungen dar. Deshalb waren wir erst in letzter Zeit erfolgreich beim AlN-Wachstum unter Keimvorgabe, und nur wenige andere Forschergruppen konnten sich bereits auf diese Technologiestufe begeben.

Der Keim kann am Tiegeldeckel entweder chemisch, thermisch oder mechanisch befestigt werden. In jedem

is a challenging task: Issues such as seed fixation, growth start, and avoiding parasitic nucleation are difficult to master technologically. This is why we only recently succeeded in seeded growth of AlN, and only a few other research groups entered this stage of technology advancement.

The seed can be mounted on the crucible lid either chemically, thermally or mechanically. In all cases, the problem of crystal cracking due to different thermal expansion of the seed and the crucible lid during cooling has to be addressed, e.g. by employing crucible lid materials with adapted thermal expansion [7]. On the other hand, any porosity or gap between the seed and the lid will lead to potential seed backside evaporation. Here, AlN from the seed backside sublimates towards the colder crucible lid, with the result that voids travel in opposite direction through the seed and eventually through the growing crystal (negative crystal growth). The void movement can be slower or faster than the crystal growth rate, depending on growth conditions, and degradation can be often confined to the first millimetres of the crystal. Nevertheless, this can lead to considerable yield losses. Seed fixation is thus a critical task in PVT growth of AlN, and novel concepts like backside plating and nitridation sealing are currently under investigation.

To remove residual sub-surface damage and to prevent formation of initial oxygen-containing layers, reversed temperature gradients [13] are applied during the heating-up stage by changing the induction coil position. This way, a small portion of the AlN seed sublimates. Bulk growth starts as the coil position is returned and the temperature field slowly turns back to its designed value. During this operation, heater power has to be controlled precisely to allow for optimum growth start conditions.

Finally, parasitic growth adjacent to the AlN crystal must be avoided. Parasitic grains grow with different orientation and often with higher growth rates than the seeded single crystal. They can disturb its structural quality if in contact, and in extreme cases even overgrow parts of the crystal, leading to an effective decrease in single-crystalline diameter. Furthermore, anisotropic thermal expansion leads to cracking of the single crystal during cooling. Unfortunately, parasitic nucleation on TaC cannot be easily prevented. The best countermeasure is to increase the temperature around the seed area, but shaping of the thermal field is difficult in systems where heat transfer is dominated by radiation. We have solved the problem by designing and implementing a radiation shield around the seed with assistance by numerical modelling. Additionally, the seed is mounted on a mesa structure. Details are presented in our annual report later in this brochure. With this solution, a temperature difference of about 17 K between seed and seed vicinity leads to suppression of parasitic growth at least for the first growth stages, and the AlN crystals are growing free-standing without any disturbance from outside (Fig. 7).

We succeeded to reproducibly grow AlN crystals homoepitaxially on AlN seeds at  $T_{\text{Growth}} = 2100^\circ\text{C}$  with growth rates of around 200  $\mu\text{m/h}$ . All crystals show a smooth growth interface with a well defined N-polar (000-1) facet.

Fall besteht die Gefahr, dass der Kristall aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung des Keims und des Tiegeldeckels während des Abkühlens Risse bekommt. Dies kann z.B. durch den Einsatz von Tiegeldeckeln mit angepasster thermischer Ausdehnung vermieden werden [7]. Andererseits führt eine nicht schlüssige Verbindung zwischen Keim und Tiegeldeckel eventuell zur Rückseitensublimation des Keims. Dabei verdampft AlN von der Keimrückseite in Richtung des kälteren Tiegeldeckels, mit dem Ergebnis, dass Hohlräume in entgegengesetzter Richtung durch den Keim und schließlich durch den wachsenden Kristall wandern (sog. negatives Kristallwachstum). Die Fortbewegung der Hohlräume kann, abhängig von den Wachstumsbedingungen, langsamer oder schneller sein als das Kristallwachstum. Der Bereich mit gestörter Kristallqualität kann oft auf die ersten Millimeter über dem Keim beschränkt werden. Trotzdem kann die Substratausbeute dadurch empfindlich leiden. Die Keimbefestigung ist daher ein kritischer Vorgang in der AlN-Kristallzüchtung mittels PVT-Verfahren, und neuartige Konzepte wie Rückseitenbedampfung und Verklebung mittels Nitridierung werden aktuell untersucht.

Um die noch vorhandene Oberflächenbeschädigung zu entfernen und das Anfangswachstum von sauerstoffhaltigen Schichten zu vermeiden wird der axiale Temperaturgradient während des Aufheizens umgekehrt [13], indem die Spulenposition verändert wird. So verdampft ein geringer Teil des AlN-Keimes. Das Volumenwachstum beginnt, wenn die Spule wieder zurückgefahren wird und das Temperaturfeld sich langsam den hierfür vorgesehenen Werten nähert. Während dieses Vorgangs muss die Heizleistung präzise kontrolliert werden, um optimale Bedingungen für den Wachstumsstart zu gewährleisten.

Schließlich muss auch parasitäres Wachstum neben dem AlN-Kristall vermieden werden. Parasitäre Körner wachsen in anderen Orientierungen und oftmals mit höherer Geschwindigkeit als das einkristalline Wachstum auf dem Keim. Bei Kontakt mit dem Kristall können sie dessen strukturelle Qualität beeinträchtigen und in außergewöhnlichen Fällen sogar Bereiche des Kristalls überwachsen, so dass sich der effektive einkristalline Durchmesser verringert. Zudem führt die anisotrope thermische Ausdehnung beim Abkühlen zu Rissen im Einkristall. Leider ist es nicht einfach, die parasitäre Nukleation auf TaC zu vermeiden. Die beste Gegenmaßnahme ist eine Erhöhung der Temperatur um den Keimbereich, aber die Form des Temperaturfeldes ist in Systemen, bei denen der Wärmetransport vorwiegend durch Strahlung erfolgt, nicht einfach einzustellen. Wir haben das Problem gelöst, indem wir ein Strahlungsschild um den Keim mit Hilfe der numerischen Modellierung gestaltet und eingesetzt haben. Zudem wird der Keim auf einer Podest-artigen Erhöhung platziert, Details hierzu sind im Jahresbericht der Themengruppe zu finden. Dadurch wird eine Temperaturdifferenz von 17 K zwischen dem Keim und dem umgebenden Bereich erreicht. Das parasitäre Wachstum wird zumindest in den ersten Wachstumsstadien erfolgreich unterdrückt, und die AlN-Kristalle



Fig. 7: AlN single crystals grown on N-polar (000-1) AlN wafers,  $T_{\text{Growth}} = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , growth time 48 h. Left: crystal with polycrystalline rim,  $\varnothing 6\text{ mm}$ . Right: crystal grown free-standing without parasitic grains using a radiation shield and mesa mounting,  $\varnothing 9\text{ mm}$ .  
 Abb. 7: Auf N-polaren (000-1)-orientierten AlN-Keimen gewachsene AlN-Einkristalle,  $T_{\text{Growth}} = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Wachstumsdauer 48 Std.  
 Links: Kristall mit polykristalliner Umrandung,  $\varnothing 6\text{ mm}$ . Rechts: Freistehend gewachsener Kristall ohne parasitäres Wachstum durch Benutzung eines Strahlungsschildes und Befestigung auf einem Podest,  $\varnothing 9\text{ mm}$ .

The facet itself exhibits monolayer step-flow features, while vicinal areas show macro-step bunching. While expansion of the single-crystalline diameter is observed in the first-grown part of the crystal, the main part is bounded by  $\{10\text{-}10\}$  prismatic facets as sidewalls, forming a hexagonal crystal shape. However, some areas on the sidewalls appear tilted or bent; on a microscopic scale, they consist of zig-zag structures of neighbouring  $\{10\text{-}10\}$  facets. Basal plane wafers cut from such crystals yield a quite uniform coloration, which is indicative for uniform step flow from the central (000-1) facet, which spans almost the whole area at later stages of growth. DCRC FWHM values measured on as-grown facets are 13-18 arcsec, thus the structural quality of the grown crystals is excellent and comparable to the seed wafers. Images taken with crossed polarisers show that the main volume is unstressed, while in some crystals, single side areas of improved lateral expansion are slightly tilted or strained. A detailed characterisation in terms of dislocation density, defect distribution, and impurity concentration is in progress.

First wafers from this quality (Fig. 8) are provided to partners for AlN homoepitaxy by metalorganic chemical vapour deposition (MOCVD). As the structural quality of the grown epilayer decisively depends on surface quality of the AlN substrates, and CMP finish is still under active development, reactive ion etching (FBH, Berlin) is performed to remove residual sub-surface damage prior to growth. Depending on the effective surface off-orientation in respect to (0001), monolayer or bunched step-flow is observed on selected samples. Although the growth parameters had not been optimized for AlN homoepitaxy, structural quality of these grown layers already clearly exceeds those obtained by heteroepitaxy on planar or patterned "sapphire template" substrates.

### Summary

A technology for growing bulk AlN single crystals has been developed at IKZ which enabled preparation of first epitaxial bulk AlN substrates of considerable size and highest structural quality. Such substrates are considered a prerequisite for efficient DUV-LEDs, lasers, and sensors, and could be beneficial for a number of other applications. We are confident that growth of bulk AlN crystals on seeds cut

wachsen ohne äußere Störungen freistehend in den Züchtungsraum (Abb. 7).

Mit dieser Technologie ist die reproduzierbare homoepitaktische Züchtung von AlN-Einkristallen auf AlN-Keimen bei  $T_{\text{Growth}} = 2100^{\circ}\text{C}$  mit Wachstumsgeschwindigkeiten um  $200\text{ }\mu\text{m/h}$  gelungen. Alle Kristalle zeigen eine glatte Wachstumsfläche mit einer definierten N-polare (000-1)-Facette. Auf der Facette sind monomolekulare Wachstumsstufen zu erkennen, angrenzende Bereiche zeigen Makrostufenbildung. Während im zuerst gewachsenen Kristallabschnitt eine Erweiterung des einkristallinen Durchmessers beobachtet wird, zeigt der Hauptteil des Kristalls eine hexagonale, von prismatischen  $[10\text{-}10]$ -Facetten begrenzte Form. Auf den Seitenflächen scheinen einige Bereiche leicht verdreht oder gekrümmt zu sein; auf mikroskopischer Skala werden diese Bereiche von Zickzack-Strukturen benachbarter prismatischer Facetten gebildet. Aus diesen Kristallen geschnittene Wafer (mit polarer  $[0001]$ -Oberfläche) zeigen eine relativ homogene Färbung, die anzeigt, dass auf der zentralen (000-1)-Facette ein gleichförmiger Stufenfluss existiert, der sich in den späteren Wachstumsphasen über praktisch die ganze Oberfläche des Kristalls erstreckt. Messungen von Rockingkurven-Halbwertsbreiten auf den gewachsenen Facettenflächen liefern Werte im Bereich 13-18 arcsec, die strukturelle Qualität der Kristalle ist also exzellent und vergleichbar mit der Qualität der Keimkristalle. Unter gekreuzten Polarisatoren zeigt sich, dass weite Kristallbereiche unverspannt sind; in einigen Kristallen mit starker Durchmesseraufweitung auf einer Seite werden aber kleine Verdrehungen oder Verspannungen sichtbar. Die ausführliche Untersuchung der Versetzungsdichte, der Defektverteilung und der Verunreinigungskonzentration ist Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Erste Substrate dieser Kristallqualität (Abb. 8) sind an Partner ausgeliefert worden, die darauf eine AlN-Epitaxie mittels MOCVD-Verfahren durchführen. Weil die strukturelle Qualität der gewachsenen Epitaxieschicht entscheidend von der Oberflächenqualität der AlN-Substrate abhängt, wird reaktives Ionenätzen (am FBH, Berlin) angewandt, um die noch vorhandene Oberflächenbeschädigung vor dem Wachstum zu entfernen. Abhängig von der effektiven Fehlorientierung in Bezug auf die (0001)-Ebene

from free-standing AlN crystals is the perfect starting point enabling further diameter enlargement while perpetuating structural perfection in subsequent homoepitaxial growth runs. As we are the second team world-wide (after Hexatech, Inc. USA) to demonstrate  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  AlN substrates of highest structural quality, the status of AlN research at IKZ is now entering validation of the innovation potential in two ways: AlN substrates for epitaxy can be provided to push applications for novel devices, and AlN bulk growth technology can be transformed into industrial prototyping. But there's still a lot of work ahead to reach industrial standards in terms of diameter (2-inch is minimum for most applications), reproducibility, and yield.

This work was funded in parts by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) within the "WideBaSe" project and by the German Federal Ministry of Economics and Technology (BMWi) within a ZIM cooperation project

#### References

- [1] Yu. Goldberg, *Aluminum Nitride (AlN)*, in: *Properties of Advanced Semiconductors*, ed. M. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur (John Wiley & Sons, New York, 2001, ISBN 978-0-471-35827-5), chap. 2
- [2] J.R. Grandusky, S.R. Gibb, M.C. Mendrick, C. Moe, M. Wraback, L.J. Schowalter, *Appl. Phys. Express* 4 (2011) 082101
- [3] T. Wunderer, C.L. Chua, Z.H. Yang, J.E. Northrup, N.M. Johnson, G.A. Garrett, H.G. Shen, M. Wraback, *Appl. Phys. Express* 4 (2011) 092101
- [4] R.T. Bondokov, S.G. Mueller, K.E. Morgan, G.A. Slack, S. Schujman, M.C. Wood, J.A. Smart, L.J. Schowalter, *J. Crystal Growth* 310 (2008) 4020-4026; R. Dalmau, B. Moody, R. Schlessler, S. Mita, J. Xie, M. Feneberg, B. Neuschl, K. Thonke, R. Collazo, A. Rice, J. Tweedie, Z. Sitar, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) H530
- [5] M. Kneissl, T. Kolbe, C. Chua, V. Kueller, N. Lobo, J. Stellmach, A. Knauer, H. Rodriguez, S. Einfeldt, Z. Yang, N.M. Johnson, M. Weyers, *Semicond. Sci. Technol.* 26 (2011) 014036
- [6] R. Dalmau, Z. Sitar, *AlN Bulk Crystal Growth by Physical Vapor Transport*, in: *Springer Handbook of Crystal Growth*, ed. G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dudley (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010, ISBN 978-3-540-74182-4), chap. 24
- [7] A. Dittmar, C. Gugushev, C. Hartmann, S. Golka, A. Kwasniewski, J. Wollweber, R. Fornari, *J. Eur. Ceramic Soc.* 31 (2011) 2733
- [8] C. Gugushev, A. Dittmar, E. Moukhina, C. Hartmann, S. Golka, J. Wollweber, M. Bickermann, R. Fornari, *J. Crystal Growth* 360 (2012) 185
- [9] B.M. Epelbaum, M. Bickermann, A. Winnacker, *J. Crystal Growth* 275 (2005) e479-e484.
- [10] C. Hartmann, M. Albrecht, J. Wollweber, J. Schuppang, U. Juda, C. Gugushev, S. Golka, A. Dittmar, R. Fornari, *J. Crystal Growth* 344 (2012) 19
- [11] C. Hartmann, J. Wollweber, A. Dittmar, K. Irmscher, A. Kwasniewski, F. Langhans, T. Neugut, M. Bickermann, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (2013) 08JA06.
- [12] B. M. Epelbaum, M. Bickermann, S. Nagata, P. Heimann, O. Filip, A. Winnacker, *J. Crystal Growth* 305 (2007) 317
- [13] C. Hartmann, J. Wollweber, C. Seitz, M. Albrecht, R. Fornari, *J. Crystal Growth* 310 (2008) 930

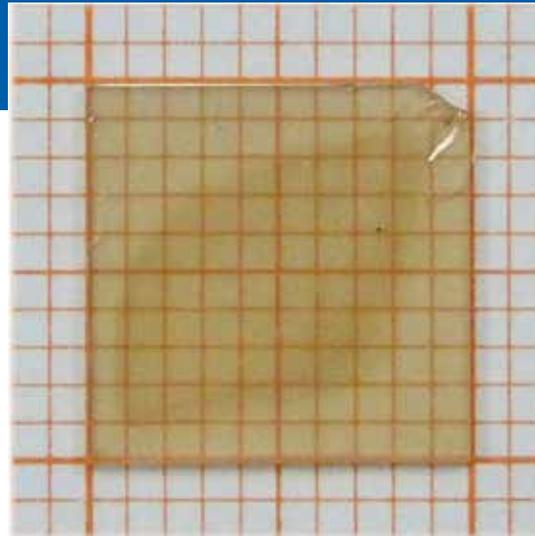


Fig. 8: (0001)-oriented AlN wafer from an AlN crystal grown on an AlN seed, size  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ , thickness  $550 \mu\text{m}$ , front side with epi-ready CMP finish, back side lapped

Abb. 8: (0001)-orientiertes AlN-Substrat, geschnitten aus einem AlN-Kristall, der auf einem AlN-Keim gezüchtet wurde; Größe  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ , Dicke  $550 \mu\text{m}$ , Vorderseite „epitaxiefähig“ mit CMP-Politur versehen, Rückseite geläpft.

kann auf den Proben monomolekularer Stufenfluss oder Makrostufenfluss beobachtet werden. Die strukturelle Qualität der Epitaxieschichten ist bereits deutlich besser als bei der Heteroepitaxie auf planaren oder strukturierten Saphir-Templates, obwohl die Wachstumsparameter nicht für die AlN-Homoepitaxie optimiert sind.

#### Zusammenfassung

Am IKZ wurde eine Technologie zur Züchtung von AlN-Einkristallen entwickelt und damit die Herstellung erster epitaxiefähiger AlN-Substrate von ausreichender Größe und höchster struktureller Qualität erreicht. Solche Substrate werden als Voraussetzung für effiziente LEDs, Laser und Sensoren für den tiefen UV-Wellenlängenbereich gesehen und könnten für viele weitere Anwendungen vorteilhaft sein. Mit dem Wachstum von AlN-Kristallen auf AlN-Keimen ist ein perfekter Ausgangspunkt für eine weitere Durchmessererweiterung unter Beibehaltung der strukturellen Perfektion in weiteren Züchtungsgenerationen geschaffen worden. Wir sind die zweite Forschergruppe weltweit (nach HexaTech, Inc., USA), die  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  AlN-Substrate mit der höchsten strukturellen Qualität demonstrieren konnten. Die Entwicklung von AlN am IKZ geht deshalb hin zu einer Validierung dieses Innovationspotentials auf zwei Wegen: AlN-Substrate für die Epitaxie können neuartige Bauelemente mit den entsprechenden Anwendungen antreiben, und die Technologie der AlN-Volumenkristallzüchtung kann zu einer industriellen Prototypenfertigung ausgebaut werden. Aber es liegt noch viel Arbeit vor uns, um letztlich industrielle Standards in Bezug auf Substratdurchmesser (2 Zoll werden für die meisten Anwendungen als Minimum angesehen), Reproduzierbarkeit und Ausbeute zu erreichen.

Diese Arbeit wurde teilweise vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Projekt "WideBaSe" und vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) durch ein Projekt „ZIM-Kooperation“ gefördert.

# Coloration of wide band gap crystals due to plasmon absorption

## Verfärbung von Kristallen mit großer Bandlücke durch Plasmonenabsorption

### I. Introduction

While semiconductors or insulators with band gaps beyond 3 eV are expected to be colorless and transparent to light in the visible spectrum, they show in many cases coloration. A well known example is sapphire that may appear red, blue or green although it has a fundamental bandgap of 8.7 eV and should be transparent even to deep ultraviolet light. The most common explanation for coloration is optical absorption due to electronic states in the forbidden bandgap that is broadened due to electron-phonon coupling. These states are induced by defects or impurities incorporated into the host lattice. In the case of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , incorporation  $\text{Cr}^{3+}$  on Al sites (known as ruby), for example results in red coloration while incorporation of  $\text{Ti}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  causes the typical blue coloration found in natural blue sapphire. Though absorption at point defects is the most common explanation for coloration of wide band gap materials, there are other, less considered physical processes, causing similar phenomena. Absorption and scattering of light at metallic nanoparticles embedded in a dielectric medium is one of them. Gustav Mie treated this mechanism by solving Maxwells equations for spherical metal particles.<sup>1</sup> Optical absorption in this case is caused by generation of localized surface plasmon resonances. Mie showed that the interaction cross section for light scattering and absorption essentially depends on the size of the particles, the properties of the dielectric and the plasmon frequencies of the metal. Surprisingly enough absorption at metallic particle has been considered only rarely to describe absorption phenomena in crystals. The main reason for non considering absorption at nanoparticles may come simply from the fact that they are difficult to detect. Already very low concentrations of nanoscopic particles, which are

### I. Einführung

Obgleich Halbleiter oder Isolatoren mit Bandlücken oberhalb von 3 eV farblos und transparent für Licht im sichtbaren Bereich des Spektrums elektromagnetischer Strahlung sein sollten, zeigen sie in vielen Fällen Färbung. Ein bekanntes Beispiel ist Saphir, der rot, blau oder grün erscheint, trotzdem er eine Bandlücke von 8.7 eV hat und daher selbst für tief ultraviolette Strahlung transparent sein sollte. Die am häufigsten vorkommende Erklärung für die Verfärbung ist optische Absorption an elektronischen Zuständen in der verbotenen Bandlücke, die durch Elektronen-Phononen Wechselwirkung verbreitert wird. Solche Zustände haben in der Regel Defekte oder Verunreinigungen zur Ursache, die in das Wirtsgitter eingebaut werden. Im Falle von Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bewirkt der Einbau von  $\text{Cr}^{3+}$  auf Aluminiumplatz eine Rotfärbung (solche Kristalle sind als Rubin bekannt), wohingegen die Inkorporation von  $\text{Ti}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  die blaue Verfärbung hervorruft, die sich bei natürlichem Saphir findet. Neben der üblichen Erklärung für die Verfärbung von Materialien mit großer Bandlücke bedingt durch Punktdefekte gibt es weitere physikalische Phänomene, die die Verfärbung erklären könnten, in der Literatur aber nur selten berücksichtigt werden. Absorption und Streuung von Licht an metallischen Nanopartikeln, die in ein dielektrisches Medium eingebettet sind, ist ein solcher Effekt. Gustav Mie war der erste, der diesen Mechanismus durch Lösung der Maxwellschen Gleichungen für sphärische Metallteilchen beschrieb.<sup>1</sup> Optische Absorption wird in diesem Falle durch Erzeugung lokalisierter Oberflächenplasmonenresonanzen bedingt. Mie konnte zeigen, dass der Wechselwirkungsquerschnitt für Lichtstreuung und -absorption wesentlich von der Partikelgröße, den Eigenschaften des dielektrischen Mediums und der Plasmonenfrequenz des Metalls bestimmt wird. Überraschenderweise wird Absorption an metallischen Teilchen nur selten zur Beschreibung von Absorptionsphänomenen in Kristallen herangezogen. Eine Ausnahme ist die Absorptionskante von InN, die nanoskopischen Indiumeinschlüssen zugeschrieben wurde, die sich durch nichtstöchiometrisches Wachstumsbedingungen bilden.<sup>2</sup> Der Hauptgrund dafür, dass Absorption an metallischen Einschlüssen häufig nicht berücksichtigt wird, mag daher rühren, dass solche Teilchen schwer zu detektieren sind. Schon geringste Konzentrationen, die mit den meisten experimentellen Techniken wie z.B. der Röntgenbeugung nicht zugänglich sind, haben einen erheblichen Effekt auf die optische Transmission.

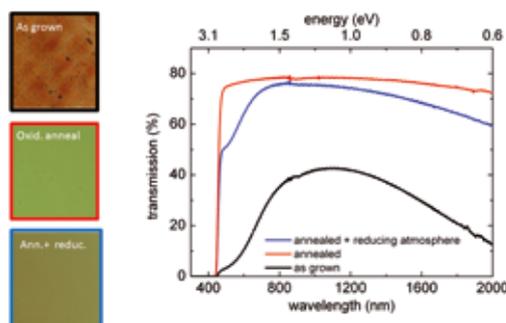


Fig. 1: Coloration and corresponding transmission spectra of  $\text{In}_2\text{O}_3$  crystals in as-grown state, after annealing in oxidizing atmosphere and after annealing in reducing atmosphere.

Abb. 1: Verfärbung und entsprechende Transmissionsspektren von  $\text{In}_2\text{O}_3$  Kristallen, wie gewachsen nach Tempern in oxidierender Atmosphäre und nach Tempern in reduzierender Atmosphäre.

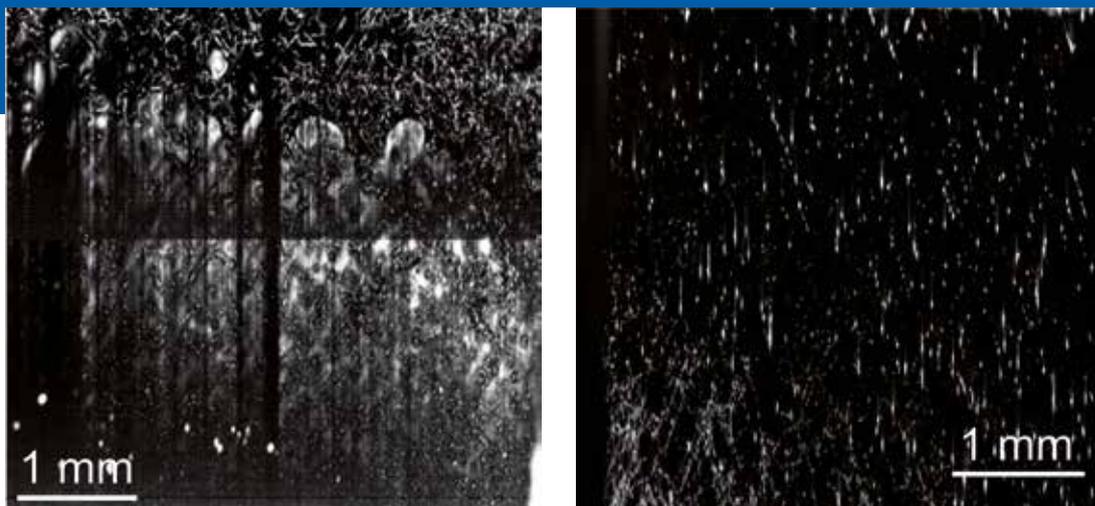


Fig. 2: Laser scattering tomography image of an as-grown (left) and an annealed (right)  $\text{In}_2\text{O}_3$  crystal. In the as-grown state a high density of diffuse scattering centers is observable. After annealing these scattering centers are vanished.

Abb. 2: Laserstreulichttomogramm eines wie gewachsenen (a) und in oxidierender Atmosphäre getemperten (b)  $\text{In}_2\text{O}_3$  Kristalls. Im as-grown Zustand ist eine hohe Dichte diffuser Streuzentren zu beobachten. Nach Tempern verschwinden diese Streuzentren

too small to be detected by experimental techniques, e.g. x-ray diffraction, may have a considerable effect on optical transmission. A recent exception is the absorption edge of  $\text{InN}$  that has been attributed to nanoscopic Indium inclusions caused by nonstoichiometric growth.<sup>2</sup>

## II. Coloration of indium oxide crystals

Researchers at the Leibniz Institute for Crystal Growth succeeded in the last years to grow a number of oxide crystals from the melt ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ )<sup>3,4,5</sup>, which till then had been considered difficult or even impossible because of the challenging growth conditions. Most of these crystals grow under comparatively low oxygen partial pressures and are colored in the as grown state. Fig. 1 shows a typical example for the case of  $\text{In}_2\text{O}_3$ . In transmission a shift of the absorption edge from the expected 450 nm to 600 nm is observed in as grown crystals, which results in red coloration. After annealing in oxidizing atmosphere for 20h at 800°C the crystals show a sharp absorption edge at 450 nm and turn greenish, while annealing in reducing atmosphere recovers the absorption band and thus the red color. Hall measurements of as grown samples show high free carrier concentrations (donors) that reduce by one order of magnitude by annealing under oxidizing atmosphere. From the correlation between coloration and free carrier concentration to the oxygen partial pressure it was concluded that oxygen vacancies might play an important role in both coloration and conductivity. Indeed some researchers found from *ab-initio* calculations the oxygen vacancy to be a deep donor that acts as a color centre.<sup>6</sup> Others in contrast found the oxygen vacancy to be a shallow donor that induces the high free carrier concentration.<sup>7</sup> The paradoxical coexistence of coloration and conductivity related to the oxygen vacancy and the obvious contradiction between the shallow and the deep energy position of the oxygen vacancy provoked refined theoretical calculations<sup>6</sup>. These propose a metastable state of  $V_{\text{O}}$ , i.e. a deep ground state and an excited shallow state causing persistent photoconductivity.

Though this is an excellent concept that would explain the paradox, up to now there are no reliable experimental reports on persistent photoconductivity of single crystalline

## II. Verfärbung von Indiumoxid

Forschern am Leibniz-Institut für Kristallzüchtung ist es in den letzten Jahren gelungen eine Reihe von Oxidkristallen aus der Schmelze zu züchten ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ )<sup>3,4,5</sup>, was bis dahin, bedingt durch die extremen Wachstumsbedingungen, als schwierig oder sogar unmöglich galt. Die meisten dieser Kristalle wachsen unter verhältnismäßig geringem Sauerstoffpartialdruck und sind farbig im as-grown Zustand. Abb. 1 zeigt ein typisches Beispiel eines  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristalls. In Transmission schiebt die Absorptionskante von den erwarteten 450 nm bis zu 600 nm, was in as-grown eine Rotfärbung zur Folge hat. Nach Temperung in oxidierender Atmosphäre für 20h bei 800°C zeigt der Kristall eine scharfe Absorptionskante bei 450 nm und erscheint grünlich. Tempern in reduzierender Atmosphäre reproduziert das Absorptionsband und damit die Rotfärbung. Halleffektmessungen von as-grown Proben zeigen hohe Konzentrationen an freien Ladungsträgern (Elektronen) die sich durch Ausheilen unter oxidierender Atmosphäre um eine Größenordnung reduzieren lassen. Aus der beobachteten Korrelation von Verfärbung und freier Ladungsträgerkonzentration mit dem Sauerstoffpartialdruck ist von verschiedenen Autoren geschlossen worden, dass Sauerstoffvakancen eine wichtige Rolle sowohl bei der Verfärbung als auch bei der Leitfähigkeit von  $\text{In}_2\text{O}_3$  spielen. Tatsächlich fanden einige Wissenschaftler durch *ab-initio* Berechnungen, dass die Sauerstoffvakanz ein tiefer Donator ist, der als Farbzentrum wirkt. Andere Autoren hingegen behaupten, dass die Sauerstoffvakanz ein flacher Donator ist, der die hohe freie Ladungsträgerkonzentration erklärt.<sup>7</sup> Diese paradoxe Koexistenz von Verfärbung und Leitfähigkeit in Verbindung mit der Sauerstoffvakanz war Anlass für verfeinerte theoretische Berechnungen<sup>6</sup>. Diese deuten auf einen metastabilen Charakter der Sauerstoffvakanz hin, d.h. einen tiefen Grundzustand und einen flachen angeregten Zustand, der zu persistenter Leitfähigkeit führen sollte.

Auch wenn dies ein interessanter Ansatz ist, der das Paradox lösen könnte, gibt es bisher keinen zuverlässigen experimentellen Nachweis für persistente Leitfähigkeit einkristallinen Indiumoxids. Die Forschung am Leibniz-Institut

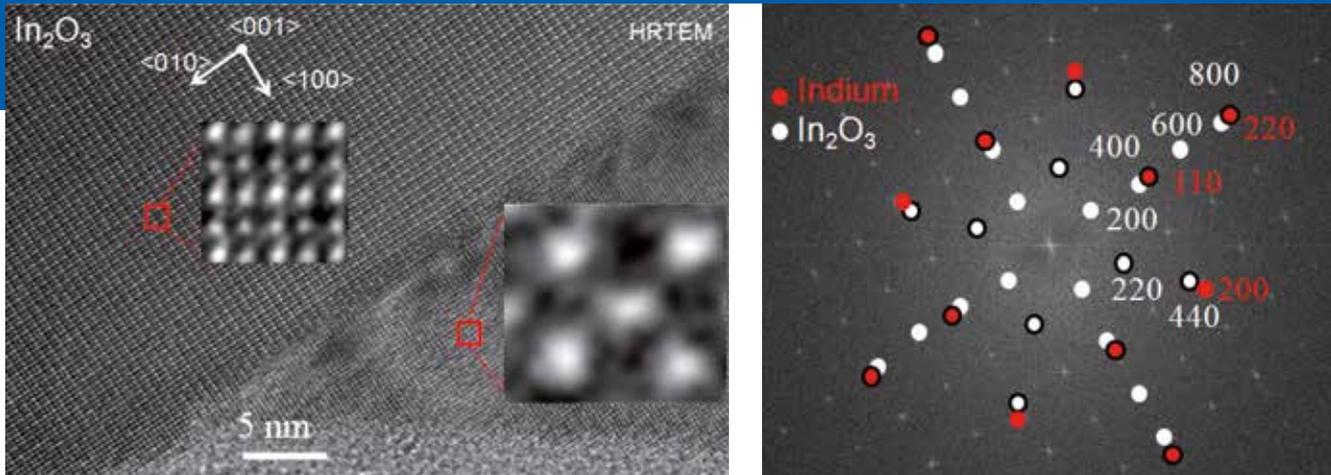


Fig. 3: High resolution transmission electron micrograph of In particles embedded in  $\text{In}_2\text{O}_3$ . (a) The Fourier transformation of this image (b) reveals an epitaxial relationship between the particle and the indium oxide matrix.

Abb. 3: Hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Abb. von In Partikeln in  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Matrix. (a) Die Fouriertransformation (b) dieser Abb. zeigt die epitaktische Beziehung zwischen Indium Partikel und Indiumoxid- Matrix.

indium oxide. Research at the Leibniz institute for Crystal Growth therefore focused on coloration by plasmon absorption at small metal particles as a possible explanation. The work has been performed in the framework of a comprehensive effort involving the groups working on oxide crystal growth, physical characterization and electron microscopy. As grown and annealed true  $\text{In}_2\text{O}_3$  bulk crystals grown from the melt were studied by means of electrical and optical characterization techniques as well as by aberration corrected transmission electron microscopy.

Fig. 2 shows typical laser scattering tomographs of the same crystal *as-grown* and after annealing in oxidizing atmosphere. In the *as-grown* crystal scattering centers remain randomly distributed and their density fluctuates. After annealing these particles vanish and only few of them are present. To study the nature of these unknown scattering centers transmission electron microscopy was performed. Transmission electron microscopy shows particles with a broad size distribution ranging from several micrometer to few nanometer. A closer look on atomically resolved images in Fig. 3 shows these particles to consist of tetragonal metallic indium that is in an epitaxial relation to the surrounding cubic Indium oxide matrix: the  $\langle 110 \rangle$  directions in indium oxide are aligned parallel to  $\langle 100 \rangle$  direction in indium. From a detailed analysis of the interface between  $\text{In}_2\text{O}_3$  and metallic indium it is found that indium particles are plastically relaxed. By counting the lattice planes the effective mismatch could be derived that agrees well with the theoretical mismatch between tetragonal indium and cubic indium oxide of 9.7% in this particular orientation relationship. STEM images taken with a high angular annular darkfield detector (HAADF) show atomic number contrast. By indium particle appears with higher intensity than in the indium oxide matrix due to the higher atomic number per volume. A striking observation is the presence of an empty spherical volume attached to each particle that appears dark in Z-contrast images. The physical origin of these empty volumes will be discussed below in more detail. Analysis of electron tomographical images as the one shown in Fig. 4 reveal that the particles are faceted, and bound by  $\{100\}$  and  $\{111\}$  facets. The majority of particles ranging from 2nm- 200nm are polyhedrons in-

für Kristallzüchtung konzentrierte sich daher auf Plasmonenabsorption an metallischen Partikeln als mögliche Erklärung für die Kristallverfärbung. Die Arbeiten erfolgten in enger Zusammenarbeit der Gruppen Oxidische Kristalle, physikalische Charakterisierung und Elektronenmikroskopie. *Wie-gewachsene* und getemperte, aus der Schmelze gezüchtete  $\text{In}_2\text{O}_3$  Volumenkristalle wurden mittels elektrischer, optischer, sowie elektronenmikroskopischer Verfahren charakterisiert.

Abb. 2 zeigt ein typisches Laserstreulichttomogramm desselben Kristallbereichs vor und nach dem Ausheilen in oxidierender Atmosphäre. Im *as-grown* Kristall finden sich, statistisch verteilt, Streuzentren, deren Dichte lokal fluktuiert. Nach dem Tempern verschwindet die Mehrzahl und nur sehr vereinzelte Streuzentren verbleiben. Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen zeigen Teilchen mit einer breiten Größenverteilung, die von einigen Mikrometer bis zu wenigen Nanometer Durchmesser reicht. Eine genauere Analyse atomar aufgelöster Abbildungen wie die in Abb. 3 zeigt, dass diese Partikel aus tetragonalem metallischem Indium bestehen und in einer epitaktischen Beziehung in die umgebende Indiumoxidmatrix eingebaut sind: die  $\langle 110 \rangle$  Richtungen des Indiumoxid liegen parallel zu den  $\langle 100 \rangle$  Richtungen des Indium. Eine detaillierte Analyse der Grenzfläche zwischen  $\text{In}_2\text{O}_3$  und metallischem Indium zeigt, dass die Indiumpartikel plastisch relaxiert sind. Durch Auszählen der Gitterebenen lässt sich die effektive Fehlpassung ermitteln, die in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Fehlpassung zwischen tetragonalem Indium und kubischem Indiumoxid von 9,7% in der vorgefundenen Orientierungsbeziehung ist. STEM Abbildungen mit einem ringförmigen Detektor zur Messung von Elektronen, die in große Winkel gestreut werden (HAADF) zeigen einen starken Z-Kontrast (Z: Kernladungszahl). Das metallische Indium Partikel erscheint mit höherer Intensität, da hier eine höhere mittlere Ordnungszahl pro Volumen als der umgebenden Matrix vorliegt. Auffällig ist, dass jedes Partikel mit einem sphärischen Hohlraum verbunden ist, welcher im Z-Kontrast dunkel erscheint. Die physikalische Ursache dieses Hohlraums werden wir

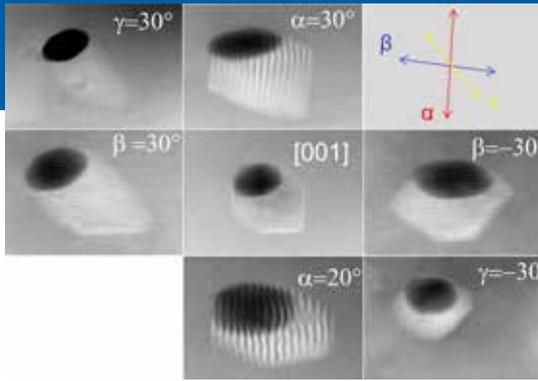


Fig. 4: Scanning transmission electron tomography of an indium particle (bright contrast) embedded in the  $\text{In}_2\text{O}_3$ . The sphere attached to the particles appearing dark in contrast is a void.  
 Abb. 4: Rastertransmissionselektronentomogramm eines in die  $\text{In}_2\text{O}_3$  Matrix eingebetteten Indiumpartikels (Heller Kontrast). Die dunkel erscheinende, an Indiumpartikel befindliche Kugel ist ein Hohlraum.

scribed into a sphere. Only larger ones (beyond 1  $\mu\text{m}$ ) or very small ones (below 5 nm) assume the form of platelets or rods. In the following it will be shown that the observed optical absorption band could be quantitatively well explained by plasmon absorption at small metallic particles instead of atomic defects. Moreover we can show the link between oxygen partial pressure and absorption.

### III. Plasmon absorption at metallic particles

Small metallic particles embedded in a dielectric cause absorption and scattering of light. The actual absorption coefficient then depends on the size of the metal particle, its dielectric function and that of the surrounding dielectric. The problem has first been solved by Gustav Mie in the framework of the Maxwell equations<sup>1</sup>. The absorption coefficient  $\alpha_{tot}$ , which is the parameter accessible by optical transmission measurement is given by

$$\alpha_{tot} = \sigma_{ext} \cdot N + \alpha_{dielectric}$$

with  $\alpha_{dielectric}$  being the absorption coefficient of the dielectric matrix, N the density of particles and  $\sigma_{ext}$  being the extinction coefficient given by

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{scatt}$$

with  $\sigma_{abs}$  being the absorption cross section and  $\sigma_{scatt}$  the scattering cross section due to metallic nanoparticles. While  $\alpha_{dielectric}$  is known from optical measurements of annealed samples and N can be derived from TEM measurements  $\sigma_{abs}$  and  $\sigma_{scatt}$  have to be taken from literature, based on published theoretical<sup>8</sup> and experimental data<sup>9</sup> on the dielectric function of  $\text{In}_2\text{O}_3$  and indium respectively. Fig. 5a shows the cross sections for absorption and scattering for particles of 2 nm, 60 nm and 100 nm. For very small particles the extinction cross section is dominated by absorption, for 60 nm particles the cross section for absorption and scattering are comparable, while for particles as large as 100 nm scattering is predominant. Based on these data the extinction cross section can be calculated as dependent on particle size. Fig. 5b shows the result. With increasing particle size the extinction cross section increases

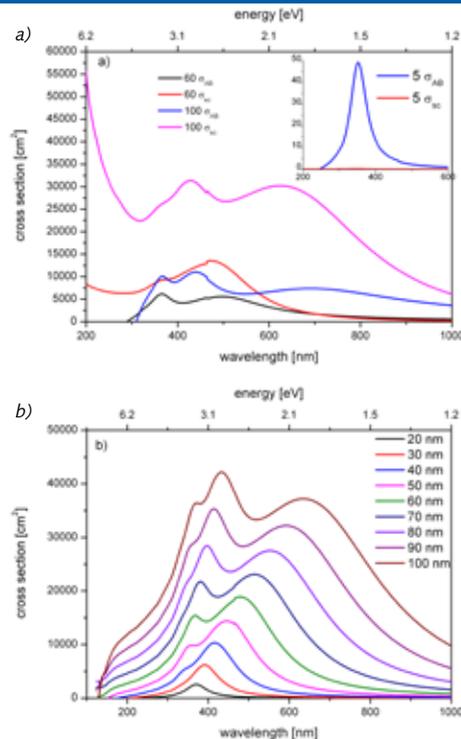


Fig. 5: a) Calculated absorption and scattering cross sections of spherical In particles with 5, 60 and 100 nm diameter and b) the extinction cross sections for spherical In particles with diameters between 5 and 100 nm.

Abb. 5: a) Absorptions- und Streuquerschnitte sphärischer In Partikeln mit 5, 60 und 100 nm Durchmesser und b) Extinktionsquerschnitt für sphärische In Partikel mit Durchmessern von 5 und 100 nm.

weiter unten detailliert diskutieren. Die Analyse von Elektronentomogrammen wie das in Abb. 4, zeigt, dass die Teilchen facettiert und durch {100} und {111} Ebenen begrenzt sind. Die Mehrzahl der Partikel mit Durchmessern im Bereich zwischen 2 nm und 200 nm haben die Form von Polyedern die einer Kugel eingeschrieben sind. Nur die größeren (größer als 1  $\mu\text{m}$ ) oder sehr kleine (kleiner 5 nm) nehmen die Form von Plättchen oder Stäben an. Im Folgenden werden wir zeigen, dass die beobachteten Absorptionsbanden sich quantitativ sehr gut durch Plasmonenabsorption an metallischen Indiumpartikeln anstatt durch atomare Defekte beschreiben lassen. Darüber hinaus werden wir die Verbindung zwischen Sauerstoffpartialdruck, Leitfähigkeit und Absorption aufzeigen.

### III. Plasmonenabsorption an metallischen Partikeln

Kleine metallische Partikel, die in ein Dielektrikum eingebettet sind führen zu Lichtabsorption. Der Absorptionskoeffizient hängt dabei von der Größe des Partikels, dessen dielektrischer Funktion und der des umgebenden Dielektrikums ab. Dieses physikalische Problem wurde zuerst von Gustav Mie auf Basis der Maxwell'schen Gleichungen gelöst.<sup>1</sup> Der mittels Transmissionsmessungen experimentell zugängliche Absorptionskoeffizient  $\alpha_{tot}$ , ergibt sich durch

$$\alpha_{tot} = \sigma_{ext} \cdot N + \alpha_{dielectric}$$

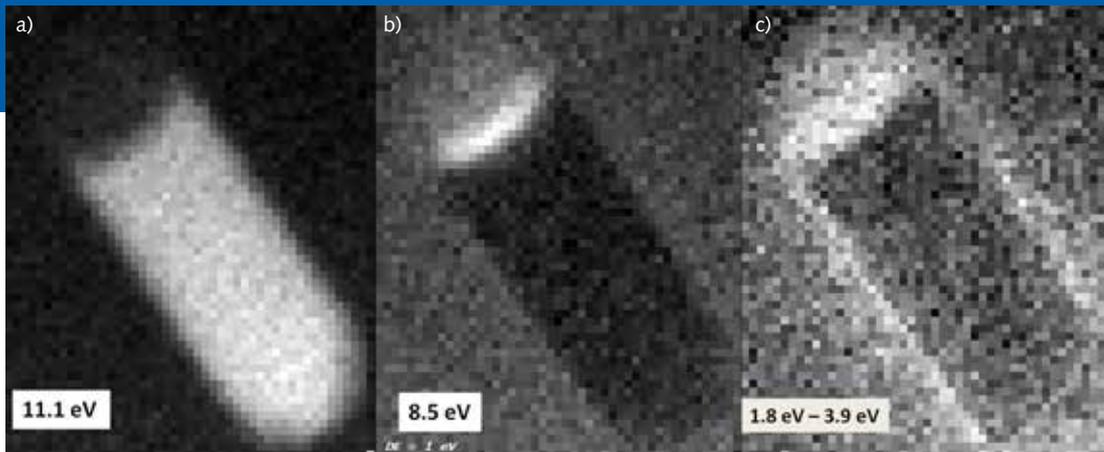


Fig. 6: Electron energy loss maps of an indium particle in the low loss part of the spectrum. a) shows the bulk indium plasmon, b) the free surface plasmon at the interface between the particle and the void and c) the integrated energy loss due to excitation of particle surface plasmons.

Abb. 6: Entfaltung von Elektronverlustkarten eines Indiumpartikels in Bereich geringer Energieverlust. Abb a) zeigt das Volumenplasmon von In, b) das Plasmon der freien Oberfläche von In an der Grenzfläche zwischen Hohlraum und In-Partikel und c) den integrierten Verlust durch die Anregung des Plasmons an der Grenzfläche zwischen In-Partikeln und Dielektrikum.

es and shifts into the red part of the optical spectrum. For sizes beyond 60 nm higher order multipole contributions appear. To validate the calculations, electron energy loss spectroscopy was performed in collaboration with colleagues at the *Laboratory for Solid State Physics of University Paris Sud*. An aberration corrected TEM with a cold field emission gun was used that is dedicated to achieve reliable energy loss spectra even for extremely low losses as expected in our case (below 2 eV). Fig. 6 shows energy loss maps of an In particle for 11 eV, 8.5 eV and the integrated region between 1.8 and 3.5 eV. The loss for 11 eV corresponds to the known bulk plasmon loss of metallic indium, that at 8.5 eV to the free surface plasmon of indium and that between 1.8 eV and 3.5 eV to the interface plasmon responsible for the absorption below band gap. Indeed the intensity of the peak corresponding to interface plasmons is highest at the interface between the particle and the matrix. The EELS data thus support independently the assumption, that plasmon losses due to metallic particles may cause the optical absorption band observed in the as-grown crystals. Further investigations on the dependence of the interface plasmon losses on size are however required.

To link the microscopic picture to macroscopic transmission measurements careful TEM studies on the size distribution and particle density have been performed. The particle density is dominated by a high density of small particles with size between 2-5 nm that fluctuate in density between  $10^{11}\text{cm}^{-3}$  and  $10^{16}\text{cm}^{-3}$ . They have, however, little influence on the absorption since the extinction coefficient has its maximum above the bandgap of indium oxide. Particles with sizes around 60 nm appear with concentrations of  $2 \times 10^{11}\text{cm}^{-3}$ . They exhibit a maximum extinction at around 500 nm and an extinction coefficient that is by four orders of magnitude larger than that of the smaller particles. Because of the low density of larger particles, they are below the detection limit for TEM and have, despite large extinction cross sections, only a negligible absorption effect. Simulations of the absorption coefficient show a best fit to the experimentally

wobei  $\alpha_{\text{dielectric}}$  der Absorptionskoeffizient der dielektrischen Matrix,  $N$  die Volumendichte der Partikel und  $\sigma_{\text{ext}}$  der Extinktionskoeffizient ist, gegeben durch

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{scatt}}$$

wobei  $\sigma_{\text{abs}}$  der Absorptionsquerschnitt und  $\sigma_{\text{scatt}}$  der Streuquerschnitt der metallischen Nanopartikel ist. Während  $\alpha_{\text{dielectric}}$  aus optischen Messungen getemperte Proben bekannt ist und  $N$  aus TEM Messungen ermittelt werden kann, muss für  $\sigma_{\text{abs}}$  und  $\sigma_{\text{scatt}}$  auf theoretische<sup>8</sup> und experimentelle Daten<sup>9</sup> zurückgegriffen werden. Abb. 5a zeigt Berechnungen des Absorptions- und Streuquerschnitts für In Partikel mit Durchmessern von 2 nm, 60 nm und 100 nm. Für sehr kleine Partikel wird der Extinktionsquerschnitt von der Absorption dominiert, für 60 nm Partikel sind die Streu- und Absorptionsquerschnitte vergleichbar, während für Partikel von 100 nm Durchmesser die Streuung dominiert. Basierend auf diesen Daten lässt sich der Extinktionsquerschnitt in Abhängigkeit von der Partikelgröße berechnen. Abb. 5b zeigt das Ergebnis. Mit wachsendem Durchmesser wächst der Extinktionsquerschnitt und das Maximum schiebt in den roten Teil des Spektrums. Für Durchmesser größer als 60 nm treten höherer Multipolterme auf. Um unsere Berechnungen experimentell zu bestätigen, haben wir Elektronenverlustspektroskopie am *Laboratory for Solid State Physics of University Paris Sud* durchgeführt. Dazu benutzten wir ein aberrationskorrigiertes TEM mit einer kalten Feldemissionskathode, das es erlaubt Spektren bei geringen Energieverlusten aufzunehmen, wie sie in unserem Fall erwartet werden (unterhalb 2 eV). Abb. 6 zeigt eine ortsaufgelöste Darstellung des Energieverlusts eines Indiumpartikels für 11 eV, 8,5 eV und die integrierten Energie Bereich zwischen 1,8 und 3,5 eV. Der Verlust von 11 eV entspricht dem bekannten Volumenplasmonenverlust von metallischem Indium, der bei 8,5 eV dem freien Oberflächenplasmon von Indium und der zwischen 1,8 eV und 3,5 eV dem Grenzflächenplasmon, das verantwortlich ist für die optische Absorption unterhalb der Bandlücke. Wie erwartet ist die Intensität des Verlustes, der dem Grenzflächenplasmon entspricht, an der Grenz-

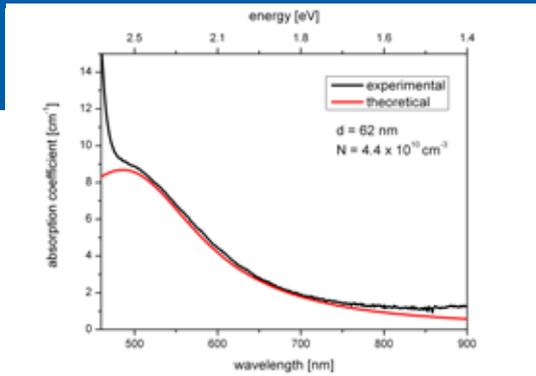


Fig. 7: Experimental absorption coefficient and best fit to the absorption coefficient of a colored sample obtained after annealing under reducing atmosphere. The best fit is obtained for In particles of 60 nm in diameter and with a density of  $10^{11} \text{cm}^{-3}$ .  
 Abb. 7: Experimentell bestimmter Absorptionskoeffizient und Anpassung des Absorptionskoeffizienten einer verfärbten Probe nach Tempern in reduzierender Atmosphäre. Die beste Anpassung ergibt sich für In Partikel von 60 nm Durchmesser und für eine Partikeldichte von  $10^{11} \text{cm}^{-3}$ .

observed absorption coefficient for a density of  $2.9 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$  and a particle size of 62 nm (Fig. 7). This is in excellent agreement with the experimentally found particle density, considering the statistical error of the TEM measurements. Comparable estimations were made for differently colored regions in the as grown crystal. As in the presented example there was an excellent agreement between the particle size distribution obtained from the best fit with the optical transmission data and TEM observations.

#### IV. Indium particles: precipitates of oxygen vacancies

As mentioned above the coloration and particle size distribution changes with oxygen partial pressure. A hint on the origin of this relation between coloration and oxygen partial pressure comes from a more detailed analysis of the Indium particles. As already described above an empty volume is attached to each particle. A quantitative analysis of electron tomographs, an example of which is shown in Fig 4, shows that the ratio between the empty volume and the total volume including In particle and void is fix and corresponds to 0.19. To understand this fixed ratio we need to consider the volume of the unit cells of indium and indium oxide. If we remove all oxygen atoms from the  $\text{In}_2\text{O}_3$  unit cell and condense the remaining In atoms into tetragonal indium, the volume shrinks by 0.19 (see Fig. 8). From this coincidence one may conclude that the In particles attached with the empty volume are essentially clusters of oxygen vacancies. These vacancies formed during melting under thermodynamical equilibrium conditions. They precipitated upon cooling of the crystal under comparatively low oxygen partial pressure and thus formed In particles and left behind an corresponding empty volume. Vice versa with annealing under oxidizing atmosphere oxygen may diffuse into the crystal and oxidize the In particle, which then perfectly fill the open volumes left behind. To cross-check this hypothesis one may estimate the total density of oxygen vacancies ( $[V_{\text{O}}]$ ) that are condensed in these particles. From the TEM data one estimates densities between  $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3} < [V_{\text{O}}] < 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ .

fläche zwischen Matrix und Partikel am größten. Die EELS Daten unterstützen also unsere Annahme, dass Plasmonenverluste durch metallische Partikel die optische Absorption in den as-grown Kristallen bedingen. Weitere Analysen insbesondere zur Abhängigkeit des Plasmonenverlustes von der Partikelgröße sind allerdings notwendig.

Um das mikroskopische Bild mit den Ergebnissen der makroskopischen Transmissionsmessungen zu korrelieren haben wir detaillierte TEM Messungen zur Größenverteilung und Dichte der Partikel durchgeführt. Die Teilchenverteilungsfunktion wird dominiert von einer großen Anzahl kleiner Partikel mit Durchmessern zwischen 2 und 5 nm deren lokale Dichte zwischen  $10^{11} \text{cm}^{-3}$  und  $10^{16} \text{cm}^{-3}$  fluktuiert. Diese Teilchen haben allerdings nur geringen Einfluss auf die Absorption, da deren maximaler Extinktionskoeffizient oberhalb der Bandlücke von Indiumoxid liegt. Teilchen mit Durchmessern um 60 nm haben Konzentrationen von  $2 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ . Diese zeigen ein Maximum der Extinktion bei 500 nm und haben einen Extinktionskoeffizienten, der vier Größenordnungen höher ist als der der kleinen Partikel. Noch Größere Partikel ( $< 1 \mu\text{m}$ ) haben eine Dichte, die unterhalb des Detektionslimits für TEM Analysen liegt und tragen trotz ihres großen Extintinktionsquerschnittes nur in vernachlässigbarem Maße zur Absorption bei. Simulationen des Absorptionsquerschnittes zeigen die beste Anpassung an die experimentellen Messungen für eine Teilchendichte von  $2.9 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$  und einen Teilchendurchmesser von 62 nm (Abb. 7). Das stimmt hervorragend mit der elektronenmikroskopisch bestimmten Teilchendichte überein. Vergleichbare Analysen wurden für unterschiedlich verfärbte Bereiche wie-gewachsener Kristalle durchgeführt. Wie für das hier dargestellte Beispiel findet sich eine exzellente Übereinstimmung zwischen der Verteilungsdichte die aus der Anpassung an optische Daten und aus TEM Messungen ermittelt wurde.

#### IV. Indium Teilchen: Ausscheidungen von Sauerstoff-Vakanzen

Wie bereits oben dargestellt wurde, verändert sich die Größenverteilung der In-Partikel mit dem Sauerstoffpartialdruck. Ein Hinweis auf die Beziehung zwischen Verfärbung und Sauerstoffpartialdruck ergibt sich aus einer genaueren Analyse der In-Partikel. Wie bereits weiter oben erwähnt findet sich an jedem Indiumpartikel ein Hohlraum. Die quantitative Analyse von Elektronentomogrammen (ein Beispiel ist in Abb. 4 zu sehen) zeigt, dass das Verhältnis des Volumens des Hohlraums zum Gesamtvolumen, bestehend aus Partikel und Hohlraum, einen festen Wert von 0,19 einnimmt. Um dieses feste Verhältnis zu verstehen, betrachten wir das Volumen der Einheitszellen von Indium und Indiumoxid. Wenn wir sämtliche Sauerstoffatome aus der  $\text{In}_2\text{O}_3$  Einheitszelle entfernen und die verbleibenden Indiumatome in die tetragonale Einheitszelle von Indium kondensieren, reduziert sich das Volumen um 0,19 (siehe Fig. 8). Aus dieser Koinzidenz schließen wir, dass die Indiumpartikel und der anhängende Hohlraum im Wesentlichen ein Cluster von Sauerstoffvakanzen in

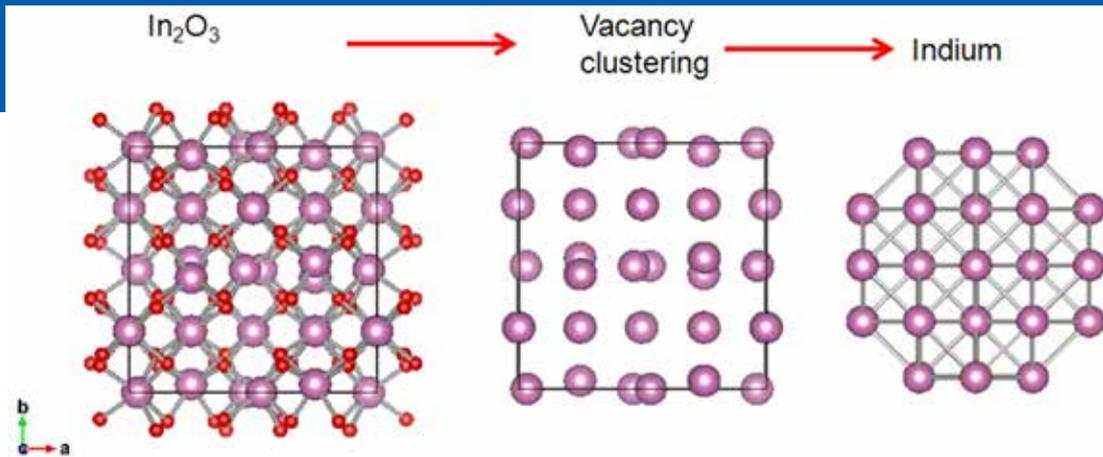


Fig. 8: Formation of the indium particles due to agglomeration of oxygen vacancies and following relaxation of the lattice.

Abb. 8: Schematische Darstellung zur Bildung von Indiumpartikeln durch Kondensation von Sauerstoffvakancen und nachfolgender Relaxation des verbleibenden Indiumuntergitters.

Considering further theoretical calculations on formation energies of oxygen vacancies as dependent on oxygen partial pressures this would correspond to a formation energy of the vacancy of 2 eV and an oxygen partial pressure of about  $10^{-5}$  atm, which are realistic values.

#### V. Conclusion

The work performed on oxide semiconductors at Leibniz Institute for Crystal Growth in the last year could prove that light extinction by metallic nanoparticles may cause broad absorption bands in wide band gap semiconductors or insulators and cause their coloration. This widely overlooked mechanism for coloration is important especially in crystals that grow far from stoichiometry. In oxides oxygen and oxygen vacancies have high mobilities even at moderate temperatures in- and outdiffusion and clustering of vacancies may lead to formation of metallic nanoclusters.

#### References

- [1] G. Mie, *Annalen der Phys.*, 4, 5 (1908).
- [2] T. V. Shubina, S. V. Ivanov, V. N. Jmerik, D.D. Solnyshkov, V.A. Vekshin, P. S. Kop'ev, A. Vasson, J. Leymarie, A. Kavokin, H. Amano, K. Shimono, A. Kasic, and B. Monemar, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 117407 (2004).
- [3] D. Klimm, S. Ganschow, D. Schulz, and R. Fornari, *J. Cryst. Growth* **310**, 3009 (2008).
- [4] Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmscher, D. Schulz, D. Klimm, M. Albrecht, M. Pietsch, S. Ganschow, A. Kwasniewski, and R. Fornari, *J. Cryst. Growth* **362**, 349(2013).
- [5] Z. Galazka, *Cryst. Res. Technol.* 45, 1229 (2010).
- [6] S. Lany and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 045501 (2007).
- [7] P. Ágoston Albe, R. Nieminen, and M. J. Puska, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 245501 (2009).
- [8] F. Fuchs and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **77**, 155107 (2008).
- [9] J. R. Sambles, A. P. Hibbins, and M. J. Jory, and H. van Azizbekyan, *J. Mod. Optics* **47**, 1227 (2000).

$\text{In}_2\text{O}_3$  darstellen. Diese Vakancen bilden sich während der Schmelzzüchtung unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen. Sie scheiden sich während des Abkühlprozesses des Kristalls unter vergleichsweise geringem Sauerstoffpartialdruck in Form von In-Partikeln aus und lassen einen entsprechenden Hohlraum zurück. Umgekehrt diffundiert Sauerstoff beim Tempern in oxidierender Atmosphäre in den Kristall und oxidiert dort die verbliebenen In Partikel, welche dann die verbliebenen Hohlräume wieder ausfüllen. Um diese Hypothese zu überprüfen schätzen wir die Konzentration der Sauerstoffvakancen ab die in diesen Partikeln kondensiert sind. Aus unseren TEM Daten ergeben sich Dichten im Bereich zwischen  $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3} < [V_{\text{O}}] < 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ . Ausgehend von theoretischen Betrachtungen zur Bildungsenthalpie von Sauerstoffvakancen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck erwarten wir eine Bildungsenthalpie von 2 eV und einen Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-5}$  atm, was unter den betrachteten Wachstumsbedingungen realistische Werte sind.

#### V. Schlussfolgerung

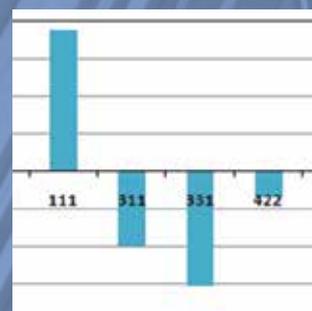
Durch die in den letzten Jahren am Leibniz-Institut für Kristallzüchtung durchgeführten Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Lichtextinktion an metallischen Nanopartikeln für die Färbung von oxidischen Halbleitern oder Isolatoren verantwortlich ist. Diese überraschenderweise häufig übersehene Ursache für die Verfärbung von Kristallen ist insbesondere bei Kristallen von Bedeutung, die fern der idealen Stöchiometrie wachsen. Bei Oxiden, bei denen Sauerstoff und Sauerstoffvakancen eine hohe Beweglichkeit auch bei moderaten Temperaturen besitzen, kann die Ein- und Ausdiffusion von Sauerstoff zur Bildung metallischer Nanopartikel führen



## Silicon & Germanium



## Multicrystalline Silicon



## Gallium Arsenide



# Classical Semiconductors

The department „Classical Semiconductors“, especially the groups “Multicrystalline Silicon” and single crystalline “Silicon & Germanium” have suffered under the crisis of the German and European solar industry in 2012. Two projects on mc-Si had been cancelled due to the collapse/withdrawal of the industrial partners involved, even though the project drafts had already been accepted by the funding agencies.

Still, we feel that we have a responsibility to advance research and development and to provide sophisticated technologies to keep Europe and Germany competitive in this fundamental area. We believe that the research on and the application of travelling magnetic fields (TMF) for the crystallization of mc-Si as a significant contribution to reach this objective. The IKZ concept of KRISTMAG® using combined heater magnet module is an excellent prerequisite for success. Here, the control of thermal and flow-optimized growth conditions allows to prepare silicon ingots with controlled grain structures and with reduced defect concentrations optimized for photovoltaics. Despite of the adverse conditions mentioned above, several small projects have been started with partners from German and Norwegian industry. Within the “SolarWinS”-project several mc-Si ingots have been directionally solidified in fused silica crucibles in dependence on varying growth parameters.

A similar development occurred for single crystalline PV silicon, so for part of the project FZSil in the frame of the collaborative research cluster “SolarValley”, which dealt with the development and production of polycrystalline CVD silicon rods for growth of PV FZ-silicon in Bitterfeld. Here, we found a good solution by pulling the rods from the crucible using cheaper waste material.

The research activities on enlargement of the FZ crystal diameter in cooperation with the Danish company Topsil successfully resulted in 200 mm crystals. IKZ filed a patent to avoid high frequency flashover by using an isolating separator disk, thus allowing the growth of large crystals under normal pressure by reducing thermo-elastic stress in the growing crystal.

A CZ puller has been designed for the growth of ultrapure germanium crystals in hydrogen atmosphere, which will be brought on line in 2013.

GaAs crystals with low dislocation density have been grown in the group GaAs by using the VGF method in KRISTMAG® TMFs. Also a design has been developed for growing several crystals simultaneously in the same recipient. In addition, research on the influence of ultrasonic on the defect generation is performed.

Die Abteilung „Klassische Halbleiter“ hatte im Berichtszeitraum vor allem bei den Themengruppen Multikristallines (mc) Silizium und einkristallines Silizium & Germanium unter den Folgen der aktuellen Krise der deutschen bzw. Europäischen Solarindustrie, die überwiegend wirtschaftspolitisch begründet ist, zu leiden. So mussten zwei mc-Si Projekte wegen Ausfall/Ausstieg von Industriepartnern aufgegeben werden, obwohl die Projektentwürfe bereits vom Zuwendungsgeber akzeptiert waren.

Dennoch sehen wir uns in der Verantwortung, Forschung und Entwicklung auf diesem essentiellen Gebiet weiter voranzutreiben, auch damit Europa und Deutschland mit hochentwickelten Technologien und Produkten weiter im Wettbewerb bestehen können. Hierzu sehen wir die Erforschung und die Anwendung magnetischer Wanderfelder (TMF's) bei der Kristallisation von mc-Siliziumblöcken als einen wesentlichen Beitrag an. Das am IKZ entwickelte Magnet-Heizer-Konzept KRISTMAG® bietet hierfür einzigartige Erfolgsaussichten zur Kontrolle der Schmelzenbewegung und der Wärmeeflüsse. Optimierte Wachstumsbedingungen erlauben die Herstellung von Siliziumblöcken für die Photovoltaik mit kontrollierter Gefügestruktur und reduzierten Defektkonzentrationen. Trotz der genannten widrigen äußeren Bedingungen konnten in letzter Zeit mehrere bilaterale Projekte mit deutschen und norwegischen Materialproduzenten begonnen werden. Im Rahmen des „SolarWinS“-Projekts wurden mehrere mc-Si Blöcke in Abhängigkeit von variierenden Wachstumsparametern in Kieselglastiegeln gerichtet erstarrt.

Beim einkristallinen PV-Silizium gab es ähnliche Entwicklungen. Beim „Solar Valley“-Verbundprojekt Projekt FZSil wurden Entwicklung und Produktion von CVD Polysilizium Stäben für eine spezielle PV-FZ Kristallzüchtung in Bitterfeld eingestellt. Als aussichtsreiche Alternative erwies sich das Ziehens von Vorratsstäben aus dem Tiegel unter Einsatz von billigerem Bruch-Material.

Erfolgreich war die gemeinsame Forschung mit der dänischen Firma Topsil zur Steigerung der FZ-Kristalldurchmesser, die zur Züchtung von 200 mm-Kristallen führte. Das IKZ hat ein Patent zur Vermeidung von HF-Überschlägen durch den Einsatz einer isolierenden Separator Scheibe angemeldet, das die Züchtung großer Kristalle auch bei Normaldruck gestattet und so die gefährlichen thermoelastischen Spannungen im wachsenden Kristall mindert.

Für die Züchtung von ultrareinen Germanium Kristallen im Projekt GERDA wurde eine CZ-Anlage für die Züchtung in Reinstwasserstoff konzipiert, die 2013 in Betrieb gehen wird. Der GaAs- Themengruppe gelang die Züchtung versetzungs- armer Kristalle nach dem VGF Verfahren im KRISTMAG® TMF. Es wurden Voraussetzungen geschaffen, mehrere Kristalle simultan in einem Rezipienten zu züchten. Auch die Untersuchung der Wirkung von Ultraschall auf die Defektgeneration ist vorgesehen.

# Silicon & Germanium

**Head:** Dr. Helge Riemann

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

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

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

**Equipment Maintenance & Development:** R.-P. Lange, M. Ziem

**External Funding:** BMBF, industry

**Cooperations:** Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Berlin; Fraunhofer Center for Silicon Photovoltaics, Halle; Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen; Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia; Ioffe Physicotechnical Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia; Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie (HZB), Berlin; Max-Planck-Institut für Physik, Munich; Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig; PV Crystalox Solar Silicon GmbH, Bitterfeld-Wolfen; REC Solar Grade Silicon LLC, Moses Lake/WA, USA; Siltronic AG, Burghausen; Simon Fraser University, Burnaby, Canada; Topsil Semiconductors AS, Friedrikssund, Denmark

## Overview

The group Silicon & Germanium is focused on the growth of silicon crystals on industrial dimension Floating Zone (FZ) equipment, as well as germanium and silicon-germanium crystals by the Czochralski (CZ) method. This also includes the growth of crystals according to customer's specifications. Due to its unique expertise, the institute is partner for industry as well as academia.

In 2012, the demand for service on the growth of small crystals for material characterization has increased. This is also the topic of a cooperation with US company REC Solar Grade Silicon LCC, Moses Lake, USA, which has been prolonged until 2013. In this cooperation, single crystals are grown directly from silicon granules and are characterized subsequently. Furthermore, small FZ crystals were grown from cores of polycrystals on demand of the German company Schmid Polysilicon Production, Spreetal, with the purpose to enable impurity analysis. The crucible-free growth methods allow simple characterization of the material without adding impurities from the growth process.

The bilateral cooperation project with the Danish company TOPSIL, which has started in 2008, has been concluded with the very successful dissertation "Growth Conditions for Large Diameter FZ Si Single Crystals" by Robert Menzel in October 2012. The scientific cooperation is intended to continue beyond 2013.

The project FZSil is part of the Cluster of Excellence "Solar Valley Mitteldeutschland", which has been established in June 2009, and focuses on reduction of production costs for the FZ process. In this way, high quality FZ silicon could become an alternative to CZ material for application in photovoltaics. In 2012, main emphasis was on enhancing the quality of the polycrystalline rods for CVD deposition, which has been performed in close cooperation with the German company PV Crystalox Solar Silicon (PVCSS). The second focus was on shaping the rods prior to the melt process by inductive melting to a cone.

Numerical modeling is an important tool to understand energy and mass transport during the growth process. Stationary models for inductive heating, the shape of the free surface and temperature field calculations were extended

## Übersicht

Die Themengruppe Silizium & Germanium züchtet schwerpunktmäßig sowohl kundenspezifische Silizium Kristalle mit industriellen Floating Zone (FZ) Anlagen als auch Germanium und Silizium-Germanium Kristalle mit der Czochralski (CZ) Methode. Aufgrund der einzigartigen Expertise auf diesem Gebiet ist das Institut Ansprechpartner für Partner aus Forschung und Industrie.

In der Gruppe wurden 2012 vermehrt Serviceleistungen zum Wachstum von kleineren Kristallen zur Materialcharakterisierung angefordert. Zum Einen besteht ein Kooperationsvertrag mit der Firma REC SOLAR GRADE SILICON LLC in Moses Lake/USA bis Mitte 2013 weiter, bei dem einkristalline Proben direkt aus Granulat nach dem Eigentiegelverfahren gezogen und anschließend analysiert werden. Des Weiteren wurden aus Bohrkernen von Polystäben kleinere FZ Kristalle im Auftrag der Firma Schmid Polysilicon Production in Spreetal/Deutschland gezogen und deren Verunreinigungen analysiert. Die tiegelfreien Methoden ermöglichen dabei auf einfache Art und Weise eine Charakterisierung des Rohmaterials ohne weitere prozessbedingte Verunreinigungen.

Die mehrjährige gute Zusammenarbeit mit der dänischen Firma TOPSIL im Rahmen eines bilateralen Projektes wurde mit dem sehr erfolgreichen Abschluss der Dissertation von Robert Menzel „Growth Conditions for Large Diameter FZ Si Single Crystals“ im Oktober 2012 abgeschlossen. Ein neues Projekt für das Jahr 2013 und darüber hinaus befindet sich in Vorbereitung.

Im Teilprojekt FZSil des Spitzenclusters „Solar Valley Mitteldeutschland“ sollen die Kosten für die Rohstab- und Kristallherstellung für FZ Silizium gesenkt werden, um das Material konkurrenzfähig zum CZ Silizium für einkristalline Solarzellen zu machen. Bei den Arbeiten des seit Juni 2009 laufenden Projektes wurde sich in 2012 auf die Verbesserung des Seelenmaterials für die CVD-Abscheidung zusammen mit der Firma PV Crystalox Solar Silicon (PVCSS) sowie auf die Formgebung des Vorratsmaterials durch induktives Abschmelzen eines Kegels konzentriert.

Ein wichtiges Werkzeug zum Verständnis des Energie- und Stofftransportes während der Kristallzüchtung ist die



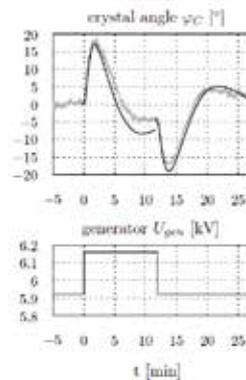
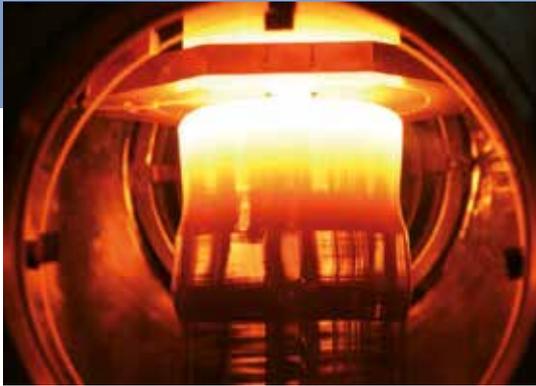


Fig. 1: Crystal grown with a step in power, compared to measured (grey) and calculated (black) crystal angle, over 10 min.

Abb. 1: Bild des Kristalls nach einem Leistungssprung und der Vergleich des gemessenen Kristallwinkels (grau) mit dem berechneten Kristallwinkel (schwarz) über die Länge von jeweils 10 min.

by Comsol Multiphysics module, integrating melt and gas flow [1]. The influence of an axial magnetic field on the melt flow has been used as benchmark. The determination of the inductor's current distribution (frequency 3 MHz) is in the focus of the process optimization and is demanded by internal and external partners.

The research on germanium crystal growth for high-purity detectors (impurity concentration of few  $10^{10}$  per  $\text{cm}^3$ ) with defined defect density has been revived after installing a new Cz puller optimized for growth in hydrogen atmosphere. First results may be expected mid 2013. The expertise gained by thermomechanical stress calculations related to the FZ process will be used for optimizing the growth parameters.

In the PhD work of Nico Werner on analysis and control of the crucible-free floating zone (FZ) crystal growth of silicon, a model based automatization concept is developed. Here, the challenge is to describe the process dynamics by a mathematical model, which has to be validated by experiment (see Fig. 1). This work has been supported by the diploma thesis of Andreas Lange on application of model predictive multi-parameter control on the floating zone crystal growth, supervised by Nico Werner and R. King (TU Berlin), in which the nonlinear dynamics of the crystal angle was analyzed and modeled. The results of the final automatization concept, based on predictive control, were filed as patent in August 2012 [2].

Lateral-Photovoltage-Scanning (LPS) is an important tool for crystal growth development, as it can be used to visualize striation patterns of the grown crystals. This method is offered as service and is highly demanded in the frame of ongoing projects as well as from external partners for the characterization of single and polycrystalline silicon samples.

The CZ growth of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  crystals has been mainly determined by the ESA project SEMITHERM - "Investigations of thermophysical properties of liquid semiconductors in the melt and the undercooled state under microgravity conditions".  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  poly crystals, highly doped with boron (concentration up to  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) were successfully grown with  $x=0.25$  and  $x=0.5$ . The sphere prepared from these crystals will be used for zero gravity melting experiments in levitation on the ISS space station.

numerische Modellierung. Angefangen von der induktiven Heizung, über die Form der freien Oberfläche bis hin zur Berechnung des Temperaturfeldes wurden die stationären Modelle mit Comsol Multiphysics erweitert und die Berechnung der Schmelzen- und Gasströmung integriert [1]. Als Benchmark wurde der Einfluss eines axialen Magnetfeldes auf die Schmelzenströmung untersucht. Allein die Berechnung der Stromverteilung (Frequenz 3MHz) eines Induktors steht dabei im Interesse für die Prozessoptimierung und wird intern wie extern angefragt.

Die Arbeiten auf dem Gebiet der Kristallzüchtung von hoch-reinen Detektor-Kristallen aus Germanium (Verunreinigungen von wenigen  $10^{10}$  Atome pro  $\text{cm}^3$ ) mit einer definierten Versetzungsdichte wurden durch den Kauf einer neuen Cz-Anlage, die für die Züchtung in Wasserstoff-Atmosphäre optimiert ist, wieder aufgenommen. Die ersten Ergebnisse werden nach der Inbetriebnahme Mitte 2013 erwartet. Die Erfahrungen aus der Berechnung der thermomechanischen Spannungen beim FZ-Prozess sollen genutzt werden, um die Wachstumsbedingungen zu optimieren.

Im Rahmen der Promotion „Analyse und Regelung der tiegfleien Floating Zone (FZ) Kristallzüchtung von Silizium“ von Nico Werner wird ein modellbasiertes Automatisierungskonzept erarbeitet. Dabei besteht die Herausforderung darin, die Prozessdynamik durch ein mathematisches Modell zu beschreiben und die Ergebnisse mit dem Experiment zu validieren (Abb. 1). Die Arbeiten wurden durch die Betreuung der Diplomarbeit „Anwendung einer nichtlinearen modellprädiktiven Mehrgrößenregelung auf die Floating Zone (FZ) Kristallzüchtung“ von Andreas Lange zusammen mit R. King von der TU Berlin unterstützt, in der die nichtlineare Dynamik des Kristallwinkels analysiert und modelliert wurde [2]. Die Ergebnisse des erarbeiteten Automatisierungskonzepts basieren auf einer prädiktiven Regelungsmethode und wurden im August 2012 zum Patent angemeldet [2].

Ein weiteres wichtiges Werkzeug für die Entwicklung in der Kristallzüchtung ist das bildgebende Verfahren zum Abbilden der Striation-Muster, die Lateral-Photovoltage-Scanning (LPS) Methode. An dieser Serviceleistung besteht sowohl innerhalb der laufenden Projekte als auch von externer Seite reges Interesse für die Diagnostik von einkristallinen und polykristallinen Silizium-Proben.

Bei der CZ Züchtung von  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  Mischkristallen lag der Fokus weiterhin auf den ESA-Projekt SEMITHERM

Finally, we would like to thank Dr. Anke Lüdge for her long term influence on the silicon research at IKZ. During her time at the institute, she has supported many successful projects and cooperations.

### Results

In the frame of our subproject in the BMBF cluster of excellence "Solar Valley Mitteldeutschland", we were able to grow FZ crystals reproducible from crack-free poly silicon rods ( $\varnothing$  130-150mm) with CZ core, supplied by the company PV Crystallox Solar Silicon PVCSS. This was a great step forward compared to the last reporting period, where growth experiments using standard rods led to dislocations in the crystals, induced by twin boundaries already from the thin neck. First experiments using rods with CZ core still resulted in the reproducible formation of dislocations from dislocation free growth in the beginning. This indicated a too small "thinning effect" with respect to the impurities in the raw material and led to the conclusion that either the quality of the core or the parameters of the deposition process had to be further improved. One possible reason for this behaviour could be the contamination of the melt zone with nitrogen. When melting the rod in the first stage of the growth process, the melt volume consists mainly of core material. This part on the melt volume diminishes with increasing crystal diameter. Thus, the melt is supersaturated with nitrogen from the rod material and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -inclusions are precipitating. It could be shown that the  $\text{N}_2$ -concentration increased up to  $4.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  in the regions near the surface, a value that extends the solubility for nitrogen in silicon ( $4.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) by one order of magnitude. Analysis performed by Kevin Lauer, CIS Erfurt, revealed massive silicon nitride precipitates.

To enlarge the seed ( $\varnothing$  5 mm) to the desired diameter ( $\varnothing$  150 mm), the tip of the polycrystalline rod is shaped to a cone. To circumvent the chemical-mechanical processing of the rod, we investigated the shaping by direct transfer technology. Here, the shaping of the cone will be performed by inductive melting, sustaining the highest possible purity of the rods as directly after deposition. This requires the development of a suitable inductor as well as a rod holder to perform first experiments on the shaping, using conically formed samples of PVCSS polycrystalline rods to demonstrate the principal feasibility of this method. A prerequisite is the adjustment of the inductor's hole diameter as well as the possibility to shift inductor and spindle during the melting process. This concept as well as other project developments has been presented on the international solar workshop CSSC-6 in Aix-Les-Bains in October 2012.

The strongly inhomogeneous temperature gradient in the growing FZ crystal leads to comparably high thermo-mechanical stress, by which dislocations are multiplied by glide processes and lead to polycrystalline material at diameters larger than 40 mm. This means, the only way to achieve large crystals is by dislocation free growth, resulting in elastic thermal stress, which will vanish after almost iso-

("Investigations of thermophysical properties of liquid semiconductors in the melt and the undercooled state under microgravity conditions") konzentriert. Mit Bor hochdotierte  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  Polykristalle (Bor Konzentration bis zu  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) wurden erfolgreich gezüchtet. Die Zusammensetzung betrug dabei  $x = 0,25$  und  $x = 0,5$ . Die aus den Kristallen gewonnene Proben (Kugel) werden für die Schmelzexperimente in einem Levitator auf der ISS-Station unter Schwerelosigkeit eingesetzt.

An dieser Stelle möchten wir Frau Dr. Anke Lüdge für ihre jahrzehntelange Mitgestaltung des Themas Silizium am IKZ danken, bei der sie auf viele erfolgreiche Projekte und Kooperationen zurückblicken kann.

### Ergebnisse

Aus riss-freien Polysiliziumstäben mit CZ-Seele, die im Rahmen des Projektes im „Solarvalley Mitteldeutschland“ von der Firma PV Crystallox Solar Silicon PVCSS hergestellt wurden, konnten verfahrenstechnisch sicher FZ Kristalle prozessiert werden. Im Gegensatz zu den Versuchen im letzten Berichtszeitraum, bei denen ein versetzungsfreies Wachstum von FZ-Einkristallen wegen schon im Dünnhals auftretenden Zwillingskorngrenzen ausgeschlossen war, kam es bei Vorratsstäben mit CZ-Seelen erst im Laufe des FZ-Prozesses reproduzierbar zur Versetzungsbildung des zunächst versetzungsfreien Kristalls. Der „Verdünnungseffekt“ bezüglich der Verunreinigungen war also nicht ausreichend. Das bedeutet, dass die Reinheit der Seele und der Beginn des Abscheideprozesses weiter verbessert werden müssen. Als wahrscheinliche Ursache ist eine Kontamination der Schmelzzone mit Stickstoff anzusehen. Zu Beginn des Züchtungsprozesses, beim Abschmelzen des Vorratsstabes, in dessen Zentrum sich die Seele befindet, besteht das Schmelzvolumen hauptsächlich aus Seelenmaterial, dessen relativer Anteil am gesamten Schmelzvolumen mit zunehmendem Durchmesser des abzuschmelzenden Vorratsstabes ständig abnimmt. So ist zunächst die Schmelze mit Stickstoff aus dem Seelen-Material übersättigt und es bilden sich Ausscheidungen von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Partikeln. Analysen zeigen, dass die  $\text{N}_2$ -Konzentration in den oberflächennahen Bereichen der analysierten Proben bis zu  $4,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  und damit weit über der Löslichkeitsgrenze für Stickstoff ( $4,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) im Silizium liegt. Dementsprechend wurden massiv Siliziumnitrid- Ausscheidungen gefunden (Analytik von Kevin Lauer, CIS-Erfurt).

Damit der Durchmesser des Keimes ( $\varnothing$  5 mm) bis zum gewünschten Kristalldurchmesser ( $\varnothing \approx 150 \text{ mm}$ ) stetig vergrößert werden kann, wird der Anfang des polykristallinen Rohstabes zu einem Kegel geformt. Zur Einsparung der chemisch-mechanischen Bearbeitung wurde die Formgebung durch induktives Abschmelzen untersucht. Das bisher übliche Schleifen eines Konus und das daraufhin notwendige Ätzen der Stäbe kann so ersetzt werden, wobei die primäre (bestmögliche) Reinheit, wie sie unmittelbar nach der Abscheidung vorliegt, erhalten bleibt. Ein geeigneter Induktor sowie eine spezielle Stabhalterung wurden entwickelt, um erste Formgebungsversuche an Endstücken

thermal cooling of the crystal. However, in principle larger diameters result in higher thermoelastic stress, which can result at higher temperature and the formation of dislocations or below the ductility threshold at ca. 700°C in bursting of the crystal. The heating power during the growth process has to be well distributed by the inductor, minimizing the stress. This may be indicated by the shape of the phase boundary, which shows minimal bending in this case. Up to 150 mm crystal diameter, these problems can be handled, but diameters larger than 200 mm still are not achieved, even though there is a high demand from industry. Currently, we are investigating various methods to overcome these problems supported by numerical modeling.

A conventional after heater encloses, the hot part of the crystal by a metal tube, reflecting the dominating heat radiation. It came out as a surprise that while the deflection of the phase boundary is stronger, the stress is still reduced. Fig. 2 shows the result of a numerical simulation: the deflection increases from 27 mm to 30 mm, whereas the stress maxima decrease from 72 MPa to 64 MPa. For comparison it should be mentioned, that both values increase with the pulling rate. As simulations indicated it could be shown in experiment that placement of a narrow after heater (1-2 cm height) at the height of the three-phase line reduces both deflection and stress. To avoid distortion of the HF magnetic field, a strongly backscattering ring of a "white" dielectric was chosen as after heater.

At temperatures below 800-1000°C during the crystal growth, silicon becomes brittle and the crystal combusts due to stress. Reflectors provide no feasible solution for this problem, because the compensation is too small in this temperature regime. To avoid the bursting of the crystals effectively, we investigated the application of an active after heating by use of halogen lamps (Fig. 3).

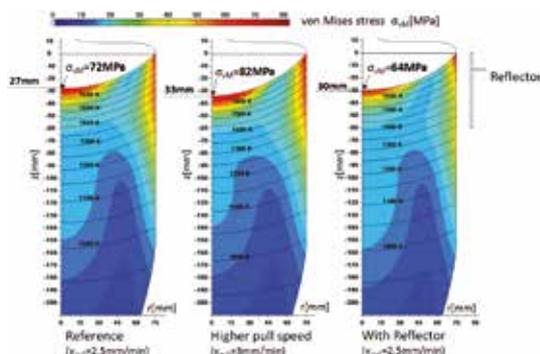


Fig. 2: Isotherms ( $\Delta T=50K$ ) and von Mises stress in the growing crystal (6 inch IKZ process) [4]: a) reference (no reflector,  $\Delta T_{pull} = 2.5$  mm/min, crystal length =150 mm); b) pull rate increased to  $\Delta T_{pull} = 3$  mm/min; c) an additional reflector with a length of 60 mm is applied

Abb. 2: Isothermen ( $\Delta T=50K$ ) und von Mises Spannungen im wachsenden Kristall (6 Zoll IKZ-Prozess)[4]: a) Referenz (ohne Reflektor,  $v_{pull} = 2,5$  mm/min, Kristalllänge = 150 mm); b) Ziehrate erhöht auf  $v_{pull} = 3$  mm/min; c) mit zusätzlichem Reflektor (Länge = 60 mm)

von abgeschiedenen PVCSS-Polystäben durchzuführen und die prinzipielle Machbarkeit des Verfahrens zu demonstrieren. Voraussetzung dabei sind ein angepasster Lochdurchmesser des Induktors und die Möglichkeit, sowohl den Induktor als auch die Spindel während des Abschmelzens zu verschieben. Das Konzept sowie die Ergebnisse der innerhalb des FZSil-Projektes durchgeführten Arbeiten wurden auf dem internationalen Solar-Workshop CSSC-6 in Aix-Les-Bains im Oktober 2012 vorgestellt.

Bedingt durch die großen, inhomogenen Temperaturgradienten treten im wachsenden FZ Kristall vergleichsweise große thermomechanische Spannungen auf, die beim Vorhandensein von Versetzungen durch Gleitprozesse zu deren Multiplikation führen und schon ab Durchmessern über ca. 40mm den Umschlag in die polykristalline Struktur bewirken. Einkristalle mit größeren Kristalldurchmessern können daher nur versetzungsfrei wachsen, so dass die thermischen Spannungen reversibel bleiben und im isothermen Zustand nach dem Abkühlen des Kristalls vollständig verschwinden. Mit größer werdenden Kristalldurchmessern steigen jedoch prinzipiell diese thermoelastischen Spannungen stark an, was bei Überschreitung mechanischer Festigkeitsgrenzen entweder bei höheren Temperaturen über Versetzungsbildung zur Polykristallinität oder unterhalb der Duktilitätsgrenze von ca. 700°C zum Bersten des Kristalls führt. FZ-Induktoren müssen daher die Heizleistung so verteilen, dass diese Spannungen minimiert werden, was näherungsweise auf eine minimale Durchbiegung der Kristallisationsphasengrenze bezogen wird. Diese Probleme werden heute bis zu Kristalldurchmessern von ca. 150 mm gut beherrscht, während 200 mm Kristalle die Grenze des Machbaren darstellen, obwohl dringendes Interesse an größeren FZ-Wafern besteht. Die Themengruppe verfolgt verschiedene Ansätze, diese Problematik unter Zuhilfenahme von numerischen Modellen zu überwinden.

Übliche Nachheizer bestehen aus einem gut reflektierenden metallischen Rohr, das den heißen Bereich des Kristalls umschließt und die hier dominierende Wärmeabstrahlung rückreflektiert. Zwar wird hierdurch überraschenderweise die Kristallisationsphasengrenze stärker durchgebogen, die Spannungen sind jedoch geringer. Abb. 2 zeigt als Ergebnis einer numerischen Simulation eine von 27mm auf 30mm erhöhte Durchbiegung bei von 72 MPa auf 64 MPa gesenkten Spannungsmaxima. (Zum Vergleich steigen bei erhöhter Ziehgeschwindigkeit beide Größen an). Simulationen und Experimente zeigten, dass ein schmaler Nachheizer von ca. 1-2 cm Höhe auf Höhe der Dreiphasenlinie sowohl Durchbiegung als auch Spannungen vermindert. Da ein metallischer Nachheizer schon das HF-Magnetfeld verzerren würde, wurde in diesem Fall ein stark rückstreuender Ring aus einem „weißen“ Dielektrikum gewählt.

Sinken die Temperaturen unter 800-1000 °C, wird Silizium spröde und Spannungen können zum Bersten des Kristalls führen. Andererseits wirken Reflektoren wegen der geringen Wärmestrahlung kaum noch temperatur-

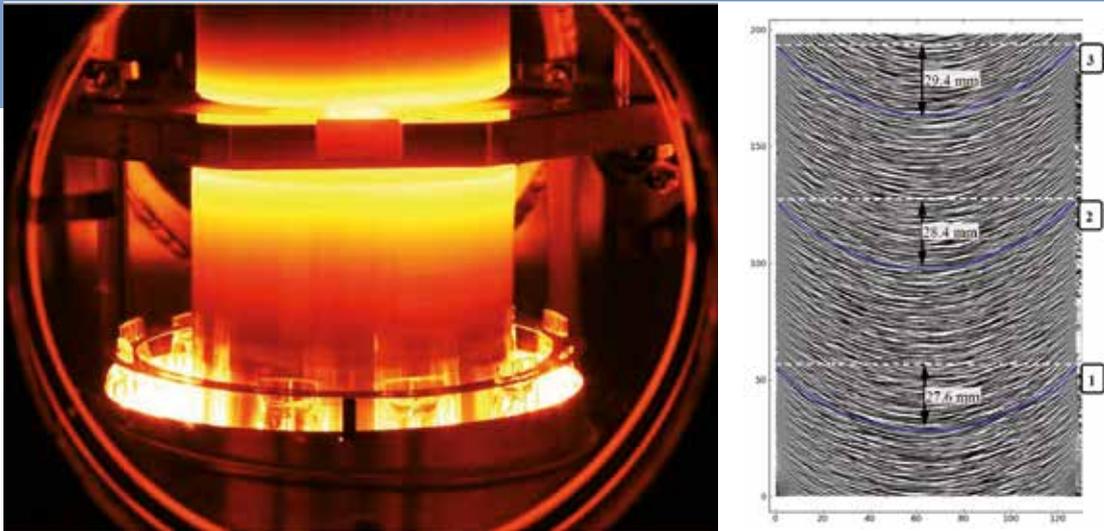


Fig. 3: FZ experiment with an additional radiation heater (5 inch process) and corresponding LPS measurements with phase deflection for different radiation powers 1) 0 kW 2) 2.6 kW 3) 3.2 kW [4]

Abb. 3: FZ Experimentem it zusätzlichem Strahlungsheizter (5 Zoll Prozess) und entsprechende LPS-Messungen mit Phasendeflektion für verschiedene Strahlungsstärken, Markierungen bei (1) 0 kW, (2) 2,6 kW, (3)3,2 kW [4]

Since the convective heat transfer from the silicon crystal to the ambient inert gas atmosphere at high temperatures is small compared to radiation losses, this effect is often neglected in numerical simulations. Its dependence on the temperature gradient is linear, compared to that of radiation loss increasing with  $T^4$ . On the other hand, this means that it becomes more important at lower temperatures. This may be one reason why a satisfying description of the turbulent-convective heat transfer at hot surfaces by numerical simulation has not been achieved yet. However, experiments show clearly, that a gas pressure higher than 3 bar often results in bursting of crystals with diameters larger than 150 mm. Overpressure is conventionally used to avoid electrical arcs at the inductor slit. To achieve a deeper understanding of the mechanism responsible for this effect, the temperature of inductively heated silicon rods was measured in vacuum and compared to measurements at different values of the gas pressure. From the results shown in Fig. 4 we see a cooling effect at higher pressures and are able to derive coefficients of heat transfer.

The electric breakdown voltage of the inert gas increases with pressure, but also with decreasing temperature. This led to the idea to prevent the flow of the hot inert

ausgleichend. Um das Bersten der Kristalle zu vermeiden, wurde eine aktive Nachheizung mit der Strahlung von Halogenlampen untersucht (Abb. 3).

Der konvektive Wärmeübergang vom Si-Kristall an die Schutzgasumgebung ist im Bereich hoher Temperaturen klein im Vergleich zu den Strahlungsverlusten und wird bei Modellrechnungen meist vernachlässigt, da erstere linear mit der Temperaturdifferenz und letztere proportional zu  $T^4$  steigen. Umgekehrt spielt die Gasumgebung aber mit sinkender Temperatur eine immer größere Rolle. Die numerischen Simulation des turbulent- konvektiven Wärmeübergangs an heißen Oberflächen liefern bis heute keine zufriedenstellenden Ergebnisse, jedoch ist es ein unbestreitbarer experimenteller Fakt, dass z.B. bei Erhöhung des Gasdruckes von Normaldruck auf mehr als 3 bar Überdruck Kristalle mit Durchmessern über 150 mm häufig bersten. Überdruck wird eingesetzt, um elektrische Durchschläge am Induktorspalt zu verhindern. Um diese Erscheinung besser zu verstehen wurden vergleichende Temperaturmessungen im Vakuum und bei verschiedenen Gasdrücken an induktiv aufgeheizten Siliziumstäben durchgeführt (Abb. 4), die die höhere Kühlung bei Druckanstieg beweisen und die Ableitung von Wärmeübergangszahlen gestatten.

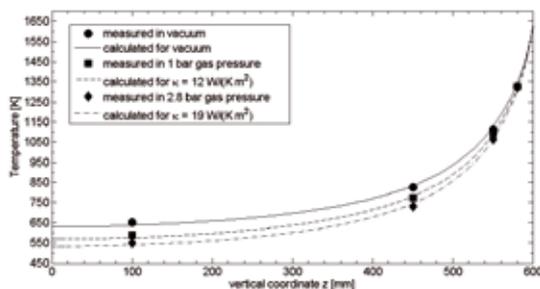
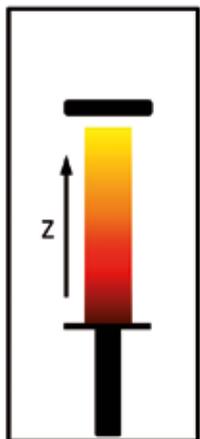


Fig. 4: Surface temperature measured at different positions of a 6 inch supply rod. The rod will be heated until first melting lines become visible. Measurements are compared to numerical simulation and according heat transfer coefficients have been determined.

Abb. 4: Messung der Oberflächentemperatur an einem 6 Zoll großen Vorratsstab an verschiedenen Positionen. Der Stab wird von oben geheizt, bis erste Schmelzlinien sichtbar sind. Die Messwerte werden mit der numerischen Berechnung verglichen und der Wärmeübergangskoeffizient  $\kappa$  bestimmt.

gas to the inductor slit not by increasing the pressure, but with a cutting disk made of quartz glass. This construction proved very useful in experiment as has been filed as patent in 2012 [5]. As a result, we were able to enlarge the crystal diameter from 70 to 125 mm in pure argon at 0.2 bar overpressure.

#### References

- [1] M. Wünscher, R. Menzel, H. Riemann, A. Lüdge, J. Crystal Growth, accepted.
- [2] Andreas Lange. Anwendung einer nichtlinearen modellprädiktiven Mehrgrößenregelung auf die Floating Zone (FZ) Kristallzüchtung, 2012. Master's thesis. Technical University Berlin. Supervised by R. King and N. Werner.
- [3] N. Werner, M. Wünscher; Modellprädiktive Regelung des Zonenschmelz-Verfahrens, patent filed DE 10 2012 108 009.7.
- [4] Robert Menzel. Growth Conditions for Large Diameter FZ Si Single Crystals, PhD thesis, TU Berlin, 2012.
- [5] M. Wünscher, H. Riemann; Vorrichtung für das tiegelfreie Zonenziehen von Kristallstäben, patent filed DE 10 2012 022 965.8

Die *elektrische Durchschlagspannung* des Schutzgases steigt nicht nur durch Druckerhöhung sondern auch bei Temperaturabsenkung. Daraus entstand die Idee, alternativ den Überdruck den Zutritt des heißen Schutzgases vom Kristall zum Induktorspalt durch eine dünne Trennscheibe aus Quarzglas zu unterbinden. Dieser Aufbau hat sich im Experiment als sehr wirksam erwiesen und wurde 2012 zum Patent angemeldet [5]. Mit diesem Aufbau gelang es, den Kristalldurchmesser von etwa 70 mm auf 125 mm in reinem Argon (0,2 bar Überdruck) zu vergrößern.

# Multi-crystalline Silicon

**Head:** Dr. Frank M. Kießling

**Team:** Dr. Linke

**Physical Characterization:** Dr. K. Imscher, M. Naumann, M. Pietsch

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

**External Funding:** BMU supported in the project SolarWinS

**Cooperations:** Auteam Industrie-Elektronik GmbH, Fredersdorf; Elkem AS, Kristiansand (Norway); Material Research Institute Freiburg, Freiburg i.B.; Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, Freiburg i.B.; Fraunhofer Center for Silicon Photovoltaics, Halle (Saale); IHP/BTU Joint Lab, Cottbus; Roth & Rau AG, Hohenstein-Ernstthal; Schott Solar Wafer GmbH, Jena; SolarWorld Innovations GmbH, Freiburg; Wacker Chemie AG, Burghausen; W. Haldenwanger Technische Keramik GmbH & Co. KG, Waldkraiburg

## Overview

Even though the European solar photovoltaic industry (PV) is struggling due the harsh market conditions in 2011 and 2012 and 2 BMU projects, large in volume, were cancelled by the industry partners, the group multi-crystalline silicon (mc-Si) has continued research tasks and started a couple of new R&D activities. Independent of this difficult situation in Europe silicon-based solar cell production dominates the PV market and its share on the energy consumption increases continuously year by year. In order to be competitive the cell efficiency has to be increased at low costs. In co-operation with partners of the project "SolarWinS" – a solar research cluster for the identification of the maximally attainable conversion efficiency level in multi-crystalline silicon – solar cells have been produced out of ingots solidified at IKZ and their efficiency has been correlated with numerous defects related to differences in growth conditions and cell procedures. In this project the mc-Si group at IKZ is focused on the directional solidification in a Gen1-sized furnace (about 15 kg). Yield and quality of multi-crystalline silicon ingots can be increased during the vertical gradient freeze technique based crystallisation process by controlling melt and gas flow pattern, temperature stability and shape of the melt-solid interface, adjusting the growth velocity and reducing the sources of impurities. The main focus has been on solidification conditions of mc-Si under the influence of different parameters. In particular the influence of non-steady magnetic fields on the growth conditions is under investigation. In order to control the characteristics of the melt-solid interface via the melt flow, travelling magnetic field (TMF) induced Lorentz forces were varied in magnitude and direction. The slope of the Lorentz force density vector increases with a decreasing frequency and reaches maximum by phase shift close to  $-90$  degrees. The magnitude of the Lorentz force density can be tuned by all three magnetic parameters: frequency ( $F_L \sim f^{0.5}$ ), phase shift and AC magnitude ( $F_L \sim I_0^2$ ). The use of magnetic fields, different in strength and directions, result in controlled melt convection in order to influence the stirring of the melt and the stability, shape and curvature of the solid-liquid growth interface.

Beside this fundamental contactless Lorentz force intervention into the melt motion, the control of the gas atmosphere and their species content plays another important role.

## Übersicht

Die Gruppe multikristallines Silizium (mc-Si) hat in 2012 ihre Forschungsaufgaben fortgesetzt und eine Reihe neuer R&D-Aktivitäten begonnen, obwohl die Europäische Photovoltaik (PV) Industrie infolge der rauen Marktbedingungen in 2011 und 2012 ums Überleben kämpft und zwei große BMU-Projekt durch die beteiligten Industriepartner abgesagt wurden. Unabhängig von dieser schwierigen Situation in Europa wird der PV-Markt von der siliziumbasierten Solarzellenproduktion dominiert und Jahr um Jahr steigt sein Anteil am Energieverbrauch kontinuierlich. Um wettbewerbsfähig zu sein, muss die Zelleffizienz bei geringen Kosten erhöht werden. In Kooperation mit Partnern des Projekts „SolarWinS“ (Solar-Forschungscluster zur Ermittlung des maximal erreichbaren Wirkungsgrads in multikristallinem Silizium), wurden Solarzellen aus am IKZ kristallisierten Blöcken gefertigt. Deren Effizienz wurde mit zahlreichen Kristalldefekten korreliert, welche durch variierende Erstarrungsbedingungen und Zellfertigungen verursacht wurden. Die mc-Si-Gruppe am IKZ fokussierte sich in diesem Projekt auf die gerichtete Erstarrung in einem Gen1-bemaßten Ofen (15 kg). Ausbeute und Qualität der gezüchteten Si-Block können bei dem auf dem Vertical Gradient Freeze (VGF) – Verfahren beruhenden Wachstumsprozess durch Kontrolle der Schmelzen- und Gasströmungen, der Temperaturstabilität und Form der fest-flüssigen Phasengrenze, der Anpassung der Wachstumsgeschwindigkeit und der Verringerung der Verunreinigungsquellen beeinflusst werden. Das Hauptaugenmerk lag auf den Erstarrungsbedingungen des multikristallinen Siliziums unter dem Einfluss verschiedener Parameter.

Insbesondere die Wirkung nichtstationärer Magnetfelder auf die Wachstumsbedingungen ist Gegenstand von Untersuchungen. Um die Eigenschaften der fest-flüssigen Phasengrenze zu kontrollieren, wurden durch magnetische Wanderfelder induzierte Lorentzkräfte in Stärke und Richtung variiert. Der Anstieg des Lorentzkraftdichtevektors erhöht sich mit kleiner werdender Frequenz des eingesetzten Wechselstromes und erreicht sein Maximum bei einer Phasenverschiebung von  $-90^\circ$ . Die Lorentzkraftdichte kann über die Frequenz ( $F_L \sim f^{0.5}$ ), die Phasenverschiebung und den Wechselstrom ( $F_L \sim I_0^2$ ) eingestellt werden. Die in Stärke und Richtung unterschiedliche Verwendung magnetischer Felder dient der Kontrolle der Konvektion in

A bachelor thesis has been started in order to study the influence of gas streams and working gas pressure on the incorporation of carbon and oxygen into the solidified mc-Si ingot.

The focus of the research activities is on the process development in respect to an improved crystal quality during directionally solidification of mc-Si. Unfortunately, urgently needed numerical simulations for temperature fields, Lorentz force distributions and flow patterns were drastically shorted due to a lack of available qualified staff.

## Results

The German research network "SolarWinS" tries to answer the question of the fundamental potential limitation of directionally solidified mc-Si material. Lattice defects, such as metal impurities, dislocations bundles, grain boundaries, inclusions and precipitates are responsible for lifetime limiting recombination processes. Challenges already start with a proper choice of the growth facilities, where impurities are one issue to consider. It is very important to understand the complexity of all impurity sources and their impact on the material quality. Investigation in the project "SolarWinS" are focused on fundamental interactions between silicon and its surroundings during crystallization, such as crucible purity, coating and working gas.

Since the crucibles themselves are a source of impurities we investigated the influence of different standard and high-purity crucibles on the ingot properties keeping the coating purity high and unchanged. The influence of the crucible quality on the diffusion edge zone width characterized by low minority carrier lifetimes of the mc-Si ingots in relation to post-solidification conditions has been analyzed. Comparing standard and high-purity crucibles the impurity content of fused silica crucibles was less contaminated by about one order of magnitude. Using these high-purity crucibles and applying similar solidification and post-solidification conditions the edge zone width decreased up to 50 % indicating an impurity-controlled rather than a temperature-controlled diffusion process. Figures 1 and 2 present  $\mu$ -PCD side views of the ingots grown in a standard and a high-purity crucible. The varying ingot sizes reflect the difference in the crucible wall thicknesses which lead to a larger base area of the high-purity ingots. In general, the low carrier lifetime edge regions at the bottom and at the right and left side are significantly narrower in the high-purity crucible. These differences are attributed to the lower interstitial iron concentration in the high-purity ingot which is a result of the interaction between crucible, silicon nitride coating and silicon: While the standard industrial crucible acts as an infinite Fe source, iron atoms can diffuse from the coating into the high-purity crucible due to the favorable concentration gradients. Therefore, the silicon nitride coating applied to the high-purity crucible acts as a depletable source for Fe [1, 2]. The low minority carrier lifetime measured in the edge zone strongly correlates with the metal content in crucible and coating.

One could assume that also a different cooling rate after the complete solidification could have an influence on

der Schmelze, um die Schmelzendurchmischung sowie die Stabilität, Form und Krümmung der fest-flüssigen Phasengrenze zu beeinflussen.

Neben dieser kontaktlosen Einflussnahme auf die Schmelzenbewegung mittels der Lorentzkräfte spielt die Kontrolle der Gasatmosphäre und ihrer Bestandteile eine wichtige Rolle. Deshalb ist das Studium des Einflusses des Prozessgasstromes und des Arbeitsdruckes im Rezipienten auf den Einbau von Kohlenstoff und Sauerstoff im gewachsenen Kristall Inhalt einer Bachelor-Arbeit.

Im Fokus der Forschungsaktivitäten steht die Prozessentwicklung in Hinblick auf eine verbesserte Kristallqualität bei der gerichteten Erstarrung von multikristallinem Silizium. Leider wurden dringend benötigte numerische Simulationsrechnungen zur Temperaturfeld- und Lorentzkraftverteilung sowie zu Strömungsverhältnissen aufgrund fehlenden qualifizierten Personals drastisch gekürzt.

## Ergebnisse

Das deutsche Forschungsnetzwerk "SolarWinS" versucht, die grundlegende Frage nach der Leistungsgrenze von gerichtet erstarrtem multikristallinem Silizium zu beantworten. Kristallgitterdefekte, wie metallische Verunreinigungen, Versetzungsbündel, Korngrenzen, Einschlüsse und Ausscheidungen sind die Ursache für lebensdauerlimitierende Rekombinationsprozesse. Die Herausforderungen beginnen schon mit der Auswahl des Züchtungs equipments unter dem Aspekt von Verunreinigungen. Es ist sehr wichtig, die Komplexität der Verunreinigungsquellen und ihren Einfluss auf die Materialqualität zu verstehen. Die Untersuchungen im „SolarWinS“-Projekt zielen auf grundlegende Wechselwirkungen zwischen dem Silizium und seinen Umgebungsbedingungen während der Kristallisation, wie z.B. Tiegelreinheit, Tiegelbeschichtung und Prozessgas.

Da der Tiegel selbst eine Quelle von Verunreinigungen ist, untersuchten wir den Einfluss verschiedener Standard- und hochreiner Tigelmaterialien mit hochreinen und gleichbleibenden Tigelbeschichtungen auf den Block. Die Auswirkung der Tigelqualität auf die Diffusionsrandzonenbreite, die durch niedrige Minoritätsträgerlebensdauern gekennzeichnet ist, wurde in Bezug zu den Abkühlbedingungen nach dem Erstarren untersucht. Vergleicht man Standardquarzguttiegel mit hochreinen Kieselglástiegeln, dann ist der Verunreinigungsgehalt der Kieselglástiegel um eine Größenordnung niedriger. Benutzte man diese hochreinen Tigel unter Beibehaltung gleicher Züchtungs- und Abkühlbedingungen, dann verringerte sich die Diffusionsrandzonenbreite um 50%, was eher auf verunreinigungslimitierte als auf temperaturabhängige Diffusionsprozesse hindeutet. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen  $\mu$ -PCD Messungen von Seitenansichten der Blöcke, welche in Quarz- bzw. Kieselglástiegeln gezüchtet wurden. Die unterschiedlichen Blockgeometrien spiegeln die Unterschiede in den Tigelwanddicken wider, die zu einer größeren Grundfläche hochreiner Blöcke führt. Allgemein gilt, dass bei Verwendung hochreiner Tigel die Randbereiche mit

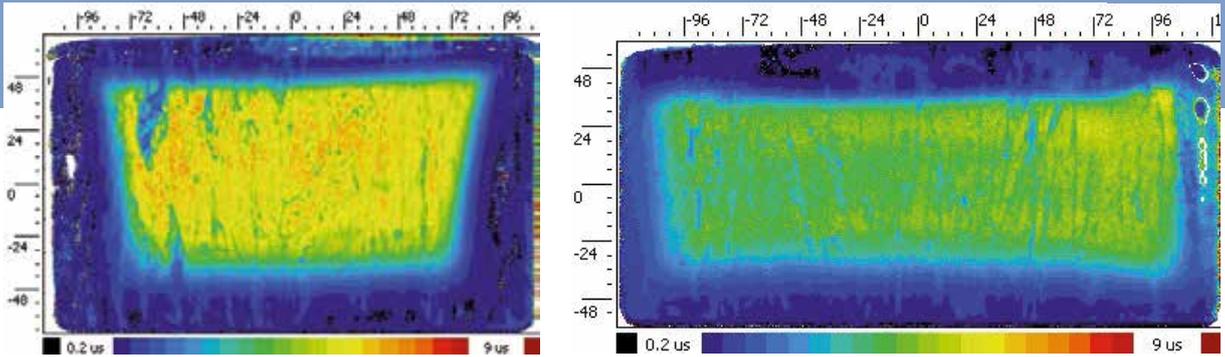


Fig. 1: Lifetime linescan at 50 % ingot height – standard crucible, ingot width 220 mm: the in-diffusion depth is ~ 35 mm on both sides.

Abb.1: Lebensdauerscan einer Zeile bei 50% Blockhöhe – Standardtiegel, Block Breite 220 mm: die Eindiffusionstiefe ist ~ 35 mm auf beiden Seiten.

Fig. 2: Lifetime linescan at 50 % ingot height – high-purity crucible, ingot width 244 mm: the in-diffusion depth is ~ 17 mm on both sides.

Abb. 2: Lebensdauerscan einer Zeile bei 50% Blockhöhe – hochreiner Tiegel, Blockbreite 244 mm: die Eindiffusionstiefe ist ~ 17 mm auf beiden Seiten.

the width of the diffusion edge zone in mc-Si ingots [2]. In this case significantly changed post-solidification conditions did show only very little influence on this diffusion profile using standard crucibles. Fig. 3 shows that faster cooling of the ingot does not change the edge zone features significantly neither in the case of using high-purity crucibles nor standard crucibles.

The major diffusion processes seem to take place mostly during the solidification time, not during post-solidification cooling of the ingot while reduced Fe impurities in the crucible result in a decreased rim zone characterized by low minority carrier lifetimes.

In order to investigate grain-size related defect evolutions solar grade boron-doped silicon has been directionally solidified. Using TMFs, the melt flow pattern has been controlled and a slightly convex growth interface has been adjusted during the solidification process [3]. With this favorable interface shape the growth of crucible wall-related grain growth into the ingot has been suppressed effectively. Since it is essential to avoid secondary nucleation, the control of grain size from the beginning of the solidification process is a key to higher ingot quality. Nakajima et al. [4] demonstrated that an improved defect structure

niedriger Ladungsträgerlebensdauer am Blockboden und der rechten und linken Blockseite signifikant schmaler sind. Diese Unterschiede sind der geringeren interstitiellen Eisenkonzentration in den hochreinen Blöcken zuzurechnen, was wiederum auf die Wechselwirkung zwischen Tiegel, Siliziumnitridbeschichtung und Silizium zurückzuführen ist: Während der industrielle Standardtiegel als unendliche Eisenquelle wirkt, können beim Einsatz hochreiner Tiegel die Eisenatome aufgrund der vorherrschenden Konzentrationsunterschiede auch von der Siliziumnitridbeschichtung in den Tiegel diffundieren. Damit erschöpft sich die Eisenquelle der auf den Kieselglastiegeln aufgebracht Beschichtung [1, 2]. Die niedrige Minoritätsträgerlebensdauer, die in der Randzone gemessen wurde, korreliert klar mit dem Metallgehalt des Tiegels und der Tiegelbeschichtung.

Man könnte annehmen, dass eine unterschiedliche Abkühlrate nach der vollständigen Erstarrung einen Einfluss auf die Breite der Diffusionsrandzone der multikristallinen Siliziumblöcke hat [2]. In diesem Fall zeigten stark veränderte Abkühlbedingungen nach dem vollständigen Erstarren des Blocks nur einen geringen Einfluss auf das Diffusionsprofil bei Benutzung eines Standardtiegels.

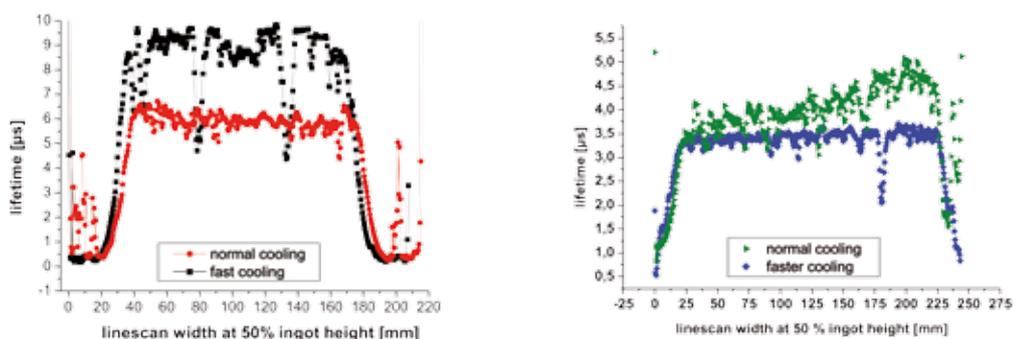


Fig. 3: Lifetime linescan at 50 % ingot height – (a) standard crucibles, (b) high-purity crucibles, faster post-solidification cooling has little influence on width of edge zone

Abb.3: Lebensdauerscan einer Zeile bei 50% Blockhöhe - (a) Standard-Tiegel, (b) hochreiner Tiegel, eine schnellere Abkühlung nach vollständiger Erstarrung hat nur geringen Einfluss auf die Dicke der Diffusionsrandzone

of the ingot is strongly correlated with grain size. To obtain high-quality mc-Si wafers, lifetime limiting defects, especially dislocations, and grain boundaries have to be reduced. It is known that dislocations are generated from random grain boundaries. It is also obvious that the grain structure of the ingot is mainly formed at the crucible bottom. Hence, we tried to solidify silicon with large grains applying a TMF-assisted solidification process [5]. For comparison, vertical cuts and sequent "1/4 wafers" were examined to correlate the horizontal and vertical structure of dislocation distributions and grain arrangements [6].

Since vertical samples have been cut out of a Gen1-sized mc-Si ingot first, the investigated "wafers" were

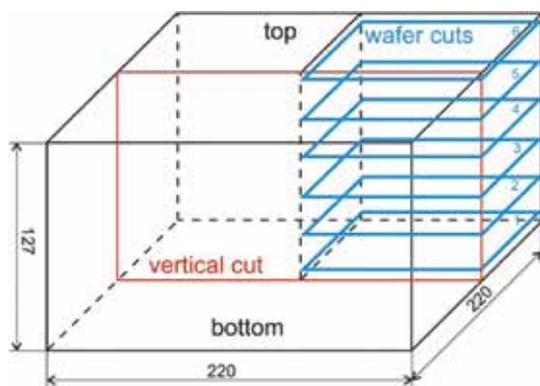


Fig. 4: Sample cutting scheme

Abb. 4: Probenschneidschema

obtained out of a residual 1/4 ingot column (Fig. 4). For the detection of defects, wafers and longitudinal samples were prepared, etched with Wright-Jenkins- and Sirtl-etch solution and investigated with different methods. Large dendrite crystals were grown at the bottom part of the ingot. From these dendrites large highly twinned grains are formed. Electrical activity of the twin lamellae has barely been detected by photoluminescence and microwave detected photoconductivity measurements. Low lifetimes at the rim of the ingot were measured caused by post-solidification diffusion processes of metals, especially iron, from the crucible and the coating [7]. Furthermore, these parts have a higher dislocation density due to metal precipitation and nucleation on the sidewalls of the crucible, which can induce strain in the ingot.

The grain size ranged from a few millimeters up to several centimeters. In the analyzed 1/4 wafers the grain size increases during solidification up to a maximum value of nearly 30 mm. Grains grew preferentially in  $\langle 111 \rangle$  direction (Fig.5) increasing their area fraction by more than 50 % from the bottom to the top of the ingot, while for example the fraction of grains growing in the  $\langle 311 \rangle$  direction decreased by a factor of about 3. We observed grains with low dislocation densities, grains with very high EPD, crystallite fractions containing small angle grain boundaries and also areas with complicated dislocation agglomerates,

Abb. 3 verdeutlicht, dass eine schnellere Abkühlung des Blocks die Randzoneneigenschaften nicht signifikant verändert, weder beim Einsatz eines hochreinen noch eines Standardtiegels.

Der größte Teil der Diffusionsprozesse scheint meist während der gerichteten Kristallisation stattzufinden und nicht während des anschließenden Abkühlens des gesamten Blocks. Die reduzierten Eisenverunreinigungen im Tiegel bewirken eine verringerte Randzone, welche durch niedrige Minoritätsträgerlebensdauerwerte charakterisiert ist.

Um die Bildung von Defekten zu untersuchen, die mit der Größe der Körner in Verbindung stehen, wurde Bor-dotiertes Silizium gerichtet erstarrt. Mit Hilfe wandernder Magnetfelder wurden die Strömungsmuster in der Schmelze gesteuert und eine schwach konvexe Phasengrenze während des Erstarrungsprozesses eingestellt [3]. Mit dieser günstigeren Phasengrenzform konnte das an der Tiegelwand stattfindende Kornwachstum effektiv unterbunden werden. Die Steuerung der Korngröße von Beginn der Erstarrung an, gerade auch durch Vermeidung der Fremdkeimbildung, ist der Schlüssel zu besserer Blockqualität. Nakajima et al. [4] zeigten, dass eine verbesserte Defektstruktur des Blocks eng mit der Korngröße verknüpft ist. Um multikristalline Siliziumwafer hoher Qualität zu erhalten, müssen Kristallgitterstörungen, insbesondere die die Lebensdauer negativ beeinflussenden Versetzungen und Korngrenzen zahlenmäßig verringert werden. Es ist bekannt, dass Versetzungen von zufällig orientierten Korngrenzen erzeugt werden. Es ist auch ge­läufig, dass die Kornstruktur des Blocks hauptsächlich am Tiegelboden ausgebildet wird. Daher haben wir versucht, Silizium mit großen Körnern durch einen mit wandernden Magnetfeldern unersetzten Prozess erstarren zu lassen [5]. Vergleichend wurden vertikale Schnitte und aufeinanderfolgende "1/4 Wafer" untersucht, um die horizontale und vertikale Struktur der Versetzungsverteilung sowie die Kornanordnung zu erhalten [6].

Zunächst wurden vertikale Proben aus einem Gen1-großen multikristallinen Si-Block geschnitten, während die untersuchten Wafer von einem Viertel der restlichen Säule stammen (Abb. 4). Zur Defektanalyse wurden Längsschnitte und Wafer präpariert, mit Wright-Jenkins- und Sirtl-Ätzlösungen geätzt und mit verschiedenen Methoden untersucht. Große dendritische Kristalle wuchsen am Boden des Blocks. Aus diesen Dendriten bildeten sich große hochverzwilligte Körner. Eine elektrische Aktivität der Zwillingslamellen mit Hilfe von Photolumineszenz- und mikrowellendetektierten Photoleitfähigkeitsmessungen konnte kaum festgestellt werden. Am Blockrand wurden niedrige Lebensdauerwerte gemessen, welche durch Diffusionsprozessen nach dem Erstarren des flüssigen Siliziums von Metallen, insbesondere von aus dem Tiegel bzw. der Tiegelbeschichtung stammenden Fe verursacht wurden [7]. Außerdem haben diese Bereiche eine höhere Versetzungsdichte durch metallische Ausscheidungen und durch Keimbildung an der Tiegelwand, die Spannungen in den Block einbringen können.

which reduce minority carrier lifetimes. The source of these dislocation bundles seems to be already connected to the growth conditions at the bottom of the crucible resulting in adjacent grains of different orientation. In these agglomerates the dislocation density reached up to  $10^5$ - $10^6$   $\text{cm}^{-2}$ , while in the other parts an average value of  $10^3$ - $10^4$   $\text{cm}^{-2}$  was observed. Disregarding dislocation bundles, the etch pit density at horizontal cuts (wafer) is one order of magnitude higher than at the vertical cut. The known correlation between structural defects and lifetime has been demonstrated. The highest minority carrier lifetimes with a widely homogeneous distribution of recombination centers has been found in large grain areas. As expected, lower lifetimes mostly correlate with dislocation bundles and grain boundaries.

#### References

- [1] W. Kwapil, A. Zuschlag, I. Reis, I. Schwirtlich, S. Meyer, R. Zierer, R. Krain, F. M. Kießling, M. Schumann, C. Schmid, St. Riepe, 27th EU PVSEC, 25<sup>th</sup> –28<sup>th</sup> September 2012, Frankfurt a. M., Germany
- [2] F.-M. Kiessling, N. Dropka, Ch. Frank-Rotsch, W. Kwapil, S. Meyer, St. Riepe, C. Schmid, M. Schumann, ECCG-4, 17<sup>th</sup>-20<sup>th</sup> June 2012, Glasgow, UK
- [3] F.-M. Kiessling, F. Büllfeld, N. Dropka, Ch. Frank-Rotsch, M. Müller, P. Rudolph, J. Cryst. Growth 360 (2012) 81.
- [4] K. Nakajima, N. Usami, K. Fujiwara, K. Kutsukake: Proceedings of 24<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, (2009) 1219.
- [5] F.M. Kießling, P. Rudolph, N. Dropka, Ch. Frank-Rotsch: DE 10 2011 076 860.2, Az.: 01.06.2011, , Offenlegung 06.12.2012
- [6] F.-M. Kiessling, J. Walter, U. Juda, CSSC-6, 08<sup>th</sup> -11<sup>th</sup> October 2012, Aix-les-bains, France
- [7] T.U. Nærland, L. Arnberg, A. Holt: Progress in Photovoltaics: Research and Applications 17 (2009) 289.

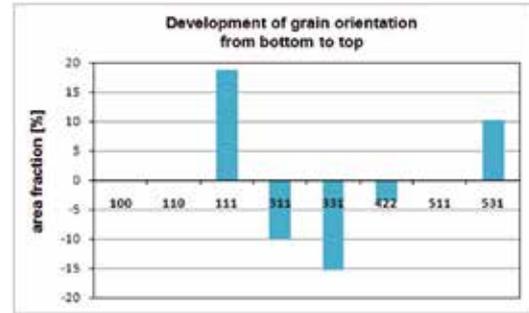


Fig. 5: The portion of grains with dominant orientation {111} enlarges from the bottom to the top

Abb. 5: Der Anteil von Körnern mit dominanter {111} Orientierung vergrößert sich von unten nach oben

Die Korngröße lag in einem Bereich von einigen mm bis zu wenigen Zentimetern. In den analysierten  $\frac{1}{4}$  Wafern nimmt die Korngröße während der Erstarrung bis zu einem Maximum von fast 30 mm zu. Körner wuchsen bevorzugt in  $\langle 111 \rangle$  Richtung und vergrößern dabei ihren Flächenanteil vom Boden zu Top um mehr als 50%, während sich der Anteil von z.B. in  $\langle 311 \rangle$  Richtung wachsenden Körnern um den Faktor 3 verringerte (Fig.5). Wir beobachteten Körner mit niedrigen Versetzungsdichten, Körner mit sehr hoher Ätzgrubendichte, Kristallbereiche, die Kleinwinkelkorngrenzen enthielten und auch Bereiche mit einer komplizierten Versetzungsanhäufung, die die Minoritätsträgerlebensdauer reduzieren. Ursprung für diese Versetzungsbündel scheinen Wachstumsbedingungen am Tiegelboden und benachbarte Körner verschiedener Orientierung zu sein. Die Versetzungsdichte innerhalb dieser Agglomerate reicht bis zu  $10^5$ - $10^6$   $\text{cm}^{-2}$ . Im Vergleich dazu beträgt sie in anderen Gebieten durchschnittlich  $10^3$ - $10^4$   $\text{cm}^{-2}$ . Berücksichtigt man die Versetzungsbündel nicht, ist die epd von horizontalen Schnitten (Wafers) eine Größenordnung höher als an vertikalen Scheiben. Die bekannte Korrelation zwischen Kristallstrukturdefekten und Lebensdauer wurde nachgewiesen. Die höchsten Minoritätsträgerlebensdauern mit einer weithin homogenen Verteilung von Rekombinationszentren wurden in großen Kornbereichen gefunden. Wie erwartet korrelieren die niedrigen Lebensdauern der freien Ladungsträger mit Versetzungsbündeln und Korngrenzen.

# Gallium Arsenide

**Head:** Dr. Ch. Frank-Rotsch

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

**Physical Characterization:** K. Banse, A. Kwasniewski, Dr. K. Irmscher, M. Naumann, M. Pietsch

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

**Equipment Maintenance & Development:** U. Kupfer, J. Klose, P. Krause, P. Lange, M. Ziem

**External Funding:** Leibniz Competition (Joint Initiative for Research and Innovation); industry

**Cooperations:** Auteam Industrie-Elektronik GmbH, Fredersdorf; Freiburger Compound Materials GmbH, Freiberg; Institut für Elektroprozessentechnik der Leibniz Universität Hannover (ETP); Steremat Induktion GmbH, Schöneiche

## Overview

Research activities of the Gallium Arsenide group were focused on improving the efficiency of the VGF-GaAs process by reduction of the production costs without loss of substrate quality. To meet this technological and scientific challenge, different strategies were applied:

- increase of crystal length
- simultaneous crystallization in multi-crucible furnace
- increase of crystal growth velocity

For process enhancement, an exact and permanent control of the melt flow is of crucial importance. One possibility is to use travelling magnetic fields, which have been already successfully applied in KRISTMAG® and AVANT-SOLAR projects. A furnace equipped with a KRISTMAG® heater magnet module (HMM) enabling simultaneous generation of heat and TMF has been used for the VGF growth of GaAs. Therefore, the furnace had to be modified (Fig.1) to improve the homogeneity of temperature and Lorentz force distribution in the melt. Furthermore a new generation of HMM has been developed for the simultaneous crystallization of VGF-GaAs in multiple crucibles. This novel arrangement and the "multi-crucible" process idea have been filed as patent [1]. Design of equipment

## Überblick

Die Forschungsaktivitäten des Themas „Galliumarsenid“ konzentrierten sich im Berichtszeitraum auf die Steigerung der Effizienz des VGF-GaAs-Prozesses durch Verringerung der Herstellungskosten ohne Verlust der Kristallqualität. Zur Lösung dieser technologischen und wissenschaftlichen Herausforderung wurden unterschiedliche Strategien verfolgt:

- Vergrößerung der Kristalllänge
- simultane Kristallisation in mehreren Tiegeln
- Erhöhung der Kristallisationsgeschwindigkeit

Eine definierte Kontrolle der Strömung in der Schmelze ist für diese Zielstellung von entscheidender Bedeutung. Wie bereits in den erfolgreich abgeschlossenen Projekten KRISTMAG® und AVANTSOLAR gezeigt, besteht in der Verwendung von Wandermagnetfeldern (travelling magnetic fields, TMF) eine Möglichkeit die Strömung gezielt zu beeinflussen. Für die Züchtung von GaAs-Einkristallen wurde eine VGF-Anlage eingesetzt, welche mit einem KRISTMAG® Heizer-Magnet-Modul (HMM) zur simultanen Erzeugung von Wärme und Magnetfeld ausgerüstet ist. Diese Züchtungsanlage wurde im Berichtszeit weiter modifiziert, um die Temperaturverteilung und die der Lorentzkräfte in der Schmelze zu homogenisieren.

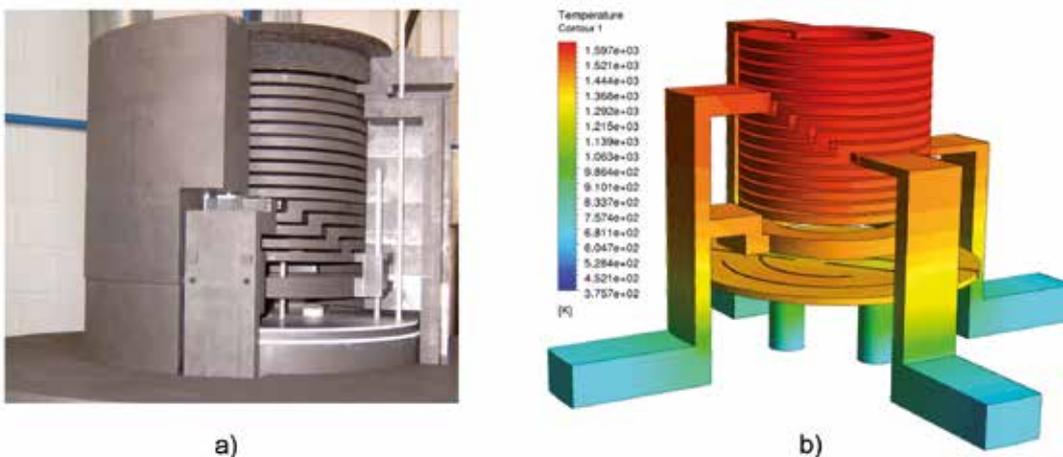


Fig. 1: Furnace equipped with KRISTMAG® heater magnet module (HMM) for the VGF growth of GaAs in a single crucible; a) real furnace after modification, b) simulated temperature field in HMM.

Abb. 1: KRISTMAG® Heizer-Magnet-Modul (HMM) zur Züchtung von VGF-GaAs-Einkristallen in einem Tiegel; a) Modifizierter Heizeraufbau, b) Simuliertes Temperaturfeld im HMM.

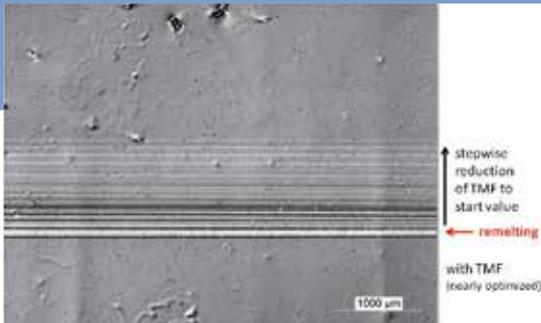


Fig. 2: Detail of DSL-etched longitudinal cut with TMF marker.  
 Abb. 2: Detailaufnahme eines DSL-geätzten Längsschnittes mit TMF-Markierung



Fig. 3: 4 inch VGF-GaAs single crystal,  $m = 7$  kg,  $\langle 100 \rangle$ -oriented, grown in KRISTMAG®-HMM.

Abb. 3: 4 Zoll VGF-GaAs-Einkristall,  $m = 7$  kg,  $\langle 100 \rangle$ -orientiert gewachsen im KRISTMAG®-HMM.

and process development were continuously supported by 2D and 3D numerical modeling using commercial software ANSYS and CrysMAS. It is noteworthy that simulations can provide know-how beyond the use for VGF-GaAs growth, i.e. these results could be also significant for other materials and applications [2].

The development of the “multi-crucible” HMM was supported by the Joint Initiative for Research and Innovation of the Leibniz Association.

Currently, a PhD thesis is supervised by the group, dealing with the improvement of the physical properties of the VGF-GaAs crystals, grown in TMF.

## Results

During the reporting period, the growth of VGF-GaAs crystals under the influence of travelling magnetic fields has been continued. In this period, the key aspect of the experiments was the well-defined control of the solid/liquid (s/l) interface bending. As already mentioned in the previous report, in Si-doped GaAs crystals grown in a HMM, nearly no striations were detectable after etching. Therefore, we developed a new strategy to achieve targeted reproducible marking of the interface shape by increasing the strength of the downward directed magnetic field, which led to a selective remelting. Fig.2 shows an image of a DSL (diluted Sirtl-like etching with light) etched longitudinal cut in detail, showing the remelting and the changes of TMF parameters.

At the present time Si-doped GaAs single crystals with a weight of 7 kg are reproducibly grown in HMM. Obtained results represent a successful and significant increase of the crystal loading since the last reporting period. Fig. 3 shows one of these crystals. The positions of the TMF marker are visible on the crystal surface.

The Lorentz forces have a strong influence on the solid/liquid interface shape. Fig. 4 depicts the measured interface bendings for two crystals grown under different TMF conditions, but in the same temperature field. On the left side (Fig. 4a) the crystal was exposed to a single-frequency TMF with magnetic flux density ( $B_0$ )  $\approx 1.5$  mT. Fig. 4b shows the interface shape of a crystal grown in a double-frequency TMF of increased intensity  $B_0 \approx 2.1$  mT. The additional frequency increased the degrees of freedom to establish a suitable Lorentz force distribution for influencing the interface bending [3]. By using the double-frequency TMF, the concave bending near the crystal edge was sig-

Weiterhin erfolgte die Entwicklung einer neuen Generation des Heizer-Magnet-Moduls, welche die simultane Kristallisation von VGF-GaAs-Kristallen in einer Mehrtiegelanordnung ermöglicht. Diese neuartige Anordnung wurde zum Patent angemeldet [1]. Die Konstruktion und die Prozessentwicklung wurden kontinuierlich durch 2D- und 3D-Simulationsrechnungen unterstützt, dabei kamen die kommerziellen Programme ANSYS und CrysMAS zum Einsatz.

Diese durchgeführten numerischen Simulationen liefern weitere Kompetenzen für die VGF-GaAs-Züchtung. Ihre Ergebnisse belegen das Potential für die Anwendung der magnetischen Wanderfelder auf die Züchtung weiterer Materialien [2].

Die Forschungsaktivitäten zur Entwicklung eines „Multi-Tiegel“-Heizer-Magnet-Moduls werden aus Mitteln des Wettbewerbsverfahrens der Leibniz-Gemeinschaft - Pakt für Forschung und Innovation finanziert.

Gegenwärtig wird eine Doktorarbeit im Thema betreut, die sich mit dem Einfluss des Wandermagnetfeldes auf die physikalischen Eigenschaften von VGF-GaAs-Kristallen beschäftigt.

## Ergebnisse

Im Berichtszeitraum wurde die VGF-GaAs-Züchtung unter Einfluss des Wandermagnetfeldes kontinuierlich weiterentwickelt, dabei lag der Schwerpunkt der Untersuchungen auf der gezielten Einstellung der fest/flüssigen Phasengrenzform. Wie bereits im Bericht 2010/2011 ausgeführt, sind in den Si-dotierten GaAs-Kristallen, die unter Wandermagnetfeldeinfluss gezüchtet wurden, keine Wachstumstreifen nachweisbar. Daher war es notwendig, eine geeignete Methodik zur Visualisierung der Phasengrenzform zu entwickeln. Die Markierung der Phasengrenzform erfolgte durch gezielte Erhöhung des abwärts gerichteten magnetischen Feldes, dies bewirkt ein selektives Rückschmelzen des bereits gewachsenen Kristalls. Abb. 2 zeigt eine Detailaufnahme eines photogeätzten DSL (= diluted Sirtl-like etching with light)-geätzten Schnittes durch den Kristall parallel zur Wachstumsrichtung, an dem das Rückschmelzen sowie die stufenweise Änderungen der Magnetfeldstärke zu sehen sind. Hierbei ist zu erkennen, wie empfindlich die Schmelzströmung auf die Änderungen der Magnetfeldstärke reagiert.

Gegenwärtig ist die Züchtung von Si-dotierten GaAs-Einkristallen mit einer Einwaage von 7 kg reproduzierbar möglich. Abb. 3 zeigt einen dieser Kristalle mit erhöhter Ein-

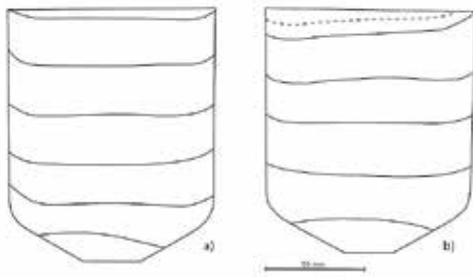


Fig. 4: Interface shape analyzed by DSL etching along a longitudinal crystal cuts; a) using single frequency TMF, b) using double frequency TMF with increased magnetic flux density.

Abb. 4: Phasengrenzform (mittels DSL-Ätzung an Kristalllängsschnitten bestimmt); a) Züchtung unter Einfluss TMF mit einer Frequenz, b) Einfluss Doppelfrequenz-TMF mit erhöhter magnetischer Flussdichte

nificantly reduced and a convex bending was achieved at the crystal core. In comparison to the literature ( $\Delta z/R \sim 10-15\%$ ) [4], our results show a considerable reduction of the concave interface deflection ( $\Delta z$ ) relative to the crystal radius ( $R$ )  $\Delta z/R = 7-9\%$  and a convexity in the middle of the crystal.

Further analysis of the interface shape indicated that the Lorentz force density in the upper part of the melt was too strong compared to the buoyancy force, increasing the effects due to the asymmetric design of the heater magnet module. To diminish this effect, additional simulations and modifications on the HMM were carried out. Fig. 5 shows the simulated Lorentz force density distribution in the GaAs melt for three different growth position after optimization of the HMM equipment and magnetic parameter. At present, crystal growth experiments are performed with the aim to further optimize the s/l interface shape

Study of charge carrier concentrations by Hall measurements detected differences in crystals which were grown with and without TMF. The crystals exposed to TMF show

waage und entsprechend größerer Kristalllänge. Die Positionen der Magnetfeldmarkierungen sind auch äußerlich auf dem Kristall sichtbar.

Die Lorentzkräfte besitzen einen starken Einfluss auf die Form der fest/flüssigen Phasengrenze. In Abb. 4 sind gemessene Phasengrenzformen von zwei Kristallen, die bei unterschiedlichen TMF-Bedingungen unter gleichen thermischen Bedingungen gezüchtet wurden, vergleichend dargestellt. Linker Hand (Abb. 4a) ist die Phasengrenze dargestellt, die unter Einfluss einer Frequenz bei einer magnetischen Flussdichte ( $B_0$ ) von ca. 1.5 mT ermittelt wurde. Rechts ist zum Vergleich das Ergebnis der Züchtung unter Nutzung eines Doppelfrequenz-Wandermagnetfelds mit erhöhter Intensität  $B_0 \approx 2.1$  mT gezeigt. Die Nutzung der zusätzlichen zweiten Frequenz vergrößert die Möglichkeit der Beeinflussung der Lorentzkraftdichte-Verteilungen zur Beeinflussung der Phasengrenzform [3]. Unter Nutzung des magnetischen Wanderfelds mit Doppelfrequenz gelang es, die konkave Durchbiegung der Phasengrenze in der Nähe des Kristallrandgebietes signifikant zu verringern und eine konvexe Form im Kristallzentrum zu erzielen. Im Vergleich zu Literaturdaten ( $\Delta z/R \sim 10-15\%$ ) [4], zeigten unsere Ergebnisse eine reduzierte Durchbiegung ( $\Delta z$ ) in Relation zum Kristallradius ( $R$ )  $\Delta z/R$  von 7-9 %.

Weiterhin zeigte Auswertung der Phasengrenzform, dass die Lorentzkraftdichte im Endbereich in Bezug zur Auftriebskraft zu stark war und vorhandene konstruktionsbedingte magnetische Asymmetrieeffekte des HMM verstärkt werden. Zur Abschwächung dieser Asymmetrie erfolgten weitere Simulationsrechnungen und Anpassungen am HMM-Aufbau. Abb. 5 zeigt simulierte Lorentzkraftdichteverteilungen in einer GaAs-Schmelze für drei unterschiedliche Stadien der Kristallisation unter Berücksichtigung der HMM-Modifizierung und Optimierung der Magnetfeldparameter. Zurzeit werden weitere VGF-Versuche zur Optimierung der fest/flüssigen Phasengrenzform durchgeführt.

Die unter Magnetfeldeinfluss gezüchteten Kristalle zeigen im Vergleich zu Kristallen, die ohne TMF gewachsen

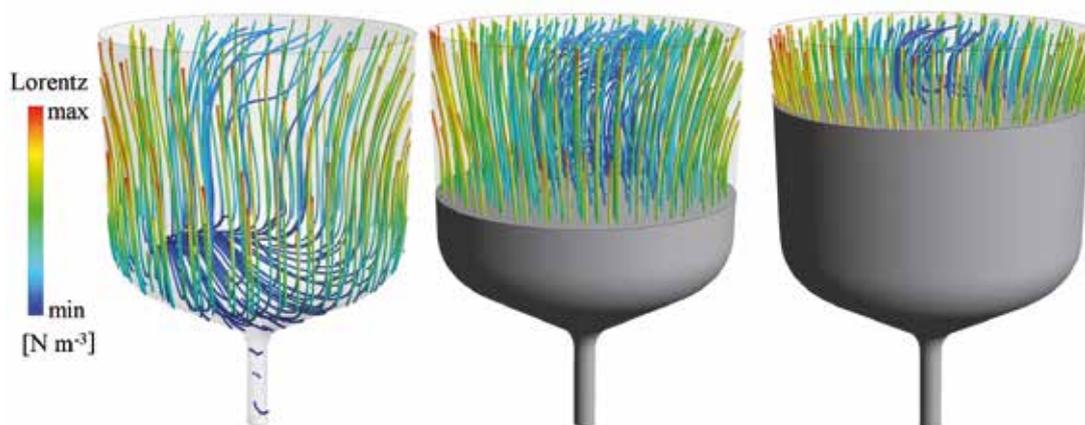


Fig. 5: Simulated Lorentz force density streamlines of downwards travelling magnetic field in a GaAs melt for different growth positions.

Abb. 5: Simulierte Lorentzkraftdichteverteilung eines abwärts gerichteten Wandermagnetfeldes in einer GaAs-Schmelze für verschiedene Situationen der Züchtung.

higher axial charge carrier densities, while the radial charge carrier distribution is flattened due to the reduction of the interface deflection. Eventually, the effective distribution coefficient of silicon in GaAs, as given by the charge carriers, is enhanced for crystals grown under the influence of TMF. This effect will be studied in more detail in the framework of a PhD thesis.

A second focus of our work in this reporting period has been the development of a new HMM designs for simultaneous crystallization of VGF GaAs in multiple crucibles. Based on the results of our 3D simulations, we redesigned and constructed the furnace accordingly. This work has been performed in close cooperation with the equipment maintenance & development group at IKZ. Currently first GaAs growth experiments have started.

Moreover, simulation results revealed the potential for a further process improvement by increasing in the crystallization rate by applying TMF, summarized in a paper [5]. The simulation results showed that downwards directed TMFs are, if carefully selected, a very promising tool for the control of s/l interface shape for accelerated VGF-GaAs growth. This could allow a shortening of production time without strong harmful effect on the interface shape. Accelerated growth requires an exact tuning of Lorentz force density fields in the melt. That will be a topic of our study in 2013.

### References

- [1] N. Dropka, Ch. Frank-Rotsch, M. Ziem, P. Lange, DE 10 2012 204 313.B3
- [2] N. Dropka, Ch. Frank-Rotsch, W. Miller and P. Rudolph, *Journal of Crystal Growth* 338 (2012) 208
- [3] Ch. Frank-Rotsch, U. Juda, B. Ubbenjans, P. Rudolph, *Journal of Crystal Growth* 352 (2012) 16
- [4] R. Lantzsich, PhD Thesis, TU Freiberg (2009)
- [5] N. Dropka, Ch. Frank-Rotsch, *Journal of Crystal Growth*, 367 (2013) 1

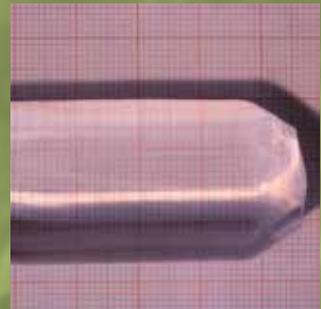
sind, deutliche Unterschiede in den Ladungsträgerkonzentrationen. Dies belegen vergleichende Hall-Messungen. So weisen die unter Magnetfeldeinfluss gewachsenen Kristalle höhere Ladungskonzentration in axialer Richtung auf. Die radiale Verteilung ist in den Kristallen unter TMF-Einfluss durch die Reduzierung der Durchbiegung der Phasengrenze eingeebnet. Der effektive Einbaukoeffizient von Silizium in GaAs (basierend auf den gemessenen Ladungsträgerkonzentrationsverteilungen) ist unter Einfluss des TMF erhöht. Dieser Effekt wird vertiefend im Rahmen einer Doktorarbeit untersucht.

Ein zweiter Schwerpunkt der Arbeiten im Berichtszeitraum bestand in der Entwicklung eines neuartigen Heizer-Magnet-Moduls für eine VGF-Anordnung mit mehreren Tiegeln, wobei in allen Tiegeln ein nahezu gleiches Magnet- und Temperaturfeld eingestellt werden kann. Auf der Grundlage von 3D-Simulationen wurde eine Anlage umgebaut und mit dem neu entwickelten HMM für eine Mehrtiegelanordnung ausgerüstet. Diese Arbeiten sind in enger Zusammenarbeit mit Konstrukteuren und Entwicklern des Allgemeinen Service des IKZ durchgeführt worden. Gegenwärtig ist die Anordnung in Betrieb genommen und erste Züchtungsversuche wurden erfolgreich durchgeführt.

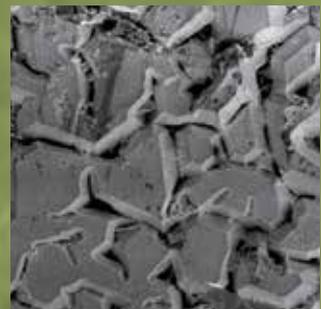
Die erhaltenen Simulationsergebnisse zeigen weiteres Potenzial für den Einsatz des TMF zur Effizienzsteigerung des VGF-Prozesses auf, so wird eine mögliche Steigerung der Kristallisationsgeschwindigkeit berechnet, wie in einer Veröffentlichung [5] zusammenfassend dargestellt. Die Berechnungen lassen unter Nutzung eines definiert angepassten, abwärts gerichteten Magnetfeldes zur Kontrolle der Durchbiegung der Phasengrenze eine Erhöhung der VGF-GaAs-Kristallisationsgeschwindigkeit erwarten. Dies kann eine Reduzierung der Herstellungskosten ohne negativen Einfluss auf die Phasengrenzform ermöglichen. Eine Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit erfordert eine exakte Anpassung der Lorentzkraftdichten während des Züchtungsprozesses. Diese Fragestellung wird auch im Jahr 2013 weiter verfolgt und einen Schwerpunkt der Arbeiten darstellen.



Oxides/Fluorides



Gallium Nitride



Aluminium Nitride





# Oxides/Fluorides

**Head:** Dr. R. Uecker

**Team:** M. Bernhagen, M. Brützam, Dr. Z. Galazka, S. Ganschow, Dr. C. Gugushev, J. Philippen, M. Rabe, I. Schulze-Jonack, Dr. D. Schulz, A. Tauchert, E. Thiede

**Physical Characterization:** Dr. K. Imscher, A. Kwasniewski, M. Naumann, M. Pietsch

**Electron Microscopy:** Dr. M. Albrecht, Dr. M. Korytov, R. Schweski

**Chem. & Thermodyn. Analysis:** Dr. R. Bertram, Dr. D. Klimm

**Crystal Machining:** Dr. U. Juda, M. Imming, V. Lange, T. Wurche, T. Neugut

**Equipment Maintenance & Development:** F. Münster, M. Ziem

**External Funding:** DFG, industry

**Cooperations:** Brandenburgisch-Technische Universität Cottbus; Cornell University, Ithaca, USA; CrysTec GmbH, Berlin; Forschungsinstitut für mineralische und metallische Werkstoffe-Edelsteine/Edelmetalle-GmbH, Idar Oberstein; Geoforschungszentrum Potsdam; Helmholtz-Zentrum Dresden Rossendorf; Humboldt Universität zu Berlin; Justus-Liebig-Universität Gießen; Kistler Instrumente AG, Winterthur, CH; Leibniz-Universität Hannover; McMaster University, Hamilton, CA; Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik, Berlin; Technische Universität Berlin; Technische Universität Clausthal-Zellerfeld; Technische Universität Wien, AT; Universität Bremen; University of California Santa Barbara/USA; Universität Hamburg; Universität zu Köln

## Overview

Since a few years, transparent semiconducting/conducting oxides conquer the interest of a fast growing community of scientists. The IKZ started its activities in this field in an early stage with the DFG-NSF project "Growth and investigation of bulk crystals and epilayers of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> and ZnO" running from 2009 to 2012 (project partners: Physics Department of the Humboldt Universität zu Berlin and Materials Department of the University of California Santa Barbara/USA). Our goal was to develop the growth technology for bulk crystals to be used as substrates for homoepitaxy at the project partner. Because the growth technology for bulk ZnO crystals had already been established a few years ago by IKZ and that for  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> had been completed in the first stage of the project, especially In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was in the focus of the years 2011 and 2012. Whereas in 2011 the growth conditions of bulk crystals were explored, in 2012 the influence of different heat treatments on the crystal properties was investigated.

Crystalline barium magnesium fluoride (BaMgF<sub>4</sub>) is a promising candidate for the generation of coherent light at wavelengths below 200 nm. BaMgF<sub>4</sub> crystals are not commercially available, but strong interest in this material exists within the laser manufacturer community. Therefore, the first step within a collaboration between an industrial partner and IKZ consisted in evaluating possible routes to achieve BaMgF<sub>4</sub> crystals with the requested VUV transmission. In case of positive evaluation a joint project is planned.

The traditional field of fiber growth was covered by two activities during the reporting period: The growth of Ce<sup>3+</sup>:CaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fibers and of eutectic fibers.

In parallel, the long term collaborations with Kistler Instruments AG, Winterthur/CH (development of new high-temperature pressure sensors for use in automotive and other combustion engines), CrysTec GmbH, Berlin (perovskite-type substrates), and Cornell University, Ithaca/USA (rare earth scandate substrates for thin film strain engineering) were continued.

## Überblick

Das IKZ forscht seit 2009 auf dem Gebiet der transparenten leitenden bzw. halbleitenden Oxide, einem Forschungsgebiet, das in einer rasanten Entwicklung begriffen ist. Zwischen 2009 und 2012 wurde diese Forschung unter dem Thema "Growth and investigation of bulk crystals and epilayers of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> and ZnO" durch ein DFG-NSF-Projekt mit den Partnern Institut für Physik der Humboldt-Universität Berlin und dem Materials Department of the University of California Santa Barbara/USA gefördert. Das Ziel bestand in der Entwicklung einer Züchtungstechnologie für Volumenkristalle, die ihrerseits als Substrate für die Homoepitaxie beim Projektpartner eingesetzt werden sollten. Da die Züchtungstechnologie für ZnO-Volumenkristalle bereits vor einigen Jahren am IKZ entwickelt (Schmelzzüchtung) und die für  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der ersten Phase des Projektes vervollkommen worden war, stand In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Mittelpunkt der Forschung der Jahre 2011 und 2012. Während 2011 die Züchtungsbedingungen für In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenkristalle erforscht wurden, ist 2012 der Einfluss verschiedener Tempereregimes auf die Kristalleigenschaften untersucht worden.

Bariummagnesiumfluorid-Kristalle (BaMgF<sub>4</sub>) sind mögliche Kandidaten für die Erzeugung von kohärentem Licht bei Wellenlängen unterhalb von 200 nm. BaMgF<sub>4</sub>-Kristalle sind kommerziell nicht verfügbar, aber die Laserhersteller haben großes Interesse an diesem Material. Deshalb besteht die erste Stufe innerhalb einer Kooperation zwischen einem industriellen Partner und dem IKZ in der Erforschung eines Weges zum Erhalt von BaMgF<sub>4</sub>-Kristallen mit den erforderlichen VUV-Transmissionseigenschaften. Im Fall eines positiven Ergebnisses wird ein gemeinsames Projekt angestrebt.

Bei der Faserzüchtung standen im Berichtszeitraum die Züchtung von Ce<sup>3+</sup>:CaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub>- Fasern und von eutektischen Fasern im Mittelpunkt.

Parallel zu diesen Arbeiten wurden die Langzeitprojekte mit der Kistler Instrumente AG, Winterthur/CH (Entwicklung von neuen Hochtemperatur-Drucksensoren

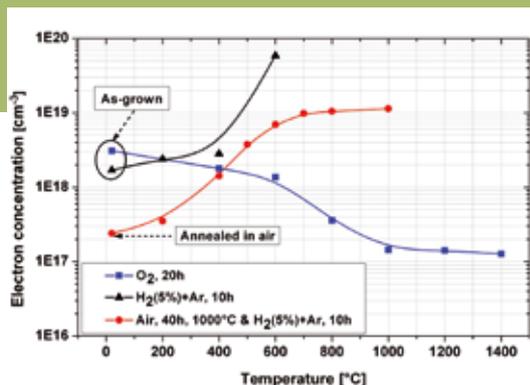


Fig. 1: Dependence of electron concentration on temperature for  $\text{In}_2\text{O}_3$  single crystals annealed at different atmospheres.

Abb. 1: Abhängigkeit der Elektronenkonzentration der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Einkristalle von Temperatur und Atmosphäre.

Also in 2012, several research institutes were provided with different oxide and fluoride crystals: Cornell University, Ithaca/USA:  $\text{LaLuO}_3$ ,  $\text{Al}_2[\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}]$  (mullite),  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ; Leibniz University Hannover:  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $(\text{Ba,Sr})\text{F}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Fraunhofer IISB Erlangen:  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ; University Hamburg:  $\text{Pr,Mg:SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{LiNbO}_3$  bicrystal; FEE Idar-Oberstein:  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ; ISAS Berlin:  $\text{ZnO}$ ; Justus-Liebig-University Gießen: Li-containing garnets; Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf:  $\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Ta}_2\text{O}_6$  (tantalite); and more.

## Results

Bulk  $\text{In}_2\text{O}_3$  single crystals, obtained from the melt at IKZ in 2011 for the first time worldwide, were subjected to systematic heat treatment experiments performed at temperatures of 200-1400°C, for 2-300 h and in eight different atmospheres, from oxidizing through vacuum to reducing ones. We found that melt-grown  $\text{In}_2\text{O}_3$  single crystals are chemically stable up to 1200°C in neutral and oxidizing atmospheres, up to 1000°C in vacuum but they readily decompose at 600°C in highly reducing atmosphere. The electron concentrations of as-grown  $\text{In}_2\text{O}_3$  single crystals were just above  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , which decreased by one order of magnitude after annealing under oxidizing conditions (Fig. 1). The electron mobility remained at 140-180  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  as long as no decomposition occurred. On the other hand, annealing of the melt-grown  $\text{In}_2\text{O}_3$  crystals in a hydrogen-containing atmosphere (5%  $\text{H}_2$  + 95% Ar) led to an increase of the electron concentration by up to two orders of magnitude ( $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) accompanied by a mobility drop. However, the crystal remained opaque. To obtain transparent  $\text{In}_2\text{O}_3$  with relatively high electron concentration ( $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), the crystals were first annealed in oxidizing conditions to get rid of the dark coloration and subsequently in hydrogen-containing atmosphere (Fig. 1 and 2). Sequential annealing in oxygen and hydrogen-containing atmospheres revealed a reversibility of the electron concentration (inset in Fig. 2). Moreover, annealing conditions in which electron concentrations can be tuned quite precisely were identified. Transmittance spectra revealed a sharp absorption edge at 440 nm. High transparency in the visible range was observed after annealing under non-reducing conditions, whereas in the near infrared region, free carrier absorption played a role in case of high electron concentrations (Fig. 3).

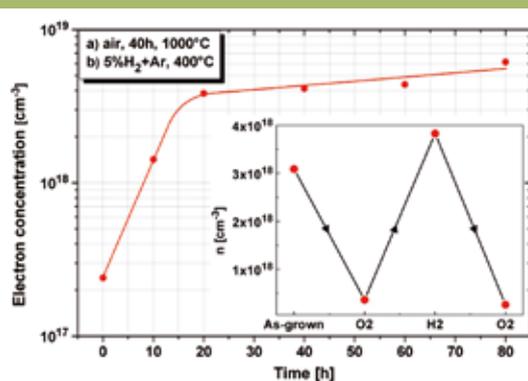


Fig. 2: Dependence of electron concentration of  $\text{In}_2\text{O}_3$  single crystals on annealing time (first annealing in air followed by annealing in hydrogen-containing atmosphere). Inset: Reversibility of the electron concentration by sequential annealing in oxygen and hydrogen-containing atmospheres.

Abb. 2: Abhängigkeit der Elektronenkonzentration der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Einkristalle von der Temperdauer (erste Temperung an Luft, anschließende Temperung in wasserstoffhaltiger Atmosphäre). Einschub: Umkehrbarkeit der Elektronenkonzentration durch sequenzielles Tempern an sauerstoff- und wasserstoffhaltiger Atmosphäre.

für den Einsatz in Fahrzeug- und anderen Verbrennungsmotoren), der CrysTec GmbH, Berlin (Substratkristalle mit Perowskitstruktur) und der Cornell University, Ithaca/USA (Seltenerd-Scandat-Substrate für Strain-Engineering von Epitaxialschichten) fortgesetzt.

Auch 2012 wurden wieder verschiedenen Forschungsinstituten oxidische und fluoridische Einkristalle zur Verfügung gestellt: Cornell University, Ithaca/USA:  $\text{LaLuO}_3$ ,  $\text{Al}_2[\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}]$  (Mullit),  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ; Leibniz Universität Hannover:  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $(\text{Ba,Sr})\text{F}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Fraunhofer IISB Erlangen:  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ; Universität Hamburg:  $\text{Pr,Mg:SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{LiNbO}_3$  Bikristall; FEE Idar-Oberstein:  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ; ISAS Berlin:  $\text{ZnO}$ ; Justus-Liebig-Universität Gießen: Li-haltige Granate; Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf:  $\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Ta}_2\text{O}_6$  (Tantalit) und andere.

## Ergebnisse

Im Jahre 2011 gelang es im IKZ, weltweit zum ersten Mal  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Volumenkristalle aus der Schmelze zu züchten. Diese Kristalle wurden 2012 systematischen Temperaturuntersuchungen unterzogen. Der Temperaturbereich lag zwischen 200 und 1400°C und die Dauer zwischen 2 und 300 h. Acht verschiedene Atmosphären variierten zwischen oxidierend, Vakuum und reduzierend. Wir fanden heraus, dass die  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristalle bis 1200°C in neutraler und oxidierender Atmosphäre chemisch stabil sind und bis 1000°C in Vakuum, sich aber in stark reduzierender Atmosphäre bereits bei 600°C zersetzen. Die Elektronenkonzentrationen von as-grown  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallen lagen etwas über  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ; sie verringerten sich um eine Größenordnung bei Temperung unter oxidierenden Bedingungen (Abb. 1). Die Elektronenbeweglichkeit blieb, solange keine Zersetzung stattfand, bei 140-180  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Die Temperung von  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristallen in wasserstoffhaltiger Atmosphäre (5%  $\text{H}_2$  + 95% Ar) führte andererseits zu einer Erhöhung der Elektronenkonzentration um bis zu zwei Größenordnungen ( $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) bei gleichzeitigem Absinken der

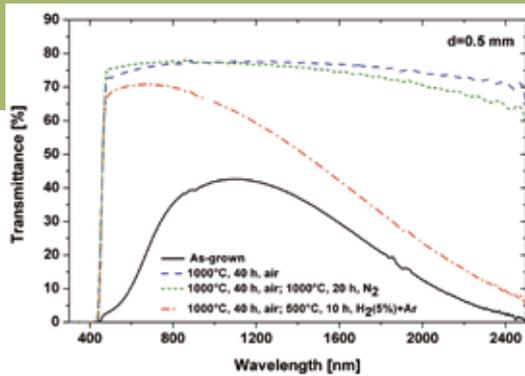


Fig. 3: Influence of annealing on transmittance of  $\text{In}_2\text{O}_3$  single crystals.

Abb. 3: Einfluss der Temperbedingungen auf die Transmission des  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Einkristalls.

In the field of lithography and metrology, narrow-band laser systems for UV and VUV emission are among the most important challenges today. Due to the lack of conventional optical grade nonlinear crystals transparent below 200 nm, second-harmonic generation (SHG) by quasi-phase matching (QPM) in  $\text{BaMgF}_4$  is considered a promising road to reach this wavelength region. Frequency conversion is obtained by this method using ferroelectric crystals which are periodically poled. Ferroelectric  $\text{BaMgF}_4$  crystals belong to the most promising candidates for this application. They are colorless and transparent to wavelengths of shorter than 150 nm [1].  $\text{BaMgF}_4$  crystallizes in the orthorhombic system with the space group  $Cmc2_1$ . The expected pyroelectric and piezoelectric properties already have been reported<sup>1</sup>, and its ferroelectricity has been demonstrated [2]. The first report on QPM using a periodically poled ferroelectric fluoride crystal emitting in the ultraviolet wavelength region was published by Shimamura [4]. His results show the high potential of  $\text{BaMgF}_4$  for the fabrication of UV/VUV frequency converters for 193 nm.

Because  $\text{BaMgF}_4$  melts congruently at about 920°C [5], these crystals are mainly grown by the Czochralski method. Our crystals were also grown by the conventional Czochralski technique with RF-induction heating and automatic diameter control. As starting material  $\text{BaF}_2$  and  $\text{MgF}_2$  crystals have been used. The crystals were grown in  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 001 \rangle$  and  $\langle 010 \rangle$  orientation. Crucible and afterheater were made of graphite. The atmosphere consisted of a mixture of nitrogen and  $\text{CF}_4$ . The growth rate varied between 0.15 and 0.5 mm/h and the rotation was 10 rpm.

The grown crystals had an average diameter of about 25 mm and a length of about 70 mm. Because large  $\{010\}$  facets occurred on the sides, the crystals grown in  $\langle 100 \rangle$  and  $\langle 001 \rangle$  had an oval cross section, whereas that of  $\langle 010 \rangle$  crystals was circular. First modifications of temperature gradients led to a distinct improvement of VUV transmission, and seed selection enabled twin-free crystals.

The transmission down to 250 nm of crystals grown in the first step already fulfilled first goals to apply this crystal material to frequency conversion processes, so that this work can be used as basis for the new class of laser systems suitable for wavelength generation below 200 nm.

The current state of the VUV transmission is shown in fig. 5. Enabling transparency in the VUV range (below 200 nm)

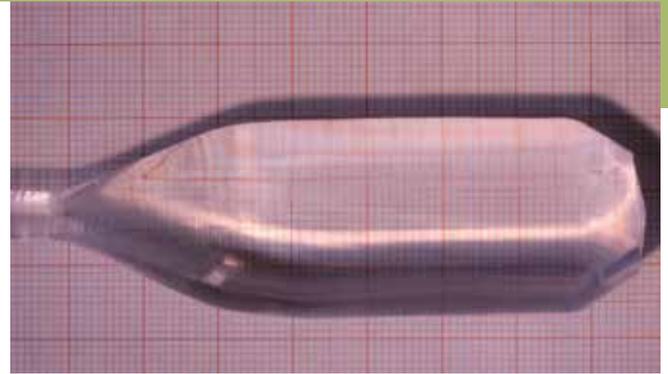


Fig. 4:  $\text{BaMgF}_4$  crystal grown in  $\langle 001 \rangle$  orientation.

Abb. 4:  $\langle 001 \rangle$   $\text{BaMgF}_4$ -Einkristall.

Beweglichkeit. Die Opazität der Kristalle hatte sich durch diese Experimente nicht verändert. Um transparente  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristalle mit relativ hoher Elektronenkonzentration ( $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) zu erhalten, wurden die Kristalle zunächst unter oxidierenden Bedingungen getempert (was auch zu ihrer deutlichen Aufhellung führte) und anschließend in wasserstoffhaltiger Atmosphäre (Abb. 1 und 2). Sequenzielles Tempern in sauerstoff- und wasserstoffhaltigen Atmosphären offenbarte eine Umkehrbarkeit der Elektronenkonzentration (Einschub in Abb. 2). Die zum jeweiligen „Tuning“ der Elektronenkonzentrationen einzusetzenden Temperbedingungen wurden identifiziert. Das Transmissionspektrum zeigte eine scharfe Absorptionskante bei 440 nm. Nach Temperung unter nichtreduzierenden Bedingungen wurde eine hohe Transparenz im sichtbaren Bereich beobachtet, während sich die freie-Ladungsträger-Absorption im Fall von hohen Elektronenkonzentrationen im nahen Infrarot auswirkte (Abb. 3).

Schmalbandige UV- und VUV-Lasersysteme gehören heute zu den größten Herausforderungen in der Lithographie und der Messtechnik. Wegen des Fehlens von konventionellen, bis 200 nm transparenten nichtlinearen Kristallen in optischer Qualität wird die Erzeugung der Zweiten Harmonischen (SHG) durch quasi-phase matching (QPM) in  $\text{BaMgF}_4$ -Kristallen als vielversprechender Weg zur Erreichung dieses Wellenlängenbereiches angesehen. Die Frequenzkonversion mittels dieser Methode basiert auf dem Einsatz von periodisch gepolten, ferroelektrischen Kristallen. Ferroelektrische  $\text{BaMgF}_4$ -Kristalle gehören zu den vielversprechendsten Kandidaten für diese Anwendung. Sie sind farblos und bis unter 150 nm transparent [1].  $\text{BaMgF}_4$  kristallisiert im orthorhombischen System mit der Raumgruppe  $Cmc2_1$ . Die zu erwartenden pyroelektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften wurden schon publiziert [2] und seine Ferroelektrizität gezeigt [3]. Der erste Bericht zum QPM unter Verwendung eines periodisch gepolten, ferroelektrischen Fluoridkristalls stammt von Shimamura [4]. Seine Resultate zeigen das große Potential von  $\text{BaMgF}_4$  für die Herstellung von UV/VUV-Frequenzkonvertern für 193 nm.

Da  $\text{BaMgF}_4$  bei etwa 920°C kongruent schmilzt [5], werden diese Kristalle hauptsächlich nach der Czochralski-Methode gezüchtet. Unsere Kristalle wurden ebenfalls nach dieser Methode mit HF-Induktionsheizung und auto-

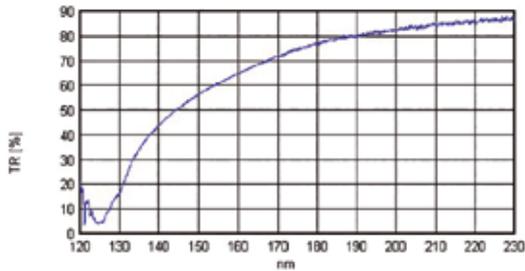


Fig. 5: VUV transmission spectrum of a (001) wafer (thickness ca. 1 mm, both side polished).

Abb. 5: VUV-Transmissionsspektrum eines (001)-Wafers (Dicke ca. 1 mm, beidseits poliert).

is the major challenge for the crystal grower, as high-grade polishing and periodical poling procedure is scheduled to be developed in parallel at external partners. At present, absorption bands at about 130, 160 and 190 nm and different scattering centers still affect the VUV transmission of the grown crystals. Most probably the former are related to oxygen whereas the latter are caused by foreign phases. A broad spectrum of modifications of the crystal growth process (e.g. application of different oxygen scavengers) as well as post-growth annealing procedures have to be explored to suppress absorption bands. The occurrence of foreign phases is probably related to inaccuracies of the published phase diagram of the system  $\text{BaF}_2 - \text{MgF}_2$  [5]. It conflicts with the occurrence of several phases closely neighbored to  $\text{BaMgF}_4$ . Obviously, already small deviations from the congruently melting composition can cause the crystal to leave the stability range of  $\text{BaMgF}_4$ . Therefore, the phase diagram has to be reinvestigated by DTA to clarify whether the congruently melting composition of  $\text{BaMgF}_4$  coincides with the stoichiometric composition. Are phase transitions occurring? Is segregation to be expected? Furthermore, the adjacent phases have to be identified. Finally, the nature of the scattering centers must be identified, e.g. by TEM.

Directional solidification of eutectic composites is a self-assembling procedure that allows fabricating fine homogeneous microstructures from the melt. The morphology and dimension of the eutectic microstructure can be modified by the growth variables. In doing so, material properties can be intentionally changed, e.g. for sufficiently high solidification rates one can expect motif scaling down to microns, making such eutectics interesting e.g. for photonic applications.

In cooperation with the Universidad de Zaragoza in Spain we have studied the solidification behavior of  $\text{LiF-LiYF}_4$  and  $\text{LiF-LiGdF}_4$  eutectics. Complementary to previous Bridgman experiments, we have grown eutectic fibers using the micro pulling down technique, thus extending the range of enforced solidification (pulling) rates by more than one order of magnitude. For slow pulling rates between 15 and 60 mm/h, a coupled interpenetrated microstructure was found. Transition to macrofaceted growth occurs between

matischer Durchmesserkontrolle gezüchtet. Als Ausgangsmaterialien wurden  $\text{BaF}_2$ - und  $\text{MgF}_2$ -Kristalle eingesetzt. Die Kristalle wurden in  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$  und  $\langle 001 \rangle$  gezüchtet. Tiegel und Nachheizer bestanden aus Graphit. Die Züchtungsatmosphäre war ein Gemisch aus Stickstoff und  $\text{CF}_4$ . Die Ziehrate lag zwischen 0,15 und 0,5 mm/h und die Rotationsrate bei 10 /min.

Die gezüchteten Kristalle hatten einen mittleren Durchmesser von ca. 25 mm und eine Länge von ca. 70 mm. Da sich starke  $\{010\}$ -Facetten ausbildeten, hatten die  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 001 \rangle$ -Kristalle einen ovalen Querschnitt, während der der  $\langle 010 \rangle$ -Kristalle rund war. Erste Modifizierungen der Temperaturgradienten führten schon zu einer deutlichen Verbesserung der VUV-Transmission. Die Zwillingbildung konnte durch Selektion geeigneter Keime unterbunden werden.

Die Transmission (bis zu 250 nm) der in der ersten Stufe entstandenen Kristalle erfüllte schon erste Zielstellungen auf dem Weg zur Anwendung dieser Kristalle bei der Frequenzkonversion, so dass die bisherige Arbeit als Basis für eine neue Klasse von Lasersystemen dienen kann, die für die Erzeugung von Wellenlängen unterhalb 200 nm geeignet sind.

Die VUV-Transmission der gegenwärtig erzielten Kristalle wird in Abb. 5 gezeigt.

Das Erreichen der Transparenz im VUV-Bereich (unter 200 nm) stellt die Hauptaufgabe für den Kristallzüchter dar. Die Entwicklung der geeigneten Waferpolitur und der periodischen Polung erfolgt synchron bei externen Partnern. Gegenwärtig beeinträchtigen Absorptionsbanden bei 130, 160 und 190 nm und verschiedene Streuzentren die VUV-Transmission der gezüchteten Kristalle. Höchstwahrscheinlich sind erstere durch Sauerstoff verursacht und letztere durch Fremdphasen. Zur Unterdrückung der Absorptionsbanden werden sowohl ein breites Spektrum an Modifizierungen der Züchtungsbedingungen (z.B. Einsatz verschiedener Sauerstoffgettermaterialien), als auch Nachtemperungen genutzt werden. Das Auftreten von Fremdphasen kann auf Fehler im einzigen bisher publizierten Phasendiagramm zum System  $\text{BaF}_2 - \text{MgF}_2$  zurückzuführen sein [5]. Es ist nicht mit mehreren nahe benachbarten Phasen von  $\text{BaMgF}_4$  vereinbar. Offensichtlich können schon geringe Abweichungen von der kongruent schmelzenden Zusammensetzung dazu führen, dass das Stabilitätsgebiet von  $\text{BaMgF}_4$  verlassen wird. Um zu klären, ob die stöchiometrische mit der kongruent schmelzenden Zusammensetzung zusammenfällt, müssen DTA-Untersuchungen zur Neubestimmung des Phasendiagramms erfolgen. Sind Phasenumwandlungen oder Segregation zu erwarten? Außerdem müssen die Nachbarphasen von  $\text{BaMgF}_4$  identifiziert werden. Schließlich sollen die Streuzentren z.B. mittels TEM identifiziert werden.

Die direkte Erstarrung von eutektischen Gemischen ist eine selbstorganisierte Musterbildung, die die Erzeugung feiner, homogener Mikrostrukturen aus der Schmelze ermöglicht. Struktur und Größenverhältnis-

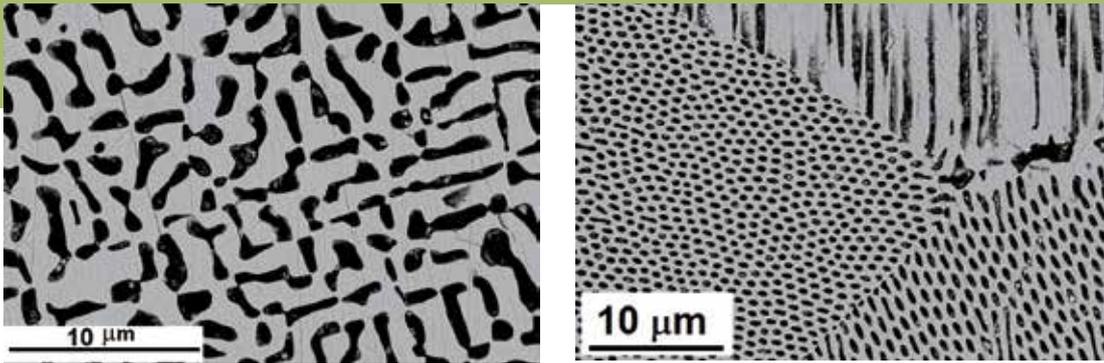


Fig. 6: SEM images of cross-sections of LiF-LiGdF<sub>4</sub> rods grown at 60 mm/h (left) and 300 mm/h (right). The coupled interpenetrated microstructure changes into a macrofaceted one with a fibrillar arrangement when increasing the pulling rate. Dark phases correspond to LiF.

Abb. 6: REM-Aufnahme des Querschnittes von LiF-LiGdF<sub>4</sub> Fasern, gezüchtet mit 60 mm/h (links) und 300 mm/h (rechts). Die coupled interpenetrated Mikrostruktur verändert sich bei Vergrößerung der Ziehrate in eine makrofacettierte Mikrostruktur mit feinfaserigen Lamellen. Die dunkle Phase ist LiF.

60 and 120 mm/h for LiF-LiYF<sub>4</sub>, and between 120 and 300 mm/h for LiF-LiGdF<sub>4</sub>.

Experimentally obtained phase interspacing data can be fitted by the empirical Jackson-Hunt law  $\lambda^2 v = K$ , with  $\lambda$  as interspacing distance and  $v$  as pulling rate. Values obtained for the material parameter  $K$  were  $106.1 \pm 0.2 \mu\text{m}^3/\text{s}$  for the LiF-LiYF<sub>4</sub> and  $87.15 \pm 0.04 \mu\text{m}^3/\text{s}$  for the LiF-LiGdF<sub>4</sub>.

The laser-heated pedestal growth (LHPG) of cerium doped calcium scandate crystal fibers has been investigated for the first time in the context of a PhD study [6]. Ce<sup>3+</sup> doped oxide crystals are a promising material for optical emission in the green spectral range. The main challenges regarding the growth of Ce<sup>3+</sup>:CaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fiber crystals consist in stabilizing Ce<sup>3+</sup> and maintaining the chemical stability of the melt in order to avoid Ca evaporation. This requires a careful adjustment of the growth atmosphere. Whereas trivalent cerium is stabilized in rather reducing atmospheres (Fig. 8), the evaporation of Ca can be minimized in oxidizing ambient. It was found that using technical nitrogen gas with 5 N (99.999%) nominal purity, the residual oxygen

se einer eutektischen Mikrostruktur können durch die Wachstumsparameter modifiziert werden. Auf diese Weise können die Materialeigenschaften gezielt verändert werden, z.B. kann man bei ausreichend großen Erstarrungsraten eine Miniaturisierung der Muster bis in den Mikrometerbereich erzielen, was solche Eutektika u.a. für Anwendungen in der Photonik interessant macht.

In Kooperation mit der Universidad de Zaragoza in Spanien haben wir das Erstarrungsverhalten von LiF-LiYF<sub>4</sub>- und LiF-LiGdF<sub>4</sub>-Eutektika untersucht. Ergänzend zu vorangegangenen Bridgman-Versuchen haben wir eutektische Fasern mit der Mikro-Pulling-Down Technik gezüchtet, bei der die Kristallisationsrate durch das Ziehen um mehr als eine Größenordnung höher ist. Bei geringen Ziehgeschwindigkeiten von 15-60 mm/h wurde eine *coupled interpenetrated* Mikrostruktur gefunden. Der Übergang zu makrofacettierte Wachstum tritt bei LiF-LiYF<sub>4</sub> zwischen 60 und 120 mm/h und bei LiF-LiGdF<sub>4</sub> zwischen 120 und 300 mm/h auf.

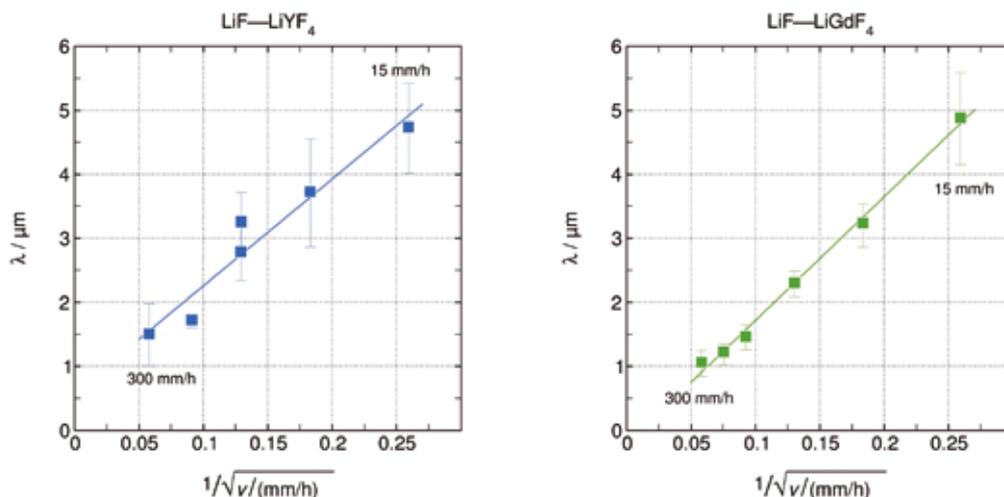


Fig. 7: Interspacing distance as a function of the square root of the pulling rate for the eutectic systems LiF-LiYF<sub>4</sub> and LiF-LiGdF<sub>4</sub> grown by the micro-pulling-down technique.

Abb. 7: Lamellenabstand als Funktion der Quadratwurzel der Ziehrate für die mittels Mikro-Pulling-Down Technik gezüchteten eutektischen Systeme LiF-LiYF<sub>4</sub> und LiF-LiGdF<sub>4</sub>.

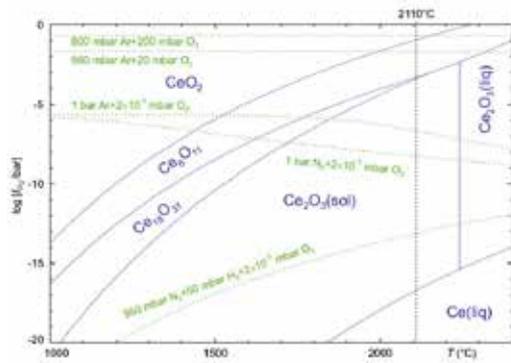


Fig. 8: Predominance diagram Ce-O<sub>2</sub>, the blue solid lines show the stability regions of Ce and its oxides as functions of oxygen fugacity  $f_{O_2}$  and temperature  $T$ . The green dotted lines show the  $f_{O_2}(T)$  that are supplied by different atmospheres used during LHPG. The dashed vertical line indicates the melting point of calcium scandate  $T_f = 2110$  °C.

Abb. 8: Gleichgewichtsdiagramm Ce-O<sub>2</sub>, die blaue Linien zeigen die Stabilitätsgebiete von Ce und seinen Oxiden als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes  $f_{O_2}$  und der Temperatur  $T$ . Die grünen gepunkteten Linien zeigen  $f_{O_2}(T)$ , der durch verschiedene Atmosphären während des LHPG-Prozesses eingestellt wurde. Die gestrichelte vertikale Linie zeigt die Schmelztemperatur von Kalziumscandate  $T_f = 2110$  °C.

impurity content delivered appropriate conditions. Additionally to the application of a suitable growth atmosphere, high growth rates had to be applied to keep Ca and Ce losses small. Thermodynamic calculations as well as photoluminescence measurements of crystal fibers (Fig. 9) confirm this approach.

#### References

- [1] K. Shimamura, E. G. Villora, K. Muramatsu, N. Ichinose, J. Crystal Growth 275 (2005) 128
- [2] M. Eibschuetz, H. Guggenheim, S. Wemple, I. Camlibel, M. DiDomenico, Phys. Lett. 29A (1969) 409
- [3] M. Eibschuetz, H. Guggenheim, Solid State Commun. 6 (1968) 737
- [4] K. Shimamura, E. G. Villora, J. Fluorine Chemistry 132 (2011) 1040
- [5] M. Rolin and M. Clausier, Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 4 (1967) 42
- [6] J. Philippen, C. Gugushev, R. Bertram, D. Klimm, J. Crystal Growth 363 (2013) 270

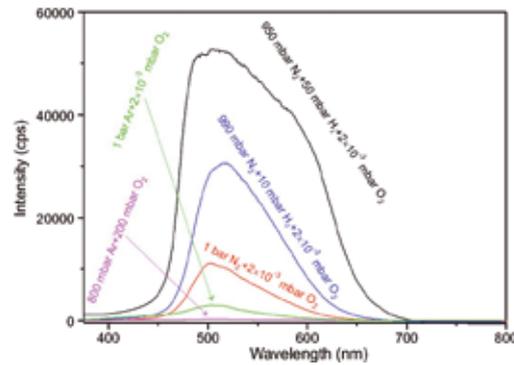


Fig. 9: Photoluminescence spectra of crystal fibers that were crystallized in different atmospheres. The photoluminescence excitation was at 337 nm.

Abb. 9: Photolumineszenzspektren der Kristallfasern, die in unterschiedlichen Atmosphären gezüchtet wurden. Die Anregungswellenlänge lag bei 337 nm.

Die gemessenen Lamellenabstände können mit der empirischen Jackson-Hunt-Gleichung  $\lambda^2 v = K$  gefittet werden, wobei  $\lambda$  der Lamellenabstand ist und  $v$  die Ziehrate. Die Werte für den Materialparameter  $K$  lagen bei  $106,1 \pm 0,2 \mu\text{m}^3/\text{s}$  für das System LiF-LiYF<sub>4</sub> und bei  $87,15 \pm 0,04 \mu\text{m}^3/\text{s}$  für das System LiF-LiGdF<sub>4</sub>.

Im Rahmen einer Doktorarbeit wurden erstmals Untersuchungen zur Züchtung von Cer-dotierten Kalziumscandate-Kristallfasern mittels Laser-heated pedestal growth (LHPG) durchgeführt [6]. Ce<sup>3+</sup> dotierte Oxidkristalle sind ein vielversprechendes Material für die optische Emission im grünen Spektralbereich. Die Hauptprobleme bei der Züchtung von Ce<sup>3+</sup>:CaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Fasern bestehen in der Stabilisierung der Ce<sup>3+</sup>-Ionen und der Aufrechterhaltung der chemischen Stabilität der Schmelze um die Ca-Verdampfung zu unterdrücken. Hierzu ist eine sorgfältige Einstellung der Züchtungsatmosphäre nötig. Während dreiwertiges Cer durch eine eher reduzierende Atmosphäre stabilisiert wird (Abb. 8), wird die Ca-Verdampfung durch eine oxidierende Atmosphäre unterdrückt. Es stellte sich heraus, dass der Restsauerstoffgehalt bei Einsatz von technischem Stickstoff mit 5 N Reinheit (99,999%) für die Erfüllung beider Forderungen die geeigneten Bedingungen liefert. Neben der benötigten Züchtungsatmosphäre müssen hohe Wachstumsraten eingestellt werden, um die Ca- und Ce-Verdampfungsverluste klein zu halten. Sowohl thermodynamische Rechnungen als auch Photolumineszenzmesungen der Kristallfasern bestätigen diesen Ansatz.

# Gallium Nitride

**Head:** apl. Prof. Dr. D. Siche

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

**Physical Characterization:** Dr. K. Imscher, A. Kwasniewski

**Numerical Modelling:** Dr. K. Böttcher

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

**Funding:** Leibniz Competition (Joint Initiative for Research and Innovation), BMBF

**Cooperations:** Brandenburg University of Technology (BTU), Cottbus; Institute of Applied Physics (IAP), Russian Academy of Sciences (RAS), Nizhny Novgorod, Russia; Leibniz Institute for Plasma Science and Technology (INP), Greifswald

## Overview

Gallium nitride (GaN) is already used as basic semiconductor for opto- and high frequency power electronics. Until now, the lack of cost effective bulk crystals drives the search for growth methods, alternative to free standing layers grown by Halide Vapour Phase Epitaxy (HVPE) on sapphire or on structured template substrates including costly process steps to lower dislocation density. Bulk GaN crystals for homo-epitaxial substrates can reduce dislocation density and thermal stresses in the grown layers by orders of magnitude and enhance the performance of devices significantly. But until now vapour phase growth did not yield in a real breakthrough in this field. HVPE is defect rich, shows low source material conversion and therefore stays expensive. Some groups succeeded in increasing the layer thickness to 5-8 mm to cut wafers from such disks, but did not overcome the other disadvantages. Ammonothermal growth is also far from industrial mass production, but has a better potential to fulfill requirements for cost efficient substrate production. Last year, growth rates of 20  $\mu\text{m}/\text{h}$  were reported for the Scalable Compact Rapid Ammonothermal method [1] for the first time, but scalability as prerequisite for commercial use has not yet been demonstrated.

Growth from Ga vapour stays highly promising for layer deposition. Our focus was on two complementary approaches. The first is the reaction of Ga with plasma-activated nitrogen to GaN. There are different sources of interest. In the main activity we are using for Ga the Physical Vapor Transport (PVT) and microwave plasma for the  $\text{N}_2$  activation. In a newer and somewhat smaller activity at IKZ solution growth is performed in Ga or (more interesting) In melt, oversaturated by *Inductively Coupled Plasma* (ICP) with activated  $\text{N}_2$ . The second one is a Pseudo-Halide Vapor Phase Epitaxy (PHVPE), where the  $\text{CN}^-$  ion acts as chemical Ga transport agent, and controlled C doping at the reaction of GaCN with ammonia to GaN is planned to be achieved.

## Results

### Plasma enhanced growth

The last annual report pointed out two approaches for plasma excitation, barrier discharge and microwave. Barrier discharge worked, but had some inherent disadvantages, thus leading our focus on microwave plasma. The

## Überblick

Galliumnitrid (GaN) wird bereits als Halbleitermaterial für die Opto- und Hochfrequenz-Leistungselektronik genutzt. Bis heute motiviert das Fehlen kostengünstiger Einkristalle die Suche nach Züchtungsverfahren als Alternative zu den freistehenden Schichten, die mit der Halid-Gasphasenepitaxie (HVPE) auf Saphir oder auf strukturierten Template-Substraten, einschließlich teurer Prozessschritte zur Senkung der Versetzungsdichte, gezüchtet werden. Massive GaN-Kristalle für homo-epitaktische Substrate können die Versetzungsdichte und die thermischen Spannungen in den gewachsenen Schichten um Größenordnungen reduzieren und die Leistungsfähigkeit von Bauelementen erheblich verbessern. Aber bis jetzt hat die Züchtung aus der Gasphase zu keinem realen Durchbruch auf diesem Gebiet geführt. HVPE-Material ist defektreich, zeigt eine geringe Nutzung der Ausgangsmaterialien und bleibt daher teuer. Einige Gruppen haben die Schichtdicke erfolgreich auf 5-8 mm erhöht, um Wafer von solchen Platten zu schneiden. Aber sie haben die Nachteile nicht überwunden. Die Ammonothermal-Züchtung ist ebenfalls weit von der industriellen Massenproduktion entfernt, hat aber ein besseres Potential, die Erfordernisse für eine kostengünstige Substratherstellung zu erfüllen. Im vergangenen Jahr wurden zum ersten Mal Wachstumsraten von 20  $\mu\text{m}/\text{h}$  für die skalierbare, kompakte, schnelle Ammonothermal-Methode [1] berichtet. Die Skalierbarkeit als Voraussetzung für die kommerzielle Nutzung wurde aber noch nicht nachgewiesen.

Die Züchtung aus dem Ga-Dampf bleibt sehr erstrebenswert für die Schichtabscheidung. Unser Augenmerk lag auf zwei sich ergänzenden Methoden. Die erste ist die Reaktion von Ga mit plasma-aktiviertem Stickstoff zu GaN. Dabei gibt es zwei verschiedene Aktivitäten. In der Hauptaktivität wird Ga für den physikalischen Gasphasentransport (PVT) benutzt und Mikrowellenplasma für die  $\text{N}_2$ -Aktivierung. In einer neueren und etwas kleineren Aktivität wird aus einer Ga oder (interessanter) In-Schmelzlösung gezüchtet, die mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP) mit aktiviertem  $\text{N}_2$  übersättigt wurde. Die zweite Methode ist eine pseudo-halide Gasphasenepitaxie (PHVPE), bei der das  $\text{CN}^-$ -Ion als chemisches Transportmittel wirkt und die kontrollierte C-Dotierung bei der Reaktion von GaCN mit Ammoniak zu GaN geplant ist.

development of microwave-based plasma was performed in cooperation with the Leibniz Institute for Plasma Science and Technology INP in Greifswald (funded by the Leibniz Competition - Joint Initiative for Research and Innovation) and was supported by the Institute of Applied Physics (IAP) in Nizhni Novgorod, Russia (financially supported by the International Bureau of BMBF).

At the same time another set up was planned and partly realized to grow thin InN layers from In melt solution. In this field we submitted together with two companies a project proposal for the central innovation program for small and medium-sized businesses (Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand - ZIM) at the end of 2012.

#### *Ga PVT and microwave plasma activated nitrogen:*

The model plasma source made of aluminium and described in the last report was advanced to high temperature operation by construction and manufacturing from refractory metal like molybdenum. After delayed delivery, first growth experiments on double side polished sapphire substrates started in January 2012 with the support of our Russian collaborators. In Fig. 1 the plasma source is shown in operation at optimum conditions for ignition.



*Fig. 1: High temperature microwave plasma source in operation at 8 mbar, RT, and 300 W.*

*Abb. 1: Hochtemperatur-Mikrowellenplasmaquelle in Betrieb bei 8 mbar, RT und 300 W.*

The following obstacles complicated the mechanical tuning of the cavity (minimization of reflection coefficient):

- optimal resonance condition for discharge ignition and for maximal power coupled into plasma differ from each other;
- interaction between the microwaves and plasma, depending on gas composition and pressure, does not allow accurate prediction of the desired cavity adjustment;
- cavity diameter increases with temperature, the resonance frequency shifts to lower values;
- relative permittivity of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tube used in the coaxial line changes with temperature;

## Ergebnisse

### Plasma-unterstütztes Wachstum

Im letzten Jahresbericht wurden zwei Wege zur Plasmaerzeugung beschrieben, die Barrierenentladung und die Mikrowelle. Die Barrierenentladung funktionierte, hatte aber einige ihr innewohnende Nachteile. Daher legten wir unseren Schwerpunkt auf die Mikrowelle. Die Entwicklung des Mikrowellen-basierten Plasmas wurde in Kooperation mit dem Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie INP in Greifswald (gefördert im Rahmen des Wettbewerbsverfahrens der Leibniz-Gemeinschaft – Pakt für Forschung und Innovation) durchgeführt und unterstützt durch das Institut für Angewandte Physik (IAP) in Nizhni Novgorod, Russland (gefördert durch das Internationale Büro des BMBF).

Zeitgleich wurde ein weiterer Aufbau geplant und teilweise realisiert, um dünne InN – Schichten aus der Schmelzlösung zu züchten. Auf diesem Gebiet haben wir Ende 2012 zusammen mit zwei Firmen ein Projekt beim Zentralen Innovationsprogramm Mittelstand – ZIM eingeworben.

#### *Ga-PVT und Mikrowellen-Plasma aktivierter Stickstoff:*

Die aus Aluminium hergestellte und im letzten Bericht beschriebene Modell-Plasmaquelle wurde, durch Konstruktion und Herstellung aus hochschmelzenden Metallen wie Molybdän, für den Betrieb bei hohen Temperaturen tauglich gemacht. Nach verspäteter Lieferung wurden im Januar 2012 mit Unterstützung unserer russischen Partner die ersten Züchtungsexperimente auf beidseitig poliertem Saphirsubstrat begonnen. Abb. 1 zeigt die Plasmaquelle in Betrieb unter den Bedingungen für die optimale Zündung.

Die folgenden Probleme machten das mechanische Abstimmen des Resonators (zur Minimierung des Reflexionskoeffizienten) schwierig:

- die optimalen Resonanzbedingungen für das Zünden der Entladung und für das maximale Einkoppeln von Leistung in das Plasma sind voneinander verschieden;
- die Wechselwirkung zwischen Mikrowellen und Plasma, die von der Gaszusammensetzung und dem Druck abhängt, erlaubt keine exakte Vorhersage der gewünschten Abstimmung des Resonators;
- der Resonatordurchmesser wächst mit der Temperatur, damit verringert sich die Resonanzfrequenz
- die relative Dielektrizitätskonstante des im Koaxialleiter benutzten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohres ändert sich mit der Temperatur;
- das Abstimmen (Ändern des Abstandes vom Keim zur Resonatorwand) ist nur bei Raumtemperatur (RT) mit einem Netzwerkanalysator möglich; um den Effekt auf den Plasmabetrieb zu sehen, muss der Netzwerkanalysator durch die Magnetronlinie ersetzt werden.

Aus diesen Gründen ist die Kompensation der thermischen Frequenzverschiebung durch gezieltes Verschieben der Resonanz der Koaxiallinie bei RT nur teilweise erfolgreich. In Zukunft muss die Robustheit der Plasmaquelle verbessert werden.

Die optische Emissionsspektroskopie (OES) wurde zur qualitativen in-situ Plasmacharakterisierung eingesetzt.

- tuning (changing the distance from seed to resonator wall) is possible only by using a network analyzer at room temperature (RT); to see the effect on plasma operation, the analyzer has to be replaced by the magnetron line.

Due to these reasons, the compensation of temperature-related frequency shifts by just off-setting the tuning of the coaxial line at RT is only partially successful. In future, the robustness of the plasma source has to be improved. The Optical Emission Spectroscopy (OES) was utilized for qualitative in-situ plasma characterization. The spectra 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. Additionally, it is possible to get information on plasma temperature from fitting of spectral lines with a commercial program [2]. Additionally, unfavorable vaporized impurities can be detected in principle. In our experiments no Mo lines (e.g. at 340.28 and 344.71 nm) were found, indicating that cavity material is not sputtered significantly during the growth.

In Fig. 2 [3], the spectrum of the growth atmosphere is shown in the range from 280 nm to 425 nm. In contrast to spectra taken at RT, the lines of neutral and ionized molecules,  $N_2^+$  and  $N_2^+$ , and atomic nitrogen N could not be detected at growth temperature. Surprisingly, CN species were unambiguously detected, which means that reactive nitrogen was indeed present and reacted with carbon from insulation felt and susceptor graphite. The lines at 287.42, 294.4, 403.3 and 417.2 nm could be related to Ga [4], suggesting that screening effects by Ga vapour and/or droplets do not severely affect the plasma formation.

Obviously, with increasing source temperature, as soon as Ga appears in the vapour, intensities of Ga lines increase and intensities of  $N_2^+$  lines decrease. Due to inelastic collisions of electrons with Ga (at lower energy levels than  $N_2$ ), fast electrons quickly lose their energy and cannot excite nitrogen, leading to absence of  $N_2^+$  emission lines. Nevertheless, enough electrons could be able to excite nitrogen into an active metastable state  $N_2^+(A^3\Sigma_u^+)$  with energy just slightly above Ga ionization level of 6 eV and therefore relatively large densities of metastable  $N_2^+$  would be expected.

Figs. 3a and 3b [3] show typical GaN layers after 4 h growth on sapphire and etching of excess Ga in HCl:H<sub>2</sub>O mixture (1:2). In case of sample (a), plasma was not burning steadily during the whole growth time and a large amount of Ga excess was found on the seed after the process. Ga is known to catalyse GaN decomposition. The in-situ etching action of excess Ga hinders the coalescence of crystallites and leads to the formation of small pits on their top surface. The crystallites shown in Fig. 5b are smaller, without top surface pits and were grown without visible Ga excess.

EDX maps confirmed that these crystallites consist of GaN. Aluminium and oxygen, most probably coming from

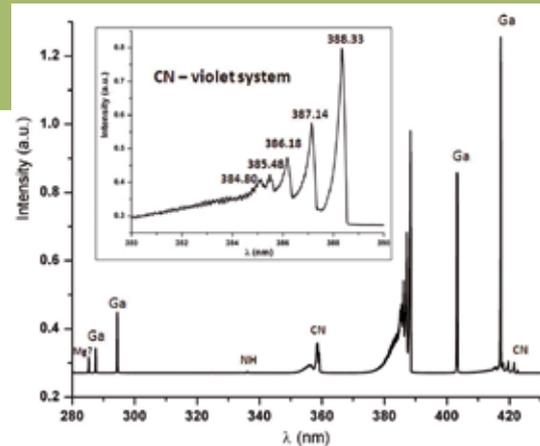


Fig. 2: OES spectrum of nitrogen plasma and Ga vapour under growth conditions ( $T_s = 1300$  °C,  $p_{N_2} = 400$  mbar), insert: violet system of CN molecule in higher resolution [3]

Abb. 2: OES-Spektrum des Stickstoff-Plasmas und Ga-Dampfes unter Züchtungsbedingungen ( $T_s = 1300$  °C,  $p_{N_2} = 400$  mbar), eingefügt: das violette System des CN-Moleküls in höherer Auflösung [3]

Die Spektren können als Marker für die Anregungseffizienz benutzt werden, da sie die Betriebsparameter für kontrolliertes GaN-Wachstum im metastabilen Bereich des Phasendiagrammes repräsentieren. Plasmaparameter für maximale Linienintensitäten sollten zu maximalen Wachstumsraten führen. Es ist auch möglich, Informationen zur Plasmatemperatur aus dem Fitten der Spektrallinien mit einem kommerziellen Programm zu erhalten [2]. Außerdem können prinzipiell ungewollt verdampfte Verunreinigungen nachgewiesen werden. In unseren Versuchen wurden keine Mo-Linien (z.B. bei 340.28 und 344.71 nm) gefunden, was darauf hinweist, dass das Resonatormaterial während der Züchtung nicht signifikant gesputtert wurde.

In Abb. 2 [3] wird das Spektrum der Züchtungsatmosphäre im Bereich von 280 bis 425 nm gezeigt. Im Gegensatz zu Spektren, die bei RT aufgenommen wurden, fehlen bei Züchtungstemperatur die Linien der neutralen  $N_2$ - und der ionisierten  $N_2^+$ -Moleküle. Überraschenderweise wurde CN zweifelsfrei nachgewiesen, was darauf hindeutet, dass reaktiver Stickstoff tatsächlich vorhanden ist und mit Kohlenstoff aus dem Isolierfilz und Suszeptorgraphit reagiert hat. Die Linien bei 287,42, 294,4, 403,3 und 417,2 nm konnten Ga zugeordnet werden [4], was bedeutet, dass Abschirmungseffekte durch Ga-Dampf und/oder -tropfen die Plasmaentstehung nicht ernsthaft behindern.

Offenbar steigt mit steigender Temperatur, sowie Ga im Dampf erscheint, die Intensität der Ga-Linien und die Intensität der  $N_2^+$ -Linien sinkt. Wegen der unelastischen Stöße der Elektronen mit Ga (bei einem niedrigeren Energieniveau als für  $N_2$ ), verlieren schnelle Elektronen rasch ihre Energie und können Stickstoff nicht mehr anregen, was zum Fehlen der  $N_2^+$ -Emissionslinien führt. Trotzdem könnten genügend Elektronen in der Lage sein, Stickstoff in einen aktiven metastabilen Zustand  $N_2^+(A^3\Sigma_u^+)$  anzuregen, mit Energien leicht über dem Ga-Ionisationsniveau von 6 eV und deshalb stattdessen  $N_2^+$  in hoher Dichte produzieren.

Die Abb. 3a und 3b [3] zeigen typische GaN-Schichten nach 4 h Wachstum auf Saphir und Ätzen des überschüs-

the sapphire substrate, were found at a very low concentration, while carbon was detected at even lower level as expected. Plasma is enclosed by the Mo cavity and should not come in contact with graphite parts. But the carbon map showed some particle-like spots, which might be tiny dust from the surrounding graphite susceptor and isolation felt transported by carrier gas. The full width at half maximum (FWHM) of high resolution X-ray diffraction (HRXRD) measurements was 0.60 deg (2160 arcsec). This high value is reasonable since crystal quality improves with layer thickness and stress relaxation after delamination from the sapphire substrate.

#### InN solution growth from ICP activated nitrogen:

InN has the highest nitrogen partial pressure of the Al-Ga-In nitride family and is therefore especially difficult to grow, which makes plasma enhanced growth very attractive. Nevertheless, growth rates from gas phase as shown e.g. by MEAglow Ltd Canada using remote plasma source at low pressure are small, and layers are thin and highly defective. We decided to employ  $N_2$  activated by *Inductively Coupled Plasma* (ICP) in a system developed together with two industrial partners. In the prototype set up (Fig. 4), the energetic nitrogen ions and excited neutrals are generated in close proximity to the In melt in order to saturate the melt surface and heat up this area at the same time. In this way, the temperature gradient over the melt height provides enhanced diffusive transport to the seed at the bottom of the melt. Eventually, an increased growth rate as compared to solely chemical solution techniques for InN is expected.

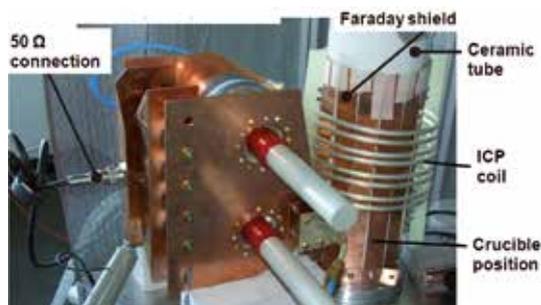


Fig. 4: Prototype of ICP plasma source for small RF power.

Abb. 4: Prototyp einer ICP-Plasmaquelle für geringe HF-Leistung.

#### PHVPE growth of GaN:C layers

In this novel approach for GaN layer growth, instead of chloride ions as in HVPE, cyano ions act as transport agent for Ga. The thermodynamic reactions postulated in former models could be confirmed by quantum chemical ab initio calculations [5]. In case of uncontrolled HCN formation by the reaction of  $NH_3$  with graphite parts, carbon inclusions are formed in the GaN layer. A carbon free setup was developed to establish the PHVPE process with controlled 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 is the topic of

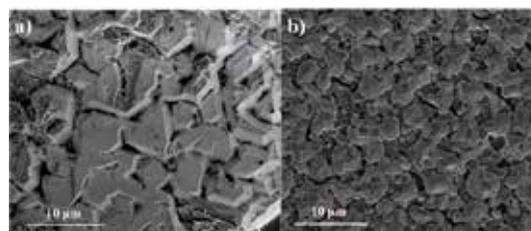


Fig. 3: Sample surfaces of GaN crystallites on sapphire grown with (a) and with no visible (b) Ga excess (SEM image)

( $T_{source} = 1300^\circ C$ ,  $T_{growth} \gg 1000^\circ C$ ,  $p = 400$  mbar, growth duration 4 h) [3].

Abb. 3: Oberfläche der GaN-Kristallite auf Saphir gewachsen mit (a) und ohne sichtbaren (b) Ga-Überschuss (REM-Bild)

( $T_{Quelle} = 1300^\circ C$ ,  $T_{Wachstum} \gg 1000^\circ C$ ,  $p = 400$  mbar, Züchtungsdauer 4 h) [3].

signen Ga in einer  $HCl:H_2O$  - Lösung (1:2). Im Fall der Probe (a) brannte das Plasma nicht ständig während der gesamten Wachstumszeit und nach dem Prozess wurde auf dem Keim ein großer Ga-Überschuss gefunden. Ga ist dafür bekannt, dass es die GaN-Zersetzung katalysiert. Die in-situ Ätzwirkung des überschüssigen Ga behindert die Koaleszenz der Kristallite und führt zur Entstehung kleiner Gruben auf ihren Oberflächen. Die in Abb. 5b gezeigten Kristallite sind kleiner, ohne Gruben auf der Oberfläche und wurden ohne sichtbaren Ga-Überschuss gezüchtet. EDX-Bilder bestätigen, dass diese Kristallite aus GaN bestehen. Aluminium und Sauerstoff, die höchst wahrscheinlich aus dem Saphirsubstrat kommen, wurden mit einer sehr geringen Konzentration gefunden, Kohlenstoff wurde sogar auf einem geringeren Niveau nachgewiesen als erwartet. Das Plasma wird räumlich durch die Mo-Kavität begrenzt und sollte daher nicht mit Bauteilen aus Kohlenstoff in Kontakt kommen. Aber das Kohlenstoffbild zeigt einige teilchenartige Flecken, die feiner, durch das Trägergas transportierter Staub aus dem umgebenden Graphitsusceptor und der Filzisolierung sein könnten. Die volle Breite beim halben Maximum (FWHM) der hoch auflösenden Röntgenbeugungslinien (HRXRD) betrug 0.60 deg (2160 arcsec). Dieser hohe Wert ist verständlich, da sich die Kristallperfektion mit der Schichtdicke und mit der Spannungsrelaxation nach der Schichtablösung vom Saphirsubstrat verbessert.

#### InN-Lösungszüchtung aus ICP-aktiviertem Stickstoff

InN hat den höchsten Stickstoff-Partialdruck der Al-Ga-In-Familie und ist deshalb besonders schwer zu züchten. Das macht das Plasma-gestützte Züchten besonders attraktiv. Trotzdem sind die Wachstumsraten aus der Gasphase, wie sie z.B. von der Firma MEAglow Ltd, Kanada, gezeigt werden, die eine Remote-Plasmaquelle bei geringem Druck verwendet, gering und die Schichten sind dünn und sehr defektreich. Wir entschieden, mit induktiv gekoppelten Plasma (ICP) angeregten Stickstoff in einem System zu verwenden, dass zusammen mit zwei Industriepartnern entwickelt wird. Im Prototyp dieses Systems

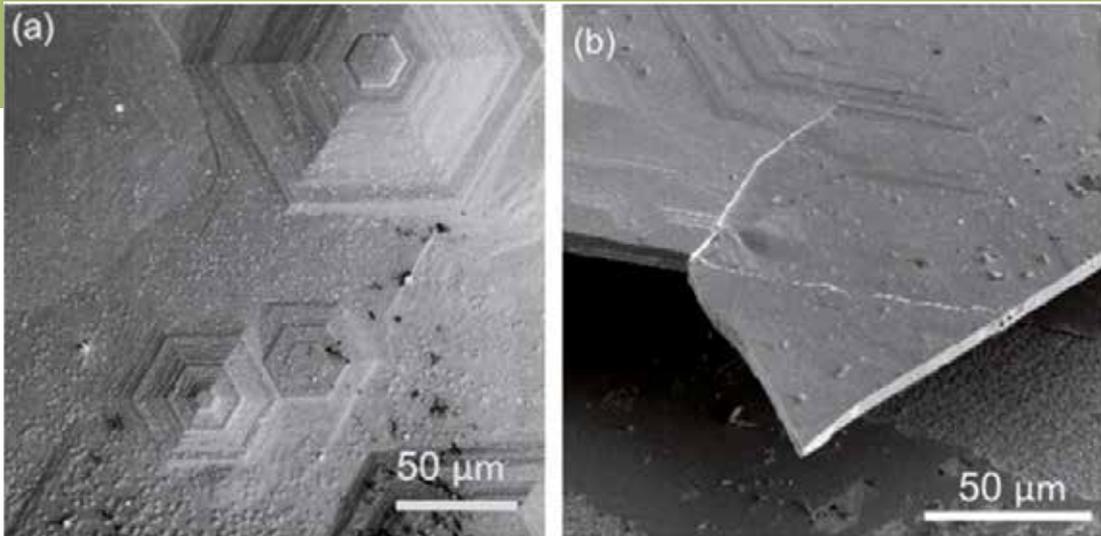


Fig. 5: SEM image of GaN on  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (a) defective area of GaN (b) self-separated GaN layer, underneath is the  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate [6]  
 Abb. 5: REM-Bild von GaN auf  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (a) defektreiches GaN-Gebiet (b) selbstseparierte GaN-Schicht, darunter ist das  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrat [6]

a project (QuartzGaN) in collaboration with the institute of solid state physics at the Technical University Berlin submitted to the DFG.

In parallel, the uncontrolled PHVPE method was used to grow GaN directly on  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100) substrates pre-treated with an in-situ low-temperature nitridation step in NH<sub>3</sub> at 800-1000°C [6]. The growth facilitated two modes of Ga transport, one by Ga oxide and the second one by Ga cyanide. By using Ga<sub>2</sub>O as a transport agent, a layer of GaN with higher dislocation densities than in the second step with GaCN as transport agent was grown.

Despite difference in crystal structures, lattice mismatch, and high defect density of the initially grown GaN layer, a sharp interface boundary to the  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate was observed in HRTEM. At the same time, domains with an inclination angle of about 62° from the c-plane of GaN were locally observed, assumingly to better accommodate the lattice mismatch. Beyond this first defective area, the layer quality in terms of dislocation densities was significantly improved (in the range of  $4 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ). It was found that optimization of the initial nitridation process is essential for the further improvement of GaN crystalline quality. Self-separation of the bulk GaN from the Ga-oxide substrate at room temperature is facilitated by growth on cleavage planes of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as well as by the limited connection of the grown layer to the substrate. The self separation achieved is promising for future applications where easy separation of grown GaN from the substrate is required.

#### References

- [1] Y. Mikawa, H. Fujisawa, K. Kamada, M. Saito, S. Kawabata, Y. Kagamitani, and T. Fujimori, Bulk GaN crystals grown by Acidic Ammonothermal Technology, Mitsubishi Chemical Corporation, Proceedings of IWN2012, October 14-19, 2012, Sapporo, Japan
- [2] [www.specair.com](http://www.specair.com)
- [3] R. Zwierz, S. Golka, K. Kachel, D. Siche, R. Fornari, P. Sennikov, A. Vodopyanov, A. V. Pipa, Cryst. Res. Technol. 48 (2013), 186

(s. Abb. 4) werden die energiereichen Stickstoffionen und angeregten Neutralteilchen in enger Nähe zur In-Schmelze erzeugt, um die Schmelzoberfläche damit zu sättigen und dieses Gebiet gleichzeitig zu erwärmen. Auf diese Weise bewirkt der Temperaturgradient über der Schmelzhöhe einen stärkeren diffusiven Transport zum Keim am Boden der Schmelze. Schließlich wird eine im Vergleich zur rein chemischen Lösungstechnik erhöhte Wachstumsrate für InN erwartet.

#### PHVPE-Züchtung von GaN:C-Schichten

In diesem neuen Zugang zur GaN-Epitaxie agiert an Stelle des Chlorions wie in der HVPE, das Cyano-Ion als Transportmittel für Ga. Die in früheren Modellen postulierten thermodynamischen Reaktionen konnten durch quantenchemische ab initio – Rechnungen [5] bestätigt werden. Im Fall der unkontrollierten HCN-Bildung bei der Reaktion von NH<sub>3</sub> mit Graphitteilen entstehen in der GaN-Schicht Kohlenstoff-Einschlüsse. Es wurde ein kohlenstofffreier Aufbau entwickelt, um den PHVPE-Prozess mit einer kontrollierten gasförmigen Kohlenstoffzufuhr (Methan oder Propan) zu etablieren. Das Ziel ist, eine wohl definierte C-dotierte, semi-isolierende GaN-Schicht zu züchten und die Rolle des Kohlenstoffs als tiefen Akzeptor bei einem, für das im PHVPE-Prozess typischem Dotierniveau zu klären. Dies ist der Gegenstand eines Projektes (QuarzGaN), das zusammen mit dem Institut für Festkörperphysik der Technischen Universität Berlin bei der DFG eingereicht wurde.

Gleichzeitig wurde die unkontrollierte PHVPE-Methode benutzt, um GaN direkt auf  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100) – Substraten, die mit einem in-situ Tieftemperatur-Nitrier-Schritt vorbehandelt wurden, in NH<sub>3</sub> bei 800-1000°C zu züchten [6]. Das Wachstum beinhaltete zwei Ga-Transportmoden, eine durch Galliumoxid und die zweite durch Galliumcyanid. Nutzt man Ga<sub>2</sub>O als Transportmittel, wächst eine GaN-Schicht mit höherer Versetzungsdichte als im zweiten Schritt mit GaCN als Transportmittel.

Ungeachtet der unterschiedlichen Kristallstrukturen, der Gitterfehlpassung und der hohen Defektdichte in der

- [4] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/galliumtable2.htm>
- [5] O.B. Gadzhiev, P.G. Sennikov, A.I. Petrov, D. Siche, *Cryst. Growth Des.* 13 (2013) 1445
- [6] K. Kachel, M. Korytov, D. Gogova, Z. Galazka, M. Albrecht, R. Zwierz, D. Siche, S. Golka, A. Kwasniewski, M. Schmidbauer, R. Fornari; *CrystEngComm*, 14, (2012) 8536

zuerst gewachsenen GaN-Schicht wurde im HRTEM eine scharfe Grenzfläche zum  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Substrat beobachtet. Gleichzeitig wurden lokal Domänen mit einem Neigungswinkel von  $62^\circ$  von der c-Fläche beobachtet, vermutlich um die Gitterfehlpassung besser aufzunehmen. Jenseits dieses ersten defektreichen Gebietes verbessert sich die Schichtperfektion hinsichtlich der Versetzungsdichte signifikant (im Bereich von  $4 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ). Es stellte sich heraus, dass die Optimierung des ursprünglichen Nitrierprozesses für die weitere Verbesserung der kristallinen Qualität des GaN wesentlich ist. Die Selbstseparation des massiven GaN vom Ga-Oxidsubstrat bei Raumtemperatur wird sowohl durch das Wachstum auf Spaltflächen des  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  als auch durch die begrenzte Verbindung der gewachsenen Schicht zum Substrat erleichtert. Die erreichte Selbstseparation ist für solche zukünftigen Anwendungen wünschenswert, wo die Trennung des gewachsenen GaN vom Substrat erforderlich ist.

# Aluminium Nitride

**Head:** Dr. J. Wollweber

**Team:** Dr. A. Dittmar, Dr. C. Gugushev, C. Hartmann, S. Kollowa, F. Langhans, A. Wagner

**Characterization:** Dr. K. Irmischer, A. Kwasniewski, M. Schmidbauer, T. Schulz

**Electron Microscopy:** Dr. M. Albrecht

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

**Equipment Maintenance and Development:** R.-P. Lange, M. Ziem

**External Funding:** BMWi (ZIM); BMBF; DFG

**Cooperations:** Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung; Berlin; CrysTec GmbH; Berlin; FCT Ingenieurkeramik GmbH, Frankenblick; Ferdinand-Braun-Institut; Leibniz-Institut für Höchstfrequenztechnik, Berlin; IBF Electronic GmbH & Co. KG, Ober-Ramstadt; Kistler Instrumente AG, CH; Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V., Greifswald; Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg; Technische Universität Bergakademie Freiberg; Technische Universität Berlin Technische Universität Chemnitz, Institut für Physik; Universität Bayreuth; Universität Potsdam; Universität Ulm



## Introduction

Future applications for deep UV light emitters and fast power devices will be based on AlGaN epitaxial structures of highest crystalline quality. For this task, AlN substrates with high structural perfection (etch pit densities  $< 10^4 \text{ cm}^{-2}$ ) and sizes of industrial relevance ( $\varnothing > 1''$ ) are indispensable. As it stands, they can only be prepared by homoepitaxial growth of AlN bulk crystals by the sublimation-recondensation (PVT) method, which is in focus of the AlN research at IKZ.

Because of the lack of commercially available high quality single crystalline AlN seeds, initial seeds were developed by the AlN team on the basis of spontaneously nucleated freestanding AlN crystals as reported earlier. The obtained crystals have to be cut, lapped, and mechanically polished to be used as substrates in subsequent homoepitaxial AlN bulk growth. Based on these achievements, a technology for the homoepitaxial growth of AlN bulk crystals by sublimation was developed in the report period. AlN wafers from this process have been successfully provided to partners (e.g. in the Berlin WideBase framework [1]) for first test runs and precise determination of material parameters. Some wafers were finished with chemo-mechanical planarization (CMP) which is also developed in-house to provide state-of-the-art surfaces.

## Results

The growth runs were mostly performed in crucibles developed and prepared in-house. Own investigations of the last years showed that crucible materials made from sintered tantalum carbide (TaC) powder are most appropriate for the ambitious requirements during AlN single crystalline growth. Generally, these materials withstand high temperatures and aggressive gaseous species for a long time without damage or delivering metal impurities to the grown AlN crystals. Nevertheless, the durability of such crucibles suffers from grain growth as well as from different thermal expansion coefficients as AlN is deposited on the TaC surface. In consequence, crucibles, crucible lids, and the grown crystals tend to crack. To avoid this effect, we explored crucible materials with thermal expansion coefficients adapted to crystalline

## Übersicht

Zukünftige Anwendungen von UV-C-Lichtemittern und schnellen Leistungsbau-elementen werden auf AlGaN-Epitaxi-Strukturen mit sehr guter kristalliner Qualität beruhen. Für diese Zwecke sind AlN-Substrate mit einer hohen strukturellen Perfektion (Ätzgrubendichte  $< 10^4 \text{ cm}^{-2}$ ) in industrierelevanter Größe ( $\varnothing > 1''$ ) unverzichtbar. Nach gegenwärtigem Wissensstand können diese ausschließlich durch das Wachstum von AlN-Volumenkristallen auf art-eigenen Keimen durch die Sublimations-Rekondensations-Methode (PVT) hergestellt werden. Daher steht diese Methodik im IKZ im Fokus der AlN-Entwicklung.

Hochperfekte einkristalline AlN-Keime sind allerdings kommerziell nicht verfügbar. Wie bereits früher berichtet, wurden daher die ersten Keime für den Start der Technologieentwicklung durch das AlN-Team auf der Basis von spontan nukleierten und freistehend gewachsenen AlN-Kristallen hergestellt. Die so erhaltenen Kristalle wurden in Wafer zersägt, die dann geläppt und mechanisch poliert als arteigene Substrate in darauf folgenden Züchtungsversuchen Anwendung fanden. Auf dieser Grundlage wurde im Berichtszeitraum eine Technologie für die AlN-Volumenkristallzüchtung auf Eigenkeimen entwickelt. AlN-Wafer aus diesem Prozess sind an Partner, beispielsweise im Projekt „Wachstumskern Berlin WideBaSe“ [1], für erste Schichtabscheidungsversuche und für die Bestimmung von Materialeigenschaften bereitgestellt worden.

Einige Wafer wurden mittels chemo-mechanischer Politur (CMP) veredelt. Diese Variante der Politur ist ebenfalls im IKZ entwickelt worden und liefert eine Oberflächenqualität für höchste Ansprüche.

## Ergebnisse

In den meisten Fällen fanden für die Züchtungsversuche Tiegel Verwendung, die im IKZ entwickelt und hergestellt wurden. Eigene Untersuchungen während der vergangenen Jahre hatten gezeigt, dass gesintertes Tantalcarbide (TaC) unter den extremen Bedingungen der AlN-Einkristallzüchtung das geeignetste Tiegelmateriale ist. Im Allgemeinen widersteht dieses Material den hohen Temperaturen und den aggressiven gasförmigen Spezies über einen langen Zeitraum, ohne dass metallische Verun-

AlN [2]. The issue could be successfully resolved by addition of W powder to TaC. Thanks to the cooperation with an industrial partner (FCT Ingenieurkeramik GmbH, Frankenblick), different methods of treatment were used depending on geometry and final application of the sintered parts.

Hot Isostatic Pressing (HIP) and Field Assisted Sintering Technology (FAST) were both evaluated by FCT to get plates and plate-like parts with slight curvature. Cold Isostatic Pressing (CIP) followed by hot sintering for pronounced three-dimensional shapes were realized using in-house equipment. In parallel, the temperature dependence of thermal expansion coefficients of the TaC/W samples, AlN, and W and TaC as feedstocks were determined with high accuracy (up to 1400 °C) by in-situ XRD measurements in a special high vacuum furnace at the IKZ. Newly gained material data from these measurements as well as the technology for preparing gas tight sintered TaC/W crucibles was transferred to the partner FCT. The developed components were tested in the sublimation process and should be available for use in the regular growth process shortly.

Growth of spontaneously nucleated, freestanding AlN single crystals was further optimized. Isometric AlN crystals with dimensions up to 15 x 15 x 10 mm<sup>3</sup> could be grown on a nucleation sheet in the free space between source material and lid of the crucible at growth temperatures of T = 2200 °C. The crystals reveal a nearly perfect structural quality (rocking curve FWHM 11-18 arcsec, close to the measurement limit). {0001} oriented wafers cut from these crystals show etch pit densities EPD < 10<sup>2</sup> cm<sup>-2</sup> in the middle and EPD < 10<sup>4</sup> cm<sup>-2</sup> near to the edge of the wafers, respectively [3]. Some of the crystals have been processed for use as substrates for test runs in epitaxy at partner sites. But within the report period, cuts from these crystals are mainly scheduled to provide seeds for homoepitaxial growth, as only this technology allows for step-wise further enlargement of the wafer area.

In the literature, homoepitaxial bulk growth of AlN is reported on either basal plane (Al- or N-polarity) [4, 5]. Investigations of the growth habit of spontaneously nucleated, freestanding grown AlN single crystals show a large (000-1) facet with step-flow growth patterns and pronounced prismatic facets (Fig. 1), whereas only a small or even no (0001) facet forms on the opposite side. At all growth conditions explored at the IKZ, the N-polar [000-1] growth direction appears as the only appropriate for homoepitaxial growth with subsequent crystal enlargement. Growth on the N-polar (0001) facet at moderate supersaturations ( $\Delta T = 5-10$  K/cm) should provide stable and smooth growth interfaces, which is in accordance to literature reports [4]. Comparing the concentrations of main impurities (carbon, oxygen, silicon) of our crystals with specimen grown by other researchers in different crucible materials, we are confident that the impurity content – stemming from both the AlN

reinigungen in relevanter Menge freigesetzt und in den wachsenden Kristall eingebaut werden.

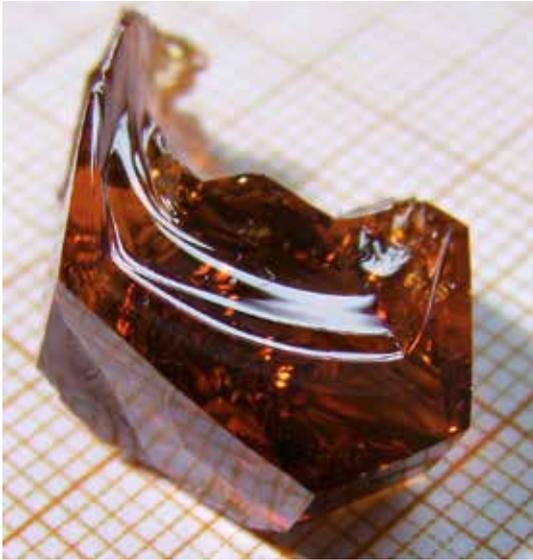
Leider wird die Lebensdauer dieser Tiegel durch Kornwachstum im gesinterten Material und durch die Auswirkungen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen der TaC-Oberfläche und dem darauf abgeschiedenen AlN verringert. In der Konsequenz neigen Tiegel, Tiegeldeckel und gewachsener Kristall zur Rissbildung.

Um diesen Effekt zu vermeiden sind Tiegelmateriale entwickelt worden, deren thermisches Ausdehnungsverhalten dem des einkristallinen AlN in a-Richtung angepasst ist [2]. Das grundlegende Prinzip zur Lösung dieser Problemstellung bestand in der Zugabe von W-Pulver zum TaC. Dank der Kooperation mit einem Industriepartner (FCT Ingenieurkeramik GmbH, Frankenblick) konnten in Abhängigkeit von der Geometrie und dem Einsatzzweck der gesinterten Teile unterschiedliche Herstellungsmethoden genutzt werden. Bei FCT wurden dabei sowohl das heißisostatische Pressen (HIP) als auch die Field Assisted Sintering Technology (FAST) für die Herstellung von Platten als auch von plattenähnlichen Geometrien mit geringen Kurvenanteilen untersucht. Kaltisostatisches Pressen (CIP) gefolgt von Hochtemperatursinterung ist im IKZ für die Herstellung von betont dreidimensionalen Formen realisiert worden.

Parallel dazu sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von TaC/W-Proben, AlN und der Ausgangsmaterialien W und TaC durch temperaturabhängige Präzisionsmessungen mittels Röntgenbeugung bis 1400 °C in einem speziellen Hochvakuum-Ofen am IKZ bestimmt worden. Die so gewonnenen Materialdaten wie auch die Technologie zur Fertigung gasdicht gesintertter TaC/W-Tiegel wurden an den Industriepartner FCT transferiert. In standardisierten Sublimationsprozessen wurde die Eignung der entwickelten Komponenten getestet, so dass diese kurzfristig für den regulären Züchtungsprozess zur Verfügung stehen.

Die Züchtung spontan nukleierter und freistehend gewachsener AlN-Einkristalle wurde weiter optimiert. Dabei wuchsen isometrische AlN-Kristalle mit Abmessungen bis zu 15 x 15 x 10 mm<sup>3</sup> auf einem Nukleationsblech im freien Raum zwischen Quellmaterial und Tiegeldeckel bei Wachstumstemperaturen von T = 2200 °C. Die Charakterisierung dieser Kristalle mittels Röntgenbeugung ergab FWHM-Werte zwischen 11-18 arcsec, die nahe an der instrumentellen Messgrenze liegen und eine perfekte strukturelle Qualität der Kristalle bestätigen. Weitere Untersuchungen ergaben auf {0001}-orientierten Wafers aus diesen Kristallen Ätzgrubendichten von typischerweise < 10<sup>2</sup> cm<sup>-2</sup> im Zentrum und < 10<sup>4</sup> cm<sup>-2</sup> im Randbereich [3].

Einige AlN-Kristalle sind weiter verarbeitet worden, um Epitaxie-Substrate für Partner bereitstellen zu können. Die Mehrzahl der Kristalle wurde während des Berichtszeitraums allerdings zur Gewinnung von Keimen für das homoepitaktische Wachstum eingesetzt, da nur diese



*Fig. 1: AlN crystal, spontaneously nucleated and freestanding grown on a nucleation sheet; well developed N-polar (000-1) facet (on top) and prismatic sides; the Al-polar backside (not shown here) is macroscopically rough and no (0001) facet developed*

*Abb. 1: AlN-Einkristall, spontan nukleiert und freistehend gewachsen auf einem Nukleationsblech; gut ausgebildete N-polare (000-1) Facette (oben) und prismatische Seitenflächen; die Al-polare Rückseite (unten, hier nicht erkennbar) ist makroskopisch rau, die (0001) Facette ist nicht entwickelt.*

starting material and the crucible – decisively influences facet formation and stability as well as growth rates in different orientations, thus governing crystal habit and morphology at a given growth temperature.

Sublimation growth on simply mechanical polished (000-1) AlN wafers leads to three-dimensional growth patterns without step flow (Fig. 2a). Obviously, reconstruction by high temperature sintering does not suffice in this case. The subsurface damage on the initial growth interface must be removed first. This requires surface finishing with chemo-mechanical planarization (CMP), for which a process based on an alkaline environment is developed in-house. Success of CMP technology development is indicated by the nearly perfect morphology and structural surface quality of initial layers of AlN grown on CMP-finished AlN substrates (Fig. 2b). However, the total polishing time has to be further reduced for regular use. In the meantime, for substrate preparation the expensive CMP can be replaced by a fast thermal annealing step. In both cases, the FWHM values were about 25 arcsec. However, thermal annealing leads to macroscopic unevenness and thus is not applicable for epi-ready surface preparation.

First homoepitaxial growth experiments with flat seed holders showed parasitic growth with deposition rates 1.5 times larger than those measured on (000-1) faces. The polycrystalline rim always tends to overgrow

Technologie eine schrittweise Vergrößerung der Waferfläche unter Erhaltung der hohen strukturellen Perfektion erlaubt.

In der Literatur wurde über homoepitaktisches Wachstum von AlN auf einer der beiden Basalflächen (Al- oder N-polar) berichtet [4, 5]. Eigene Untersuchungen des Kristallhabitus von spontan nukleierten und freistehend gewachsenen AlN-Einkristallen zeigen große (000-1)-Facetten mit Stufenfluß und gut definierte Prismenflächen (Abb. 1). Dagegen waren (0001)-Facetten auf der entgegengesetzten Seite nur klein oder gar nicht ausgebildet.

Unter allen am IKZ untersuchten Bedingungen erschien daher die N-polare [000-1]-Richtung als einzig sinnvolle Richtung für homoepitaktisches Wachstum mit nachfolgender Kristallaufweitung. In Übereinstimmung mit Literaturangaben [4] sollten bei Wachstum auf der N-polaren Facette bei moderater Übersättigung ( $\Delta T = 5 \dots 10 \text{ K/cm}$ ) stabile und glatte Wachstumsgrenzflächen gewährleistet sein.

Ein Vergleich der Konzentrationen der Hauptverunreinigungen (C, O und Si) in unseren Kristallen mit Proben auswärtiger Gruppen, die in anderen Tiegelmaterialien gezüchtet wurden, begründet für uns die Vermutung, dass aus dem AlN-Quellmaterial und dem Tiegel freigesetzte Verunreinigungen die Facettenbildung und Facettenstabilität wie auch die kristallographisch anisotropen Wachstumsraten entscheidend beeinflussen. Dadurch werden letztlich Habitus und Morphologie der Kristalle bestimmt.

Sublimationszüchtung auf mechanisch polierten (000-1)-AlN-Wafern führt zu dreidimensionalem Wachstum ohne Stufenfluß (Abb. 2a). Offensichtlich reicht in diesem Fall die hohe Temperatur nicht für eine Rekonstruktion der Oberfläche aus. Die strukturellen Störungen in dieser Schicht müssen zunächst beseitigt werden. Dazu ist eine Oberflächenbehandlung durch CMP erforderlich. Ein entsprechender Prozess auf alkalischer Basis wurde im IKZ speziell entwickelt, wobei der Erfolg der CMP-Entwicklung dadurch sichtbar wird, daß eine dünne aufgewachsene AlN-Schicht eine nahezu perfekte Morphologie und eine hohe strukturelle Qualität zeigt, was sich in einem geordnetem Stufenfluß äußert (Abb. 2b). Für eine reguläre Nutzung muß die Bearbeitungszeit jedoch noch stark reduziert werden.

Alternativ kann die aufwendige CMP zwischenzeitlich durch einen vergleichsweise schnellen Temperschnitt ersetzt werden. In beiden Fällen liegen die erreichbaren FWHM-Werte bei 25 arcsec. Allerdings führt die thermische Behandlung zu makroskopischen Unebenheiten und ist deshalb für die Präparation von großen epitaxietauglichen Oberflächen nicht geeignet.

Erste Versuche mit homoepitaktischem Wachstum auf einem flachen Keimhalter haben gezeigt, dass die Wachstumsrate des polykristallinen, parasitisch abgeschiedenen AlN etwa eineinhalb Mal so hoch ist wie die des einkristallinen Materials auf den (000-1)-Keimflä-

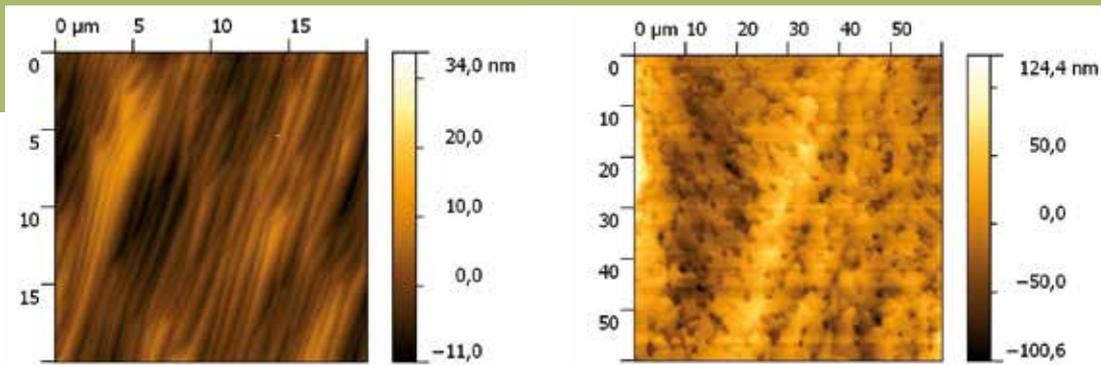


Fig. 2a: AlN layer grown on mechanical polished (000-1) AlN wafer, AFM image

Abb. 2a: AlN-Schicht, gewachsen auf einem mechanisch polierten (000-1)-AlN-Wafer, dreidimensionale Keimbildung, AFM-Abbildung

Fig. 2b: AlN layer grown on (000-1) AlN wafer finished by CMP, AFM image

Abb. 2b: AlN-Schicht, gewachsen auf einem (000-1)-AlN-Wafer, Oberfläche behandelt durch CMP, regulärer Stufenfluss, AFM-Abbildung

the single crystalline center. In order to obtain continuous crystal enlargement unobstructed by any parasitic growth, two conditions must be met. First, the nucleation rate in areas adjacent to the seed should be kept to a minimum. Second, a slightly convex temperature field is required in front of the AlN seed. For this purpose a pedestal-like seed holder has been designed by means of numerical simulations (Virtual Reactor for AlN, STR GmbH) (Fig. 3). The radiation shield increases the temperature in adjacent areas by more than 15 K in comparison to the seed holder area. By this way, a deposition of polycrystalline material can almost completely be prevented, and there is no contact between the growing crystal and deposited parasitic material. The convex temperature field is accomplished by the use of a pedestal seed holder which was mounted on the TaC seed holder by ceramic adhesive.

Growth experiments have shown that although the temperature field adjacent to the seed area is quite convex, the crystal enlargement stays moderate, e.g. from  $\varnothing 9$  mm to  $\varnothing 12$  mm over a growth distance of 8 mm (Fig. 4). As a result, formation of stress-induced defects can be almost avoided. Dominating facets of the crystal habit are again basal (000-1) and prismatic {10-10} ones. The corresponding XRD FWHM values are 13-18 arcsec. The structural quality is thus perpetuated from the freestanding crystals used as seeds. Reproducibility of the process is steadily increasing due to process parameter optimization. Standardized wafers ( $\varnothing 8$  mm, typ. 550  $\mu\text{m}$  in thickness) as well as first wafers of 10x10 mm<sup>2</sup> are produced on a regular basis and provided to partners for epitaxy and evaluation (Fig. 5).

Further details of the AlN technology development are presented in the Highlight section of this annual IKZ report.

#### References:

- [1] <http://www.berlin-widebase.de>  
 [2] A. Dittmar, Ch. Gugushev, C. Hartmann, S. Golka, A. Kwasniewski, J. Wollweber, R. Fornari; Gas tight sintered material for high temperature sublimation setups; Journal of the European Ceramic Society 33 (2011) 2733

chen. Dadurch kann der polykristalline Rand zu einem Überwachsen der einkristallinen Mitte führen.

Daher müssen zwei Bedingungen erfüllt sein, um eine kontinuierliche Kristallvergrößerung ohne Störung durch das parasitäre Wachstum zu gewährleisten.

Erstens muss die Nukleationsrate auf den Bereichen um den Keim minimiert werden. Zweitens ist in unmittelbarer Nähe zum AlN-Keim ein leicht konvexes Temperaturfeld erforderlich. Zu diesem Zweck wurde mit Hilfe numerischer Simulationen (Virtual Reactor for AlN, STR GmbH) ein podestähnlicher Keimhalter entworfen (Abb. 3). In Verbindung mit einem Strahlungsschild wird so auf den Bereichen um den Keim eine um über 15 K höhere Temperatur eingestellt als auf dem Keimhalter. Dadurch kann die Abscheidung des polykristallinen Materials fast vollständig unterbunden werden. Ein Kontakt des wachsenden Kristalls mit polykristallinem Material wird vermieden. Der konvexe Verlauf des Temperaturfelds läßt sich durch die Form des TaC-Podestes in Verbindung mit der Geometrie des Strahlungsblechs einstellen.

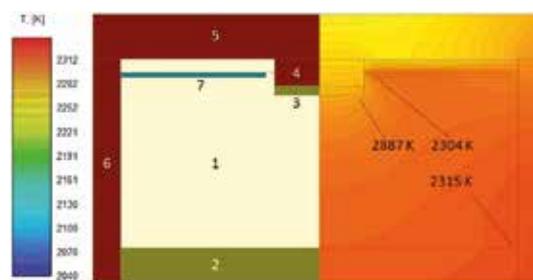


Fig. 3: AlN crucible setup with radiation shield from W, left:

schematic draw, right: calculated temperature distribution (Virtual Reactor for AlN 6.2); 1- growth cell ( $\text{N}_2$ ), 2- AlN source, 3- AlN seed, 4- TaC mesa, 5- TaC crucible lid, 6- TaC crucible, 7- W radiation shield

Abb. 3: Tiegelaufbau für die AlN-Sublimation mit W-Strahlungsschild, links: Schema, rechts: berechnete Temperaturverteilung (Virtual Reactor for AlN 6.2);

1- Züchtungsraum ( $\text{N}_2$ -Füllung), 2- AlN-Quellmaterial, 3- AlN-Keim, 4- TaC-Podest, 5- TaC-Tiegeldeckel, 6- TaC-Tiegel, 7- W-Strahlungsschild



Fig. 4: Homoepitaxial grown AlN crystal ( $\varnothing$  12 mm), final growth interface disturbed by contact with AlN starting material  
 Abb. 4: Homoepitaktisch gewachsener AlN-Kristall ( $\varnothing$ -12 mm), Wachstumsphasengrenze gegen Versuchsende durch Kontakt zum AlN-Quellmaterial gestört

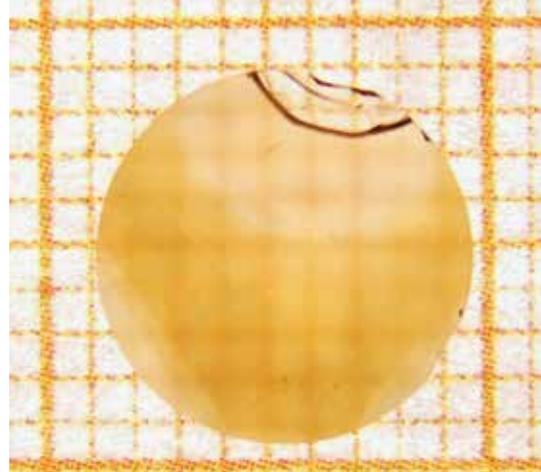


Fig. 5: Standardized AlN wafer ( $\varnothing$ 8 mm, 550  $\mu$ m thickness); CMP on (000-1) or (0001) facet if necessary  
 Abb. 5: AlN-Standardwafer ( $\varnothing$ 8 mm, Dicke 550  $\mu$ m); CMP auf (000-1)- oder (0001)-Facette je nach Verwendung

- [3] C. Hartmann, J. Wollweber, A. Dittmar, K. Irmscher, A. Kwasniewski, F. Langhans, T. Neugut, M. Bickermann, Japanese Journal of Applied Physics 52 (2013) 08JA06
- [4] Z.G. Herro, D. Zhuang, R. Schlessler, R. Collazo, Z. Sitar, Journal of Crystal Growth, 286 (2006) 205
- [5] B.M. Epelbaum, C. Seitz, A. Magerl, M. Bickermann, A. Winacker, Journal of Crystal Growth, 265 (2004) 577

len. Die Befestigung des Keims auf dem Podest erfolgt mit einem keramischen Kleber.

Wachstumsexperimente haben gezeigt, dass trotz der relativ starken Konvexität des Temperaturfeldes die Kristallvergrößerung von  $\varnothing$ 9 mm auf  $\varnothing$ 12 mm über eine Distanz von 8 mm moderat bleibt (Abb. 4). In Folge dessen kann die Bildung von spannungsbedingten Defekten fast vollständig vermieden werden.

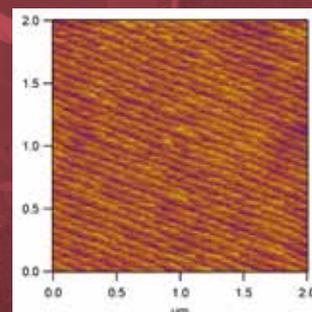
Der Habitus der AlN-Kristalle, die in der beschriebenen Anordnung mit Podest und Strahlungsblech gezüchtet wurden, ist von (000-1)- und prismatischen {10-10}-Facetten dominiert. Entsprechende FWHM-Werte liegen im Bereich von 13-18 arcsec, d.h. die strukturelle Qualität der Keime aus den spontan nukleierten und freistehend gewachsenen AlN-Einkristallen blieb erhalten. Die Reproduzierbarkeit des Prozesses wird durch Parameteroptimierung stetig weiter verbessert.

Gegenwärtig werden regelmäßig standardisierte AlN-Wafer ( $\varnothing$  8 mm, Dicke typ. 550  $\mu$ m) sowie erste Wafer der Größe 10x10 mm<sup>2</sup> hergestellt und den Partnern für Untersuchungen und Epitaxieversuche zur Verfügung gestellt (Abb. 5).

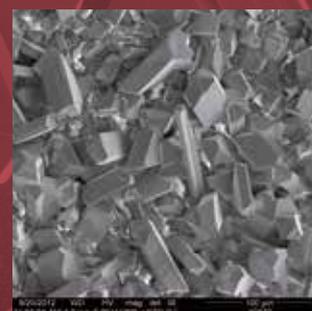
Weitere Einzelheiten der AlN-Technologieentwicklung werden im Abschnitt „Highlights“ des IKZ-Jahresberichts vorgestellt.



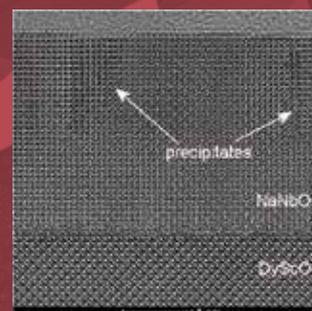
## Semiconducting Oxide Layers



## Si/Ge Nanocrystals



## Ferroelectrical Oxide Layers



# Layers & Nanostructures

Acting head of department: Prof. Dr. Roberto Fornari

The activity carried out within the department "Layers and Nanostructures" is focused on:

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

By controlling chemical composition and strain of epitaxial layers as well as size, shape and position of nanostructures it is possible to tailor the physical characteristics and make them suitable for novel applications.

The department includes three theme groups, which performed the following research activities in 2012:

## Epitaxy of transparent semiconducting oxides

- Deposition of  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  on homo- and heterosubstrates
- Development of  $\text{Ga}_{(2-x)}\text{In}_x\text{O}_3$  alloys
- N-type doping with silicon and tin

## Deposition of lead-free functional oxide layers

- $\text{NaNbO}_3$  and  $\text{KNbO}_3$  ferroelectric layers
- $\text{SrRuO}_3$  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 Ge nanowires on  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  and  $\langle 111 \rangle$  Ge substrates and  $\langle 111 \rangle$  Si substrates
- Formation of in plane Ge nanowires via suitable passivation treatment of the substrate
- Preparation of polycrystalline seed layers of silicon on glass by amorphous-liquid-crystalline conversion (ALC mechanism)
- Epitaxial out-growth of seed layers by temperature difference method TDM with layer thickness up to 60  $\mu\text{m}$

The department has excellent facilities for the deposition of epilayers and nanostructures:

Molecular Beam Epitaxy, Liquid-delivery MOCVD, Physical Vapour Deposition, Pulsed Laser Deposition, Liquid Phase Epitaxy, home-made Temperature Difference Method. A second MOCVD reactor for oxide deposition has been installed in May 2012.

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, Fotovoltaik, Speicher und thermoelektrische Anwendungen

Eine Hauptaufgabe dieser Abteilung besteht darin, die physikalischen Eigenschaften verschiedener kristallinen Substanzen durch maßgeschneiderte Größe, Form, chemische Zusammensetzung und Spannungszustand maßzuschneidern um neuen Anwendungsgebiete zu erschließen.

Die Abteilung setzt sich aus drei Themengruppen zusammen, die im Jahr 2012 folgende Forschungsaktivitäten durchgeführt haben:

## Transparente Halbleitende Oxidschichten

- Homo- und Heteroepitaxie von  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$
- Entwicklung einer Abscheidungstechnologie für  $\text{Ga}_{(2-x)}\text{In}_x\text{O}_3$  Liegerungen
- N-Dotierung mit Silizium und Zinn

## Abscheidung von bleifreien funktionellen Oxidschichten

- $\text{NaNbO}_3$  und  $\text{KNbO}_3$  ferroelektrische Schichten
- $\text{SrRuO}_3$  leitfähige Schichten
- Abscheidung auf fehlangepassten Substraten und Untersuchung der Spannungseffekte

## Si und Ge-Nanodrähte; Abscheidung von polykristallinem Silizium auf Glas

- VLS-Wachstum von Ge Nanodrähten auf  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  und  $\langle 111 \rangle$  Ge und  $\langle 111 \rangle$  Si-Substraten
- Herstellung von in-plane Ge-Nanodrähten durch Passivierung der Substratoberfläche
- Herstellung von polykristallinen Saatschichten durch Amorph-Liquid-Kristallin-Umwandlung (ALC)
- Auswachsen der Saatschichten mittels Temperature Difference Method (TDM) mit Schichtdicken bis zu 60  $\mu\text{m}$

Die Abteilung verfügt über eine sehr moderne, exzellente Ausstattung:

Molecular Beam Epitaxy, 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 Oxiden ist im Mai 2012 installiert worden.

# Semiconducting Oxide Layers

**Head:** Dr. G. Wagner

**Team:** Dr. M. Baldini, Prof. R. Fornari, Dr. D. Gogova, R. Grüneberg

**Physical Characterization:** Dr. K. Imscher, A. Kwasnewski, M. Pietsch, Dr. M. Schmidbauer

**Electron Microscopy:** Dr. M. Albrecht, Dipl. Phys. R. Schewski, K. Banse

**Funding:** Leibniz Competition (Joint Initiative for Research and Innovation)

## Overview

In 2011 the IKZ has successfully submitted a proposal on "Homo- and heteroepitaxy of transparent semiconducting oxide layers of the  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  ternary system on  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  and  $\text{In}_2\text{O}_3$  substrates", to be carried out in the frame of the competition of the Leibniz Association, based on the Joint Initiative for Research and Innovation.

The project was accepted and officially started in March, 2012.

A new team was formed, consisting of two scientists, a PhD student, a technician and a guest-scientist. The chosen experimental method for the deposition of the hetero- and homoepitaxial layers is the metal-organic-chemical vapor phase deposition (MO-CVD). A new reactor was purchased by IKZ in 2011. It was delivered in March and finally installed in April 2012. Parallel to the preparation of the laboratory and the installation of the MO-CVD-system, investigations were started to develop an epi-ready surface for the oxide substrates.

The work plan 2012 included the deposition of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -layers on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  substrates to find a set of growth parameters to grow the  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  phase. In the starting phase of the project the layer depositions were performed on sapphire substrates because the  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  substrates are rare and not commercially available. First deposition experiments on  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  were performed in September on captive substrates supplied by the group Oxides/Fluorides of IKZ. Also some additional investigations to study the replacement of gallium atoms by indium atoms in the  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  lattice and the incorporation of silicon as an n-type doping element in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  have been carried out.

All these activities were conducted in close co-operation with the IKZ groups Physical Characterization and Electron Microscopy, using especially X-ray diffraction and transmission electron microscopy.

## Results

### Surface preparation of oxide substrates for MO-CVD epitaxy of III-group oxides

For the MOCVD growth experiments we have selected  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001),  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (100), and Si (001) substrates. Our purpose was to prepare the surface of the substrates for MOCVD epitaxial growth experiments, i.e. to get a surface without subsurface damage and to find out the best conditions for step formation that is advantageous for a step flow growth.

## Übersicht

In 2011 hat sich das IKZ erfolgreich mit dem Projektantrag: „Home- und Heteroepitaxie von transparenten halbleitenden Oxidschichten des Systems  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  auf  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{In}_2\text{O}_3$  Substraten“ im Rahmen des Wettbewerbes „Pakt für Forschung und Innovation“ der Leibniz Gemeinschaft beteiligt. Das Projekt wird für drei Jahre durch die Leibniz-Gemeinschaft gefördert und startete am 1. März 2012.

Zum Jahresbeginn wurde eine neue Projektgruppe, bestehend aus zwei Wissenschaftlern, einem Doktoranden, einem Techniker und einem Gastwissenschaftler, gebildet. Als Verfahren zur Abscheidung der Homo- und Heteroepitaxieschichten wird die Gasphasenabscheidung unter Verwendung von metallorganischen Verbindungen eingesetzt (MO-CVD). Zu diesem Zweck wurde 2011 eine neue MO-CVD-Anlage angeschafft. Die Investition wurde durch den Institutshaushalt realisiert. Die MO-CVD-Anlage wurde im März geliefert und im April 2012 wurde mit der Schichtabscheidung begonnen. Parallel zur Einrichtung des Labors und der Installation der MO-CVD-Anlage wurden Arbeiten zur Präparation von zur Epitaxie geeigneten Substratoberflächen durchgeführt.

Schwerpunkt im Arbeitsplan für 2012 war die Abscheidung von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Substraten, sowie die Ermittlung von experimentellen Parametern zur Abscheidung der  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Phase.

Für die Abscheidungsexperimente wurden parallel zu  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Substraten auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrate eingesetzt, da die Anzahl  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Substrate begrenzt war und zusätzliche Substrate kommerziell nicht beschaffbar sind. Erste homoepitaktische Abscheidungen von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten wurden im September durchgeführt. Die Kristalle für die Präparation der  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Substrate wurden in der Arbeitsgruppe Oxide/Fluoride des IKZ gezüchtet. Parallel zur Homo- und Heteroepitaxie von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten ist mit Experimenten zum Austausch von Gallium-Atomen durch Indium-Atome im  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Kristallgitter und dem Einbau von Silicium als mögliche n-Typ-Dotierung in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  begonnen worden.

Alle diese Aktivitäten wurden in engster Zusammenarbeit mit den Gruppen Physikalische Charakterisierung und Elektronenmikroskopie aus dem IKZ durchgeführt. Dabei kamen insbesondere Verfahren der Röntgenbeugung, Transmissionselektronenmikroskopie und der elektrischen Messtechnik zum Einsatz.

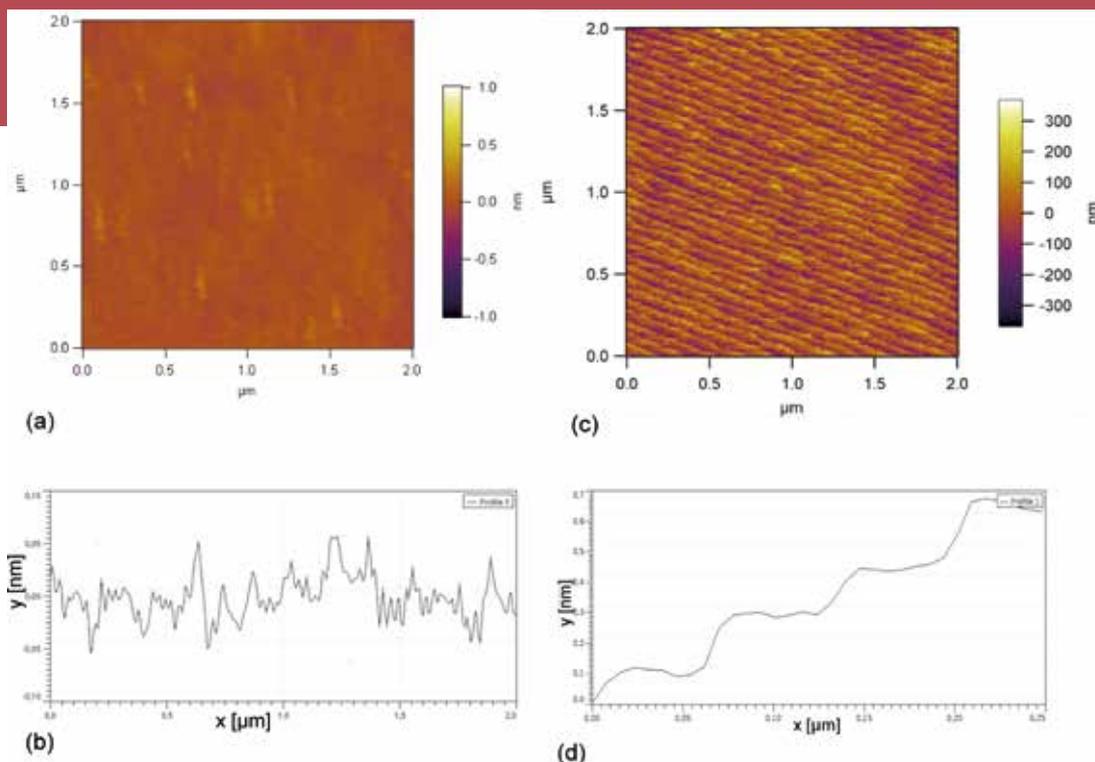


Fig. 1: (a) AFM-image, (b) RMS lines scan of an as-received  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  substrate, (c) AFM image and (d) RMS lines scan of a sapphire (0001) surface after annealing at 950 °C, 1 hour in oxygen-containing environment

Abb. 1: (a) Atom-Kraft-Mikroskopie Abbildung (AFM) und (b) rms- Linienscan eines gelieferten  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  Substrates, (c) AFM Abbildung und (d) rms-scan von der Oberfläche eines  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  Substrates nach annealing in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei 950°C, 60 Minuten.

The as-received mirror-polished  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) and  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (100) wafers of  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  size were ultrasonically cleaned in acetone and isopropanol and their surface morphology was studied by high-resolution AFM in a non-contact mode.

On the basis of the existing literature we decided the oxide substrates to be subjected to high-temperature annealing in oxygen-containing environment. Since the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) and  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (100) substrates are maximal  $0.3^\circ$  off-oriented with respect to c-axis and a-axis (specification from CrysTec GmbH), the surface of the substrates should exhibit a terrace structure after thermal treatment. The temperature interval for the treatment was chosen between 900 and 1100°C.

Figures 1a and b show an AFM image and RMS lines scan of the as-supplied  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  substrate. Its surface has irregular small corrugations ranging from 200 to 800 pm, suggesting the existence of the topmost atomic plane different from the (0001) plane or of a residual damage layer on the atomic scale. The investigated surface area (representative for the whole sample) is rather flat with a roughness (rms) of about 40 pm.

The AFM image of sapphire substrate surface annealed at a temperature of 950°C for 1 hour in oxygen-containing environment is shown in Fig. 1(c). A drastic change in surface morphology was detected, since the irregularly roughened surface in Fig. 1(b) turned to the atomic flat surface with  $\sim 0.220 \text{ nm}$  high step and  $\sim 70 \text{ nm}$  wide terraces of Fig. 1(d). The real misorientation angle with respect to (0001) was estimated from the ratio of terrace width to the step height of Fig. 1 (d) to be about  $0.2^\circ$ .

## Ergebnisse

### Oberflächenpräparation von Substraten für die MO-VPE

Für die MO-CVD Experimente werden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001),  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (100) und Si (001) Substrate eingesetzt. Das Ziel bei der Substratpräparation bestand darin, eine Substratoberfläche ohne oberflächennahe Störungen zu erzeugen, um eine möglichst defektarme Anwachsen der Epitaxieschicht zu ermöglichen. Es wurden geeignete Bedingungen ermittelt, um eine Substratoberfläche mit Oberflächenstufen in der Größenordnung der Gitterkonstanten zu erzeugen. Dadurch werden günstige Bedingungen für einen Stufenfluss-Modus beim Schichtwachstum geschaffen.

Die aus den entsprechenden Einkristallen hergestellten, einseitig polierten  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  und  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(100)$  Substrate von  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  wurden im Ultraschallbad mit Aceton und Isopropanol gereinigt. Anschließend wurde die Oberflächenmorphologie unter Einsatz eines Atom-Kraft-Mikroskops (AFM) charakterisiert. Auf der Grundlage der diesbezüglichen existierenden Literatur wurden die Substrate in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre getempert. Da die  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ - und  $\text{Ga}_2\text{O}_3(100)$ -Substrate eine maximale Orientierungsabweichung von  $0,3^\circ$  bezüglich der c-Achse bzw. a-Achse aufweisen (Spezifikation von CrysTec GmbH) entstehen in Folge der thermischen Behandlung Terrassenstrukturen auf den Oberflächen mit Stufenhöhen in der Größenordnung, oder von Teilbeträgen, der jeweiligen Gitterkonstante. Der Temperaturbereich für die thermische Behandlung liegt zwischen 900 und 1100°C

In Abbildung 1 sind eine AFM-Abbildung (a) und die RMS-Rauigkeit (b) der Oberfläche eines  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -

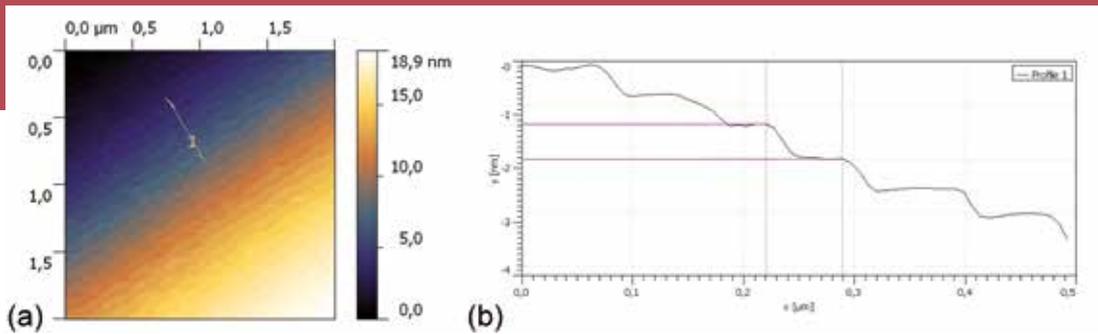


Fig. 2: (a) AFM image and (b) RMS lines scan of a  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (100) surface after 1 hour annealing at 1000 °C, in oxygen-containing environment.

Abb. 2: (a) AFM-Abbildung und (b) rms-Linienscan von einer  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Substratoberfläche nach thermischer Behandlung bei 1000°C, 1 Stunde, in sauerstoffhaltiger Atmosphäre.

A similar study has been performed for the  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (100) substrates. Fig. 2 illustrates a typical AFM image of the surface morphology of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (100) substrate annealed at 1000°C for one hour in oxygen-containing atmosphere. The estimated terrace width is 70-100 nm and the step height 0.600 nm respectively.

#### Deposition of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ layers on $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001) substrates

The deposition experiments were performed at temperatures between 750°C and 850°C.

As precursors we used trimethylgallium (TMG) and oxygen. Argon was used as carrier gas. Figure 3 shows an AFM image of the surface of a  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  layer grown at 800°C on sapphire.

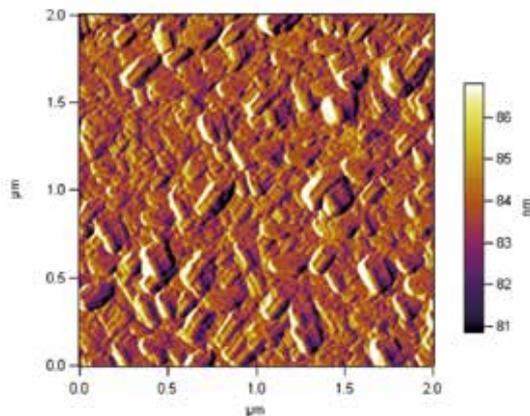


Fig.3: AFM image of a  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  layer surface on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001), thickness: 165 nm, deposition temperature: 800°C

Abb. 3: AFM-Abbildung einer  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichtoberfläche auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001), Schichtdicke:165 nm, Abscheidetemperatur: 800°C.

The layer grown on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) at a temperature of 750°C has an amorphous or polycrystalline structure, while at higher temperatures the  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  modification is effectively grown.

Figure 4 shows the standard  $\theta$ - $2\theta$  scan of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  layers grown on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) at 750 and 800°C.

All strong diffraction peaks in the curves stem from  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001). The peaks at  $2\theta = 41.7^\circ$  and  $64.5^\circ$  correspond to the diffractions of the (0006) and (0009) plane of the sapphire substrate. All the identi-

Substrates vor der thermischen Behandlung abgebildet. Die Oberflächenmorphologie ist durch eine irreguläre Welligkeit von 200 bis 800 pm gekennzeichnet. Dies ist ein Hinweis dafür, dass der oberflächennahe Bereich von der [0001] Richtung abweicht, oder dass eine Oberflächenstörerschicht in atomaren Dickenbereich vorliegt. Die vermessenen Oberflächenbereiche (repräsentativ für das gesamte Substrat) sind sehr glatt, mit einer Rauigkeit (rms) von ungefähr 40 pm.

Die Oberfläche (AFM-Abbildung) eines Saphir-Substrates nach thermischer Behandlung bei 950°C, eine Stunde in sauerstoffhaltiger Atmosphäre, ist in Abbildung 1(c) abgebildet. Eine deutliche Veränderung in der Oberflächenmorphologie ist zu erkennen. Die irreguläre Oberflächenrauigkeit (1b) wird zu einer terrasierten Oberfläche mit einer Terrassenhöhe von ungefähr 0,220 nm und 70 nm Terrassenweite (1d). Aus dem Verhältnis aus Terrassenhöhe zu Terrassenweite wurde eine Orientierungsabweichung in Bezug auf die [0001] Richtung von ungefähr  $0,2^\circ$  bestimmt.

Vergleichende Untersuchungen wurden an  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Substraten durchgeführt. Abbildung 2 zeigt die AFM-Abbildung (a) der typischen Oberflächenmorphologie eines  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ (100) Substrates, getempert bei 1000°C, eine Stunde in sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Die Terrassenweite wurde mit 70-100 nm und die Terrassenhöhe mit 0,60 nm ermittelt (b).

#### Abscheidung von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten auf $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001) Substraten

Die Abscheidungsexperimente wurden bei Substrattemperaturen zwischen 750 und 850°C durchgeführt. Als Precursoren wurden Trimethylgallium (TMG) und Reinstsauerstoff verwendet. Argon wurde als Trägergas eingesetzt. Abbildung 3 zeigt eine AFM-Abbildung der Oberflächenmorphologie einer  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Schicht,  $d = 165$  nm, die bei 800°C auf Saphir abgeschieden wurde.

Schichten, die auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001) bei Temperaturen von 750°C abgeschieden wurden, hatten eine amorphe oder polykristalline Struktur. Bei Temperaturen höher als 750°C wächst die  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Phase. In Abbildung 4 werden entsprechende XRD  $\theta$ - $2\theta$ -Scans von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001), abgeschieden bei 750 und 800°C, gezeigt.

Alle scharfen Peaks in beiden Kurven sind charakteristische Bragg-Reflexe von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Reflexe bei  $2\theta = 41,7^\circ$  und  $64,5^\circ$  rühren von der Beugung an den (0006)

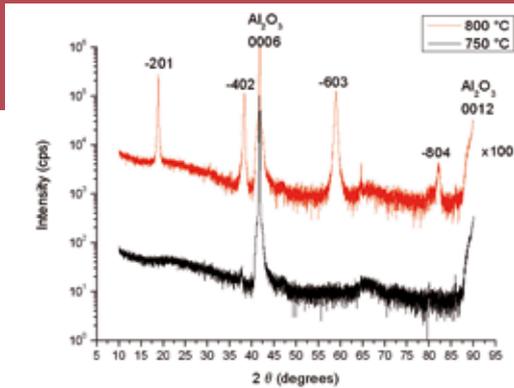


Fig.4: XRD  $\theta$ - $2\theta$ -scans of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers deposited on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001). The deposition temperatures were 750 and 800°C.

Abb. 4: XRD  $\theta$ - $2\theta$ -Scans von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten, abgeschieden auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), Abscheidetemperatur 750 und 800°C.

fied layer peaks belong to the (-201) plane family of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. These results indicate that the layer grown at 800°C has the epitaxial relationship (-201) $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II (0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. To get more information about the crystal orientation of these layers, X-ray diffraction pole figures were measured. Figure 5 shows the diffraction intensity distribution from the (-401) plane. The incident and diffraction angles,  $\Theta$ , were set at  $2\theta = 30.46^\circ$ . Six strong diffraction peaks are visible. The diffraction peaks, split over  $60^\circ$  of rotation angle,  $\Phi$ , identify six different types of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals. It is concluded that the  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer formed on the (0001) plane of sapphire is (-201) oriented and is rotated about the direction normal to the (-201) plane.

Additional characterization by energy dispersive X-ray spectroscopy, optical transmission spectroscopy and electrical measurements has shown that the  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films are stoichiometric, transparent in the VIS and UV range and insulating.

The deposition of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates employing the same set of growth parameters as used for sapphire revealed completely different growth results. The deposition of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was characterized by three-dimensional growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grains up to two dimensional structures of nanometric size. The surface stability of the  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate during the heating time before the start of the layer growth as well as the homo-nucleation are presently under investigation to understand the differences in the structure of the grown layers on the two different substrates.

#### Deposition of Ga<sub>(2-x)</sub>In<sub>x</sub>O<sub>3</sub> layers on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates

Starting from the best growth conditions applied for the Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposition, small amounts of trimethylindium (TMIn) were introduced in the reactor additionally to TMG and O<sub>2</sub> in order to obtain Ga<sub>(2-x)</sub>In<sub>x</sub>O<sub>3</sub> as a single phase compound. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) wafers were used as substrates. The purpose of such experiments is the modulation of the energy gap of the material between the values of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4.9 eV) and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.7 eV), and the study of lattice distortion and internal stress effects introduced in the crystal matrix, by substituting Ga<sup>3+</sup> ( $r_{\text{ion}}=0.62 \text{ \AA}$ ) with a bigger ion as In<sup>3+</sup> ( $r_{\text{ion}}=0.81 \text{ \AA}$ ).

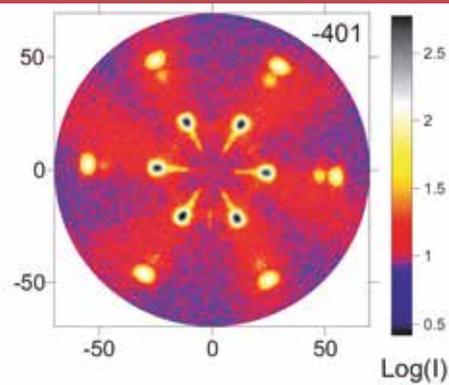


Fig.5: Pole figure of (-201) plane of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer grown on (0001) oriented Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sub-strate.

Abb. 5: Polfigur der (-401)-Netzebene einer  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht, abgeschieden auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001).

und (0009) Ebenen des Saphir-Gitters her. Alle anderen scharfen Reflexe beziehen sich auf die Beugung an der (-201) Netzebenen-schar des  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aus dem XRD  $\theta$ - $2\theta$ -Scan lässt sich daher ableiten, dass die Schicht, abgeschieden bei 800°C, die epitaktische Beziehung (-201) $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II (0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besitzt. Um zusätzliche Informationen über die Kristallorientierung der abgeschiedenen Schichte zu erhalten, wurden XRD-Polfiguren ausgemessen. Abbildung 5 zeigt die Intensitätsverteilung bei der Beugung an der (-401) -Netzebene. Der doppelte Beugungswinkel wurde mit  $2\theta = 30,46^\circ$  eingestellt. Sechs scharfe Reflexe sind zu erkennen. Die Beugungsreflexe, die sich zueinander mit einem Rotationswinkel von  $60^\circ$  anordnen, repräsentieren sechs unterschiedliche Anordnungen von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristallen. Daraus lässt sich ableiten, dass die  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht, die sich auf der c-Fläche des Saphirs bildet, (-201) orientiert ist und in Richtung der Normalen zur (-201) Fläche, entsprechend der hexagonalen Symmetrie der c-Fläche, rotiert.

Die Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Schichten wurden zusätzlich mit EDX-Spektroskopie, optischer Transmissionsspektroskopie und elektrischen Messungen analysiert. Im Ergebnis dieser Untersuchungen kann eine stöchiometrische Zusammensetzung von Ga zu Sauerstoff von 2:3 sowie eine Transparenz im VIS und UV von 95 % festgestellt werden. An den Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konnte keine elektrische Leitfähigkeit gemessen werden.

Bei der Abscheidung von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substraten unter Verwendung der identischen Abscheidetemperaturen wie auf Saphir konnten keine Schichten mit vergleichbaren Eigenschaften erhalten werden. Das Wachstum von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird geprägt durch die Bildung von dreidimensionalen Kristalliten bis zur Ausbildung von drahtförmigen kristallinen Strukturen.

Die Untersuchungen bei der Homoepitaxie von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konzentrierten sich deshalb im Berichtszeitraum auf die Stabilität der Substratoberfläche während der Aufheizphase auf Abscheidetemperatur und deren Eigenschaften unmittelbar vor Beginn der Schichtabscheidung.

#### Abscheidung von Ga<sub>(2-x)</sub>In<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Schichten auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substraten

Ausgehend von den Züchtungsparametern, mit denen bei der Heteroepitaxie von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die bisher aus-

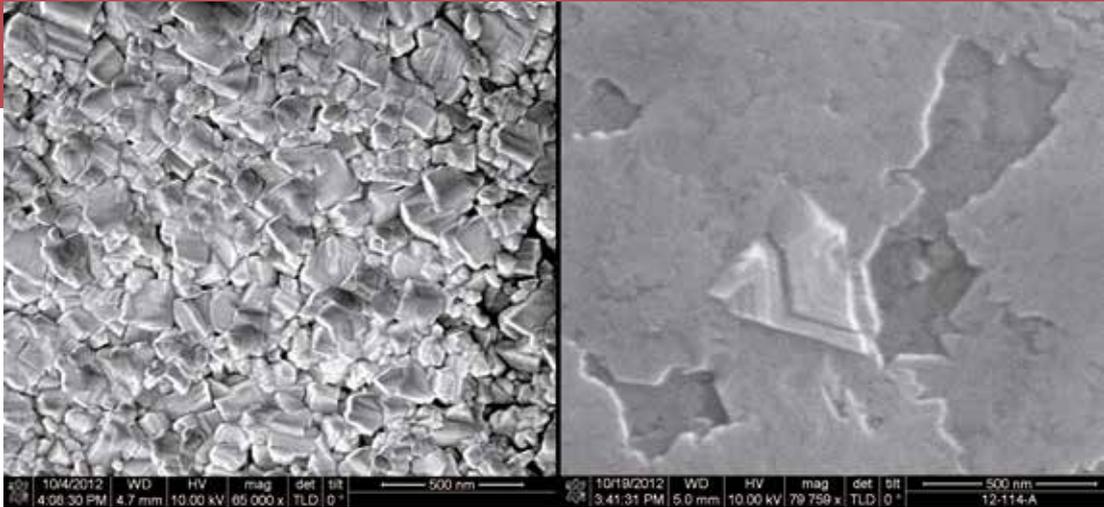


Fig. 6: SEM images of  $\text{Ga}_{(2-x)}\text{In}_x\text{O}_3$  samples with nominal  $x=0,05$  In content, grown at  $800^\circ\text{C}$  by using a) 500 sccm  $\text{O}_2$  flow and b) 200 sccm flow of the alternative  $\text{O}_2$ -source. The difference in surface morphology is evident, with several crystal grains in the first case and a 2D-like growth mode in the second.

Abb.6: REM-Abbildung von  $\text{Ga}_{(2-x)}\text{In}_x\text{O}_3$ -Schichten mit einem In-Gehalt  $x=0,05$ , abgeschieden bei  $800^\circ\text{C}$  und (a) 500 sccm  $\text{O}_2$ -Fluss und (b) 200 sccm Fluss der alternativen  $\text{O}_2$ -Quelle. Der Unterschied in der Morphologie ist deutlich erkennbar, viele einzelne Kristalle (a) und ein zweidimensionales-Schichtwachstum (b)

Different indium atomic fractions in the gas phase, in the range 1-15% with respect to Ga were tested. At first, pure  $\text{O}_2$  gas was used as oxygen source. XRD spectra showed a high crystalline degree of the layers, but it also turned out that even at low indium concentration some diffraction peaks relative to  $\text{In}_2\text{O}_3$  appeared, indicating the presence of a secondary phase. VIS and UV absorption characterization did not show a shift energies in the optical absorption edge towards lower, as expected in case of a pure phase  $\text{Ga}_{(2-x)}\text{In}_x\text{O}_3$ .

Different growth temperatures (from  $800^\circ$  to  $875^\circ\text{C}$ ) and  $\text{O}_2$  flows (from 500 to 2500 sccm) were investigated in order to find the best growth conditions, showing that the decrease of both temperature and  $\text{O}_2$  flow lead to higher growth rate (essential in view of a technological application) and to better surface morphology, with larger crystalline grains (Fig. 6.a).

In another series of experiments we used an alternative source for oxygen. In this case the surface morphology appeared to be smoother and it was possible to detect a 2D-like growth nucleation (Fig. 6.b). However, the layers lost part of their transparency, showing a decrease in the light transmission from 95% ( $\text{O}_2$ ) to 80% (alternative  $\text{O}_2$ -source). This probably indicates that the compound is not perfectly stoichiometric, but has an oxygen deficiency. For this reason we are trying to further increase the oxygen partial pressure in the gas phase.

#### Si doping of MOCVD $\text{Ga}_2\text{O}_3$ thin films

Our MOCVD grown  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  thin films are insulating because the MOCVD method yields material of very high purity, i.e. with a very low level of impurities. Si and Sn atoms on the Ga site behave as a donor in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Si can replace the Ga site more easily than Sn, because of its smaller atomic radius compared to Sn. Therefore we have decided to explore the incorporation of Si in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  layers grown by MOCVD method.

sichtreichsten Ergebnisse erzielt worden sind, wurde zusätzlich zum TMG- und  $\text{O}_2$ -Fluss Trimethylindium in die Züchtungskammer geleitet. Das Ziel bestand in der Abscheidung einer  $\text{Ga}_{(2-x)}\text{In}_x\text{O}_3$ -Schicht als einkristalline Phase auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  als Substrat.

Durch die Substitution von Ga-Atomen durch In-Atome im  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Gitter soll untersucht werden, in wie weit der Bandabstand im System  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (4,9 eV) –  $\text{In}_2\text{O}_3$  (3,7 eV) variiert werden kann. Desweiteren soll untersucht werden, welche Gitterfehlordnungen und Spannungseffekte durch die Substitution von  $\text{Ga}^{3+}$  ( $r_{\text{ion}}=0,62 \text{ \AA}$ ) durch das größere Ion  $\text{In}^{3+}$  ( $r_{\text{ion}}=0,81 \text{ \AA}$ ) in das Kristallgitter eingebaut werden.

Bei den Abscheidungsexperimenten wurde die In-Konzentration in Bezug zur Ga-Konzentration in der Gasphase zwischen 1 und 15 % variiert. Reiner Sauerstoff diente als Sauerstoffquelle. XRD Pulverspektrogramme dokumentierten das Wachstum der  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Phase. Zusätzliche Röntgenreflexe deuteten auf die Existenz einer zusätzlichen zweiten Phase aus  $\text{In}_2\text{O}_3$  hin. Die  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Phase lässt sich aus den Spektren auch bei einer geringen In-Konzentration in der Gasphase ableiten. Optische Absorptionsmessungen im VIS und UV-Wellenlängenbereich zeigten keine Verschiebung der Absorptionskante zu niedrigeren Energien, so wie es für eine monokristalline  $\text{Ga}_{(2-x)}\text{In}_x\text{O}_3$  Phase zu erwarten ist.

Um die Abscheidebedingungen zu optimieren, wurden die Schichten bei unterschiedlichen Temperaturen ( $800\text{-}875^\circ\text{C}$ ) und variablen  $\text{O}_2$ -Flüssen (500-2500 sccm) abgeschieden und analysiert. Im Ergebnis dieser Experimente zeigte sich, dass sowohl eine Reduzierung der Abscheidetemperatur als auch des Sauerstoffflusses zu einer Erhöhung der Wachstumsrate und zu einer homogeneren Oberflächenmorphologie, mit großen kristallinen Körnern (Abb. 6a), beitragen.

In einer zweiten Serie von Abscheidungen wurde eine alternative Sauerstoffquelle benutzt. Unter diesen veränderten Abscheidebedingungen wachsen Schichten mit

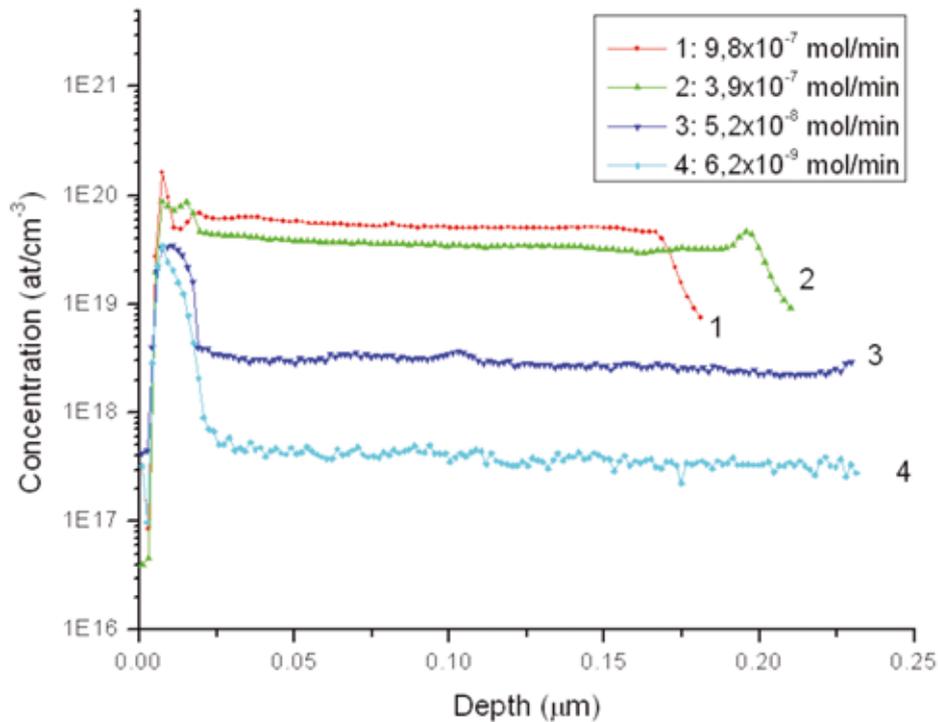


Fig.7: SIMS depth profiles of 4  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples with different TEOS partial pressure in the gas atmosphere.

Abb. 7: SIMS-Tiefenprofile von Silicium in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten, abgeschieden aus einer Züchtungsatmosphäre mit verschiedenen TEOS-Partialdampfdrücken.

The optimized growth conditions for pure Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films were applied also for the Si doping experiments. As substrates we used Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) wafers. Tetraethylortosilicate (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> – TEOS) was chosen as a MO-source of Si. The molar flux of TEOS was changed from 10<sup>-7</sup> to 10<sup>-9</sup> mol/min.

All Si-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples possess very smooth surface morphology as revealed by AFM. Roughness values in the range of 200 – 400 pm were measured. The Si incorporation in the lattice of selected samples was confirmed by SIMS measurements. The distribution of Si through the sample thickness was homogenous. The concentration of Si (as chemical element) in the investigated layers varies between 4x10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> and 5x10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> as shown in Figure 7 for 4  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples. Despite these high concentrations of Si, the samples do not show high conductivity. The resistivity decreased only slightly in result of the doping. It is not yet clear whether this depends on incorporation of Si as electrically inactive species, for example in interstitial sites, or on self-compensation effects. Post-growth thermal annealing treatments are planned in order to activate the incorporated silicon atoms. Further transmission investigations to determine the optical band gap and refractive index dispersion, and XRD and TEM measurements are in progress.

einer mehr ebenen Oberflächenmorphologie und ein zweidimensionales Schichtwachstum ist zu erkennen. Optische Transmissionsmessungen ergaben einen Anstieg in der Absorption. Die Transmission im VIS- und UV-Wellenlängenbereich verringert sich von 95% (reiner O<sub>2</sub>) auf 80% (alternative O<sub>2</sub>-Quelle). Ursache für die abnehmende Transmission kann eine Verschiebung in der Stöchiometrie in den Schichten sein, z.B. ein Sauerstoffmangel. Durch eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes in der Gasatmosphäre während der Abscheidung soll dem Sauerstoffdefizit in den Schichten entgegengewirkt werden.

#### Einbau von Silicium in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten

Alle bisher gewachsenen Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten, unabhängig von den Abscheidparametern und den verwendeten Substraten, sind dielektrisch. Dies hat seine Ursachen in dem großen Bandabstand von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,9 eV) und in der geringen Konzentration an anderen chemischen Elementen, die zu einer elektrischen Leitfähigkeit beitragen. Silicium oder Zinn auf Ga-Plätzen im Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gitter könnten als Donator und damit zu einer n-Typ Leitfähigkeit beitragen. Der Einbau von Silicium auf einem Ga-Platz, Ga<sup>3+</sup> (r<sub>ion</sub>=0,62 pm), sollte strukturell günstiger sein, da das Si<sup>4+</sup> (r<sub>ion</sub>=0,39 pm) im Vergleich zum Sn<sup>4+</sup> (r<sub>ion</sub>=0,69 pm) einen kleineren Ionenradius besitzt. Ausgehend von dieser Überlegung wurde mit Experimente zum Einbau von Silicium während der Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichtabscheidung begonnen. Die Abscheidparameter für undotiert Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bildeten die Basis für die Experimente zum Einbau von Silicium. Als Si-Quelle wurde Tetraethylortosilicat (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>-TEOS) eingesetzt. Der molare Fluss von TEOS wurde zwischen 10<sup>-7</sup> bis 10<sup>-9</sup> Mol/min variiert.

Die Silicium-dotierten Schichten hatten eine sehr glatte Oberflächenmorphologie. Mit dem AFM wurden Rauigkeiten (rms) zwischen 200 und 400 pm gemessen. Die chemische Konzentration des eingebauten Si wurde in ausgewählten Schichten mittels Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) analysiert. Die Tiefenverteilung in den Schichten war sehr homogen. Die chemisch eingebaute Konzentration von Si lag, in Abhängigkeit vom TEOS-Fluss, zwischen  $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

In Abbildung 7 ist die Si-Konzentration gegen die Schichtdicke von vier  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten aufgetragen. Die chemische Si-Konzentration in diesen Schichten variiert zwischen  $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Trotz dieser hohen Si-Konzentrationen konnte durch Hall-Effekt-Messungen keine Leitfähigkeit festgestellt werden. Der Widerstand änderte sich nur unwesentlich mit der Si-Konzentration. Bis jetzt ist es noch unklar ob sich das Si als elektrisch inaktives Atom, zum Beispiel auf einen Zwischengitterplatz einbaut, oder durch andere Gitterdefekte kompensiert wird. Um eine Aktivierung des eingebauten Si zu erreichen, ist geplant, die Schichten einer zusätzlichen thermischen Belastung auszusetzen. Des Weiteren sind optische Transmissionsuntersuchungen zur Bestimmung der optischen Bandlücke und des Brechungsindex als Funktion der Si-Konzentration vorgesehen.

XRD-Messungen und TEM-Analysen zur Bestimmung der strukturellen Eigenschaften der Schichten haben begonnen.

# Si/Ge Nanocrystals

**Head:** Dr. T. Boeck

**Team:** R. Bansen, F. Schütte, Dr. R. Heimburger, J. Schmidtbauer, H.-P. Schramm, Dr. T. Teubner

**Physical Characterization:** Dr. M. Schmidbauer

**Numerical Modelling:** Dr. K. Böttcher

**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; Yerevan State University (AM)

## Overview

In the following, we report on the two principal activities of our group: i) deposition of polycrystalline silicon on glass, and ii) vapor-liquid-solid (VLS) growth of Si and Ge nanowires.

A two-step process has been developed in order to achieve low temperature deposition of crystalline silicon on glass for possible photovoltaic applications. In the first step, amorphous Si thin films are crystallized at temperatures around 300°C by means of metal-induced crystallization. In the second step, the crystallized films serve as templates for further Si deposition by steady-state liquid phase epitaxy (LPE) using metals as solvent. In 2012, the activities concentrated on changing the metallic solvent from indium to tin, the 3D modeling of temperature, flow and silicon concentration within the solvent, the characterization of several samples by transmission electron microscopy, and initial tests for UV laser supported oxide removal from Si seed layers within the steady-state LPE chamber.

Nanowires have great potential for a wide range of applications in microelectronics, for thermoelectrics, or in lithium ion batteries. Our latest research was focused on germanium. A surface diffusion model has been conceived, research on in-plane nanowire growth was continued, embedding of Ge nanowires in a silicon oxide matrix has been realized, and implementation of a new oxygen source allowed, for the first time in our lab, the growth of Ge nanowires on Si substrates.

Two European project applications were submitted, including one in conjunction with the European Energy Research Alliance (EERA).

In the field of education and training, a number of young scientists participated in our group's research activities in 2012, including two students from Brandenburg University of Applied Sciences (FH Brandenburg). One of which did an internship for his undergraduate studies, the other one wrote her bachelor thesis on the topic of Ge nanowires and continued working here as graduate assistant, while doing her master degree at Beuth-Hochschule für Technik Berlin. Two PhD students were employed in the group, from Humboldt University Berlin and Brandenburg University of Technology respectively, and a guest professor from Armenia was engaged in the field of nano-crystal growth.

## Überblick

Die beiden Hauptaktivitäten der Arbeitsgruppe im Berichtszeitraum umfassen die Züchtung von polykristallinen Siliziumschichten auf Glas und das lösungsmittelinduzierte Wachstum von Si- und Ge-Nanodrähten.

Das Aufbringen von Siliziumschichten auf Glas für photovoltaische Anwendungen erfolgt bei glasverträglichen Temperaturen in einem Zweischrittprozess. Zuerst wird amorph aufgedampftes Silizium bei etwa 300 °C mittels metallinduzierter Umwandlung in die kristalline Phase überführt. Im nachfolgenden Schritt wächst Silizium auf diesen feinkristallinen Saatschichten unter Nutzung eines Flüssigphasenepitaxieverfahrens (LPE) mit stationärem Temperaturgradienten auf, wobei wiederum Metalle als Lösungsmittel zum Einsatz kommen. 2012 wurden das bisher verwendete Lösungsmittel Indium durch Zinn ersetzt, unser LPE-Züchtungsaufbau bezüglich Temperaturverteilung, Strömungsverhalten und Konzentrationsverteilung numerisch dreidimensional simuliert, einige Proben einer transmissionsmikroskopischen Untersuchung (TEM) unterzogen und die in situ-Entfernung von Oxiden auf der Si-Saatschicht in der LPE-Kammer mit UV-Laserstrahlung getestet.

Nanodrähte werden als potenzielle Funktionselemente in der Mikroelektronik, Thermoelektrik und Li-Batterieentwicklung angesehen. Aktuell beschäftigen wir uns vornehmlich mit Germanium. Es wurden ein Oberflächendifusionsmodell für das Nanodrahtwachstum vorgeschlagen und bewertet, die Untersuchungen zum Nanodrahtwachstum in der Substratebene fortgesetzt, die Einbettung von Nanodrähten in Siliziumoxid realisiert und mit Hilfe einer Sauerstoffquelle an der MBE-Anlage erstmalig bei uns das Heterowachstum von Ge-Nanodrähten auf Si-Substraten gezeigt.

Zwei Projektanträge mit Photovoltaikhintergrund, einer davon unter Schirmherrschaft der Europäischen Energieforschungsallianz (EERA), wurden kürzlich auf europäischer Ebene zur Begutachtung eingereicht.

Eine Reihe von wissenschaftlichen Nachwuchskräften hat 2012 zur Forschung in unserer Gruppe beigetragen. Ein Student der Fachhochschule Brandenburg absolvierte ein ausbildungsrelevantes Praktikum. Eine Studentin der gleichen Einrichtung fertigte eine Bachelorarbeit bei uns an und steht uns während ihrer Masterausbildung an der Beuth-Hochschule für Technik Berlin weiterhin als studentische Hilfskraft zur Seite. Zwei Doktoranden von der Humboldt-

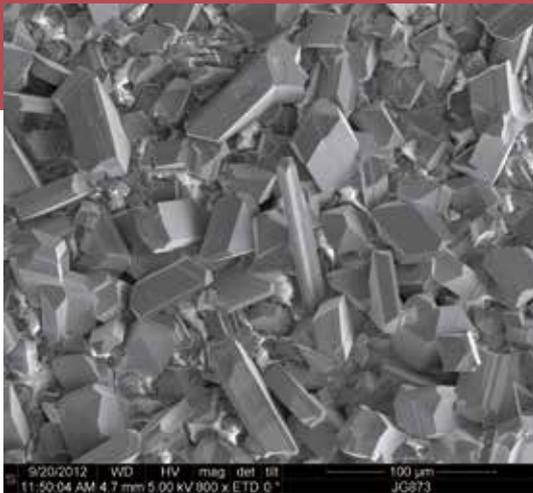


Fig. 1: Scanning electron microscopy (SEM) image of crystalline silicon on glass grown from a tin melt.

Abb. 1: Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme von kristallinem Silizium auf Glas, gewachsen aus einer Zinnlösung.

### Silicon on glass

The metal solvent used for our steady-state LPE process has been changed from indium to tin, essentially in view of a better industrial applicability and higher solubility of silicon. In connection with this change, a number of previously established practices had to be assessed with regard to their suitability in conjunction with Sn baths. Some preliminary results show extensive similarities to the samples grown from indium, although obtained in significantly shorter growth times (Fig. 1).

For a better understanding of inhomogeneities in LPE-grown samples and of the uneven erosion of the solid silicon source embedded in the LPE bath, 3D convective flow simulations were carried out by our group of numerical modeling, both for indium and tin. The results obtained so far, indicate that certain irregularities in growth behavior originate from constructional aspects of the growth equipment (Fig. 2). This helps to tackle problems by making minor adjustments and applying the optimum temperature distribution during processing.

A number of Si on glass samples was analyzed by transmission electron microscopy (TEM). The analysis of seed layers revealed many crystallographic defects, while characterization of the LPE-grown crystals showed an improved crystallographic perfection [1].

After formation of the template and before the subsequent LPE growth, oxidation of the silicon seed layer occurs. The thin layer of silicon oxide is indeed a major obstacle for the thickening step, as it hinders epitaxial growth. Conventionally, oxide desorption from Si is achieved by annealing above 800°C, a method which cannot be applied here as it would damage the glass substrates. Therefore, initial tests for the removal of oxides from the silicon seed layers by application of UV laser beams under hydrogen atmosphere within the steady-state LPE chamber have been carried out.

### Germanium nanowires

Germanium nanowires were grown onto Ge(111) substrates by the VLS process using gold droplets. The

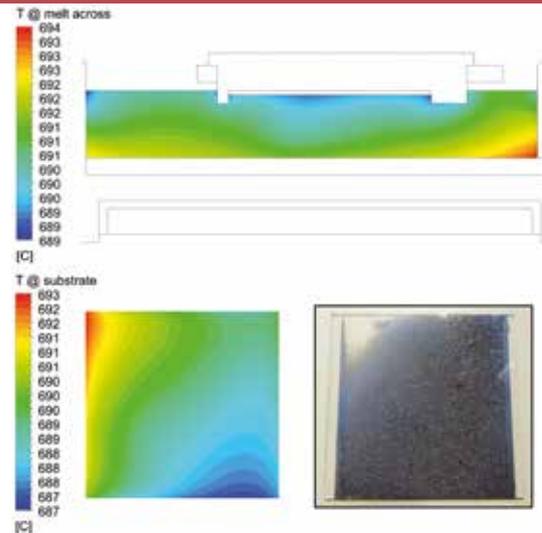


Fig. 2: Temperature distribution in crucible (top) and on substrate (lower left) according to 3D simulations by Dr. Klaus Böttcher. The simulations may help to understand actual inhomogeneities on the samples (lower right). Substrate size is  $4 \times 4 \text{ cm}^2$  (lower left & right).

Abb. 2: Querschnitt einer Temperaturverteilung im Züchtungsgel (oben) und auf dem Substrat (unten links) gemäß den dreidimensionalen numerischen Rechnungen von Dr. Klaus Böttcher. Die Rechnungen helfen die Wachstumsinhomogenitäten auf der Probe (Foto unten rechts) zu verstehen. Die Probengröße (unten links und rechts) ist  $4 \times 4 \text{ cm}^2$ .

Universität zu Berlin und der Brandenburger Technischen Universität in Cottbus waren im Berichtsjahr 2012 in der Gruppe tätig. Ein Gastforscher aus Armenien beschäftigte sich bei uns mit dem Wachstum von Nanokristallen.

## Ergebnisse

### Silizium auf Glas

Der Wechsel des Lösungsmittels für den LPE-Züchtungsschritt vom Indium zum Zinn erfolgte vornehmlich wegen der ungleich höheren Materialverfügbarkeit und der höheren Löslichkeit für Silizium, was das Verfahren relevanter für die industrielle Anwendung macht. Die bisherige Züchtungsmethodik lässt sich problemlos auf Zinn übertragen, Wachstumsraten sind jedoch vergleichsweise höher (Abb. 1).

Echt dreidimensionale Temperaturverteilungen und Strömungsverläufe in Indium und Zinn unter Züchtungsbedingungen, die von der Gruppe Numerische Modellierung berechnet wurden, helfen die laterale Inhomogenität bei der Kristallisation und die ungleichmäßige Auflösung der Si-Nährtablette zu verstehen (Abb. 2). Diese Ungleichmäßigkeiten lassen sich auf geringe, konstruktiv bedingte Asymmetrien in der Züchtungsapparatur zurückführen. Die Arbeiten helfen maßgebend, geeignete Justierungen am Züchtungsaufbau vornehmen zu können und optimale räumlich-zeitliche Temperaturverläufe zu finden.

Einige Si-auf-Glas-Proben in verschiedenen Stadien der Herstellung wurden mit TEM untersucht. Die feinkristallinen Saatschichten weisen eine Vielzahl von Kristalldefekten auf, wohingegen die LPE-gewachsenen Kristallite eine signifikant bessere Realstruktur besitzen [1].

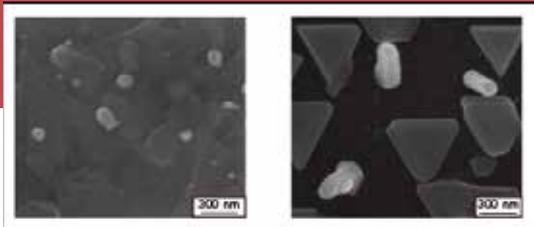


Fig. 3: SEM images of Ge nanowires grown on Si substrates, without (left) and with (right) oxygen exposure.

Abb. 3: REM-Aufnahmen von Ge-Nanodrähten auf Si-Substraten; (links) ohne und (rechts) mit Sauerstoffexposition.

growth was carried out in a molecular beam epitaxy (MBE) chamber at substrate temperatures between 370°C and 510°C. The resulting nanowire growth rates are highly dependent on the substrate temperature, exhibiting the maximum at  $T = 430^\circ\text{C}$ . This temperature dependence can be attributed to surface diffusion, which plays an important role during Ge nanowire growth by MBE. The growth behavior has been explained by means of a diffusion model [2] that combines the approaches by Johansson et al. [3] and Dubrovskii et al. [4]. The model accounts well for the experiments concerning the temperature dependency of the nanowire growth rate. By means of a fit procedure, the unknown parameters such as diffusion length could be calculated.

The heterogeneous nucleation of Ge nanowires on silicon substrates is a much more complex process and in order to realize it we had to implement a gas source in our MBE system. This high temperature source injects partially atomized oxygen, which should modify the surface diffusion of Ge atoms between the droplets. In situ exposition of the Si surface to oxygen leads to a very thin oxide layer. Though the RHEED signal changes only gradually, Ge nanowire growth on Si substrates improves significantly. The density of Ge islands, which form in between the nanowires, is reduced, but growth clearly remains epitaxial (Fig. 3). Pinholes in the oxide layer might be responsible for this residual epitaxial island growth. Therefore, a thicker oxide layer is necessary for complete avoidance. Co-evaporation of silicon and oxygen for closed  $\text{SiO}_x$  layers is an objective for further work.

The preparation of germanium in-plane nanowires was continued during 2012 and a hypothesis was presented, which may explain the relationship between in-plane growth directions and passivation stability. This experimental fact was already described in the Annual Report 2010/11 (Fig. 4).

As a final activity, nanowires were embedded by spin-coating in a hydrogen silsesquioxane (HSQ) solution in methyl isobutyl ketone. This is a flowable oxide which transforms into a solid silicon oxide through thermal curing at temperatures around 700°C for about 1 hour. The good gap filling capabilities are ideal for embedding the inhomogeneous nanowire samples (Fig. 5). First electrical measurements by means of current sensing atomic force microscopy (CS-AFM) were carried out on samples prepared by means of spin coating and annealing.

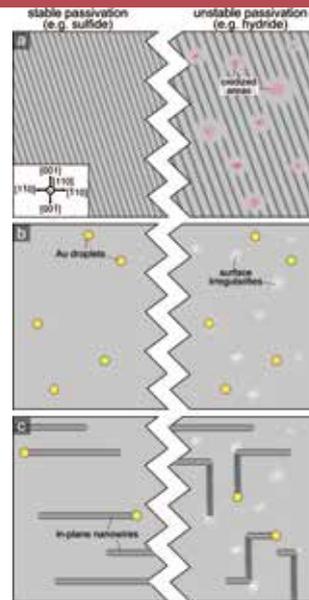


Fig. 4: Schematic evolution of growth direction of in-plane nanowires on Ge(110) substrates for different passivation processes; left side pictures correspond to stable passivation layers, right side pictures to unstable passivations.

a: The high stability passivation layer (e.g. sulfide) protects the Ge surface (left), while decomposition of the low stability passivation layer (e.g. hydride) leads to partial oxidation of the Ge surface (right). b: The previously well-protected Ge surface is perfectly even after thermal annealing in the MBE chamber (left), whereby the previously partly oxidized Ge surface exhibits atomic-scale roughness by desorption of GeO which can be regarded as etching (right); Au droplets are deposited on the surfaces (left and right). c: Deposition of Ge eventually induces in-plane nanowire growth, unopposed into  $\langle 110 \rangle$  directions on the flat surface (left), and with  $90^\circ$  kinks into  $\langle 100 \rangle$  directions on the rougher surface (right).

Abb. 4: Schematische Darstellung zum Wachstum von Nanodrähten in der Substratebene von Ge(110)-Proben bei stabiler (links) und bei instabiler (rechts) chemischer Vorbehandlung.

a: Stabil gebundener Schwefel schützt die Ge-Oberfläche zuverlässig (links) während locker gebundener Wasserstoff entweicht und zu partieller Oxidation der Oberfläche durch Luftsauerstoff führt (rechts).

b: Die stabil passivierte Ge-Oberfläche ist nach der thermischen Desorption der Oberflächenbelegung der MBE-Kammer strukturell perfekt (links) wohingegen an den Orten der Oxidinseln thermischen Ätzen (Desorption von GeO) stattfindet und atomare Rauigkeit entsteht (rechts); Goldtröpfchen werden nachfolgend auf die Oberflächen aufgebracht.

c: Das Aufdampfen von Ge bewirkt schließlich das Nanodrahtwachstum in der Substratebene; ausschließlich in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung bei der strukturell perfekten Oberfläche (links), und mit  $90^\circ$ -Richtungswechseln in  $\langle 100 \rangle$  auf den rauhen Oberflächen (rechts).

Die feinkristallinen Si-Saatschichten kommen in unserem Züchtungsaufbau vor dem LPE-Schritt unvermeidlich in Kontakt mit Spuren von Sauerstoff. Das sich bildende Oxid behindert das epitaxiale Weiterwachsen des Saat-Siliziums. Üblicherweise erfolgt die Desorption des dünnen Oxidbelags durch Tempern unter Sauerstoffausschluss bei über 800 °C; eine Verfahrensweise, die bei Glassubstraten zur Schädigung führen würde. Deshalb wird getestet, die

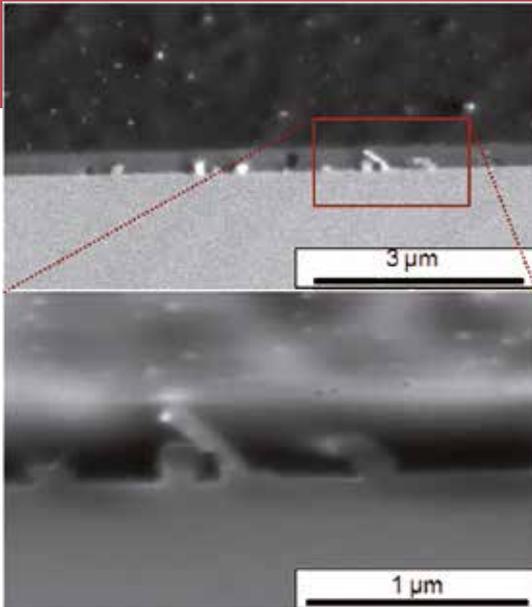


Fig.5: SEM micrograph showing germanium nanowires grown on a Ge(111) substrate embedded in silicon oxide.

Abb. 5: REM Aufnahme von auf Ge (111) gewachsenen Nanodrähten, eingebettet in Siliciumoxid.

#### References

- [1] R. Heimburger et al., "Solvent-induced growth of crystalline silicon on glass", 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2012) 000333-000337
- [2] J. Schmidtbauer et al., "Germanium nanowire growth controlled by surface diffusion effects", Applied Physics Letters 101 (2012) 043105 (4 pp)
- [3] J. Johansson et al., "Mass Transport Model for Semiconductor Nanowire Growth", J. Phys. Chem. B 109 (2005) 3567–13571.
- [4] V. Dubrovskii and N. Sibirev, "General form of the dependences of nanowire growth rate on the nanowire radius", J. Cryst. Growth 304 (2007) 504 –513

Oxidschicht unmittelbar vor dem Züchtungsschritt in der LPE-Kammer mit einem UV-Laser zu entfernen wobei das hochreine Wasserstoff-Prozessgas in dieser Hinsicht unterstützend wirkt.

#### Germanium-Nanodrähte

Das lösungsmittelinduzierte Wachstum von Germanium-Nanodrähten erfolgte auf Ge(111)-Substraten unter Verwendung von Goldtröpfchen in der Anlage zur Molekularstrahlepitaxie (MBE). Der Temperaturbereich von 370 °C bis 510 °C erwies sich als wachstumsrelevant. Die Länge der Nanodrähte ist stark temperaturabhängig und zeigt ein Maximum bei 430 °C. Dieses Verhalten ist geprägt durch Oberflächendiffusion, ein wesentlicher Effekt beim MBE-Wachstum von Ge-Nanodrähten aus Feststoffquellen. Ein Diffusionsmodell [2], welches die Ansätze von Johansson et al. [3] und Dubrovskii et al. [4] kombiniert, beschreibt in Übereinstimmung mit den Experimenten die Wachstumsrate der Nanodrähte hinsichtlich der Temperatur qualitativ richtig. Durch Anpassung der Funktion an die experimentellen Werte ließen sich Parameter wie z.B. die Diffusionslänge ermitteln.

Das heterogene Wachstum von Ge-Nanodrähten auf Si-Substraten ist ein vergleichsweise komplexer Prozess und gelingt unter diffusionsgesteuerten MBE-Bedingungen nur bei Unterdrückung der Keimbildung außerhalb der Goldtröpfchen. Dazu wurde eine Sauerstoffquelle in die Anlage eingebaut. Dieser Hochtemperaturgasinjektor liefert teilweise atomisierten Sauerstoff, der in situ die Si-Substratoberfläche zwischen den Goldtröpfchen oxidiert. RHEED-Untersuchungen weisen darauf hin, dass die Oxidbedeckung nur Monolagenstärke erreicht. Trotzdem verbessert sich die Morphologie der Ge-Nanodrähte entscheidend (Abb. 3). Das parasitäre, wohl aber epitaxiale Inselwachstum auf den offenen Flächen ist reduziert. Kleine Löcher in der Oxidschicht dürften der Grund für das restliche Ge-Inselwachstum sein. Deshalb wird eine dickere Oxidschicht durch Ko-Deposition von Silizium und Sauerstoff angestrebt.

Die Untersuchungen zum Wachstum von Ge-Nanodrähten in der Substratebene wurden im Berichtszeitraum fortgesetzt. Eine Hypothese, welche die Wachstumsmorphologie mit der chemischen Oberflächenpassivierung verknüpft, wurde aufgestellt (Abb. 4). Die experimentellen Daten fanden bereits Eingang in den Jahresbericht 2010/11.

Eine weitere Aktivität bezog sich auf die Einbettung von Nanostrukturen in eine Oxidmatrix. In Methylisobutylketon gelöstes Wasserstoffsilsesquioxan (HSQ) wird mit einer Lackschleuder aufgetragen und bei 700 °C innerhalb einer Stunde in SiO<sub>2</sub> umgewandelt. Die gute Fließfähigkeit der Substanz vor der Fixierung ermöglicht eine lückenlose Einbettung von Nanostrukturen (Abb. 5). Erste elektrische Messungen mittels eines für diesen Zweck angepassten Atomkraftmikroskops wurden durchgeführt.

# Ferroelectrical Oxide Layers

**Head:** Dr. J. Schwarzkopf

**Team:** Dr. S. Bin Anooz, A. Duk, Dr. S. Gnanapragasam, S. Marksches, J. Sellmann

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

**Electron Microscopy:** Dr. M. Albrecht, K. Bansen, T. Markurt, T. Remmele, Dr. T. Schulz

**Chem. & Thermodyn. Analysis:** Dr. R. Bertram

**Cooperations:** Ecole Centrale Paris, FR; Forschungszentrum Jülich; Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Physik; Institut de Ciencia de Materials de Barcelona ICMAB, Barcelona, ES; Ruhr-Universität Bochum; Universidad del País Vasco, Vitoria-Gasteiz, ES

## Overview

$\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$  and their solid-solutions  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  exhibit promising ferro- and piezoelectric properties. Recently, the scientific and technological interest about these materials increased due to the existence of several complex phase transitions and their potential for practical applications in microwave or memory devices. However, up to now they have been investigated mainly as bulk materials, very little is known about the deposition of thin films and their ferro-/piezoelectric properties. This originates primarily from the high volatility of the alkaline components and, for depositions with metal-organic chemical vapor deposition (MO-CVD), from the poor availability and stability of the MO precursors.

## Results

The potential of strained alkaline niobate thin films for lead-free ferro-/piezoelectric applications was in focus of the investigations. For that purpose  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  thin films with different compositions ( $x = 0 - 1$ ) have been epitaxially grown on several lattice mismatched oxide substrates by pulsed laser deposition (PLD) and MO-CVD. Their structural and electrical properties are significantly affected not only by the chemical composition, but also by distortions of the oxygen octahedra induced by lattice strain. For realizing different strain states we have used  $\text{NdGaO}_3(110)$ ,  $\text{SrTiO}_3(001)$ ,  $\text{DyScO}_3(110)$ ,  $\text{TbScO}_3(110)$  and  $\text{GdScO}_3(110)$  oxide substrates, which induce either compressive or tensile strain of different magnitude in the films.

### $\text{NaNbO}_3$ thin films

$\text{NaNbO}_3$  thin films have been deposited by liquid-delivery spin MOCVD with the MO precursors  $\text{Na}(\text{thd})$  and  $\text{Nb}(\text{EtO})_5$ . Fully strained films have been obtained up to a thickness of 10 - 15 nm in step-flow growth mode as long as the lattice mismatch is not too high ( $\leq 2\%$ ). Compressive strain has been observed on  $\text{NdGaO}_3(110)$  and  $\text{SrTiO}_3(001)$  substrates, while the use of  $\text{DyScO}_3(110)$ ,  $\text{TbScO}_3(110)$  and  $\text{GdScO}_3(110)$  substrates resulted in tensile lattice strain. Owing to the orthorhombic symmetry of bulk  $\text{NaNbO}_3$  and/or the asymmetry of the surface net of most of the substrates, the deposited  $\text{NaNbO}_3$  thin films are rather anisotropically strained. The impact of anisotropic strain on film properties has, however, very rarely been considered in literature yet. By means of piezoe-

## Überblick

$\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$  und ihre Festkörperlösungen  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  weisen vielversprechende ferro- und piezoelektrische Eigenschaften auf. Sie zeigen eine Reihe von komplexen Phasenübergängen und sind aufgrund ihrer Eigenschaften potentiell für Mikrowellenanwendungen sowie Speicherbauelementen einsetzbar. Aus diesen Gründen hat in letzter Zeit das wissenschaftliche und technologische Interesse an diesen Materialien deutlich zugenommen. Bis heute jedoch wurden sie im Wesentlichen in Form von Volumenkristallen untersucht; sehr wenig ist über die Abscheidung von dünnen Schichten und deren ferro-/piezoelektrischen Eigenschaften bekannt. Das begründet sich vor allem in der hohen Flüchtigkeit der Alkalikomponenten und, im Falle der Abscheidung mit metallorganischer Gasphasendeposition (MO-CVD), der schlechten Verfügbarkeit und Stabilität von geeigneten MO Precursoren.

## Ergebnisse

Das Potential verspannter Alkali-Niobat-Schichten für bleifreie ferro-/piezoelektrische Anwendungen stand im Fokus der Untersuchungen. Dazu wurden dünne  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  Schichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung ( $x = 0 - 1$ ) epitaktisch auf verschiedenen gitterfehlangepassten Oxidsubstraten mittels gepulster Laserdeposition (PLD), bzw. MO-CVD abgeschieden. Die strukturellen und elektrischen Eigenschaften dieser Schichten werden nicht nur durch ihre chemische Zusammensetzung signifikant beeinflusst, sondern auch durch die Verzerrungen der Sauerstoffoktaeder, welche durch eine Gitterverspannung induziert werden können. Zur Realisierung von verschiedenen Verspannungszuständen haben wir  $\text{NdGaO}_3(110)$ ,  $\text{SrTiO}_3(001)$ ,  $\text{DyScO}_3(110)$ ,  $\text{TbScO}_3(110)$  und  $\text{GdScO}_3(110)$  Oxidsubstrate verwendet, welche entweder eine kompressive oder tensile Verspannung von unterschiedlicher Stärke in den Schichten erzeugen.

### Dünne $\text{NaNbO}_3$ Schichten

Dünne  $\text{NaNbO}_3$  Schichten wurden zunächst mit dem liquid-delivery spin MOCVD Verfahren unter Verwendung der metallorganischen Precursor  $\text{Na}(\text{thd})$  und  $\text{Nb}(\text{EtO})_5$  abgeschieden. Solange die Gitterfehlangepassung nicht zu hoch war ( $\leq 2\%$ ), konnten voll verspannte Schichten bis zu einer Schichtdicke von 10 - 15 nm im Stufenfluss-Wachstumsmodus aufgebracht werden. Kompressive Git-

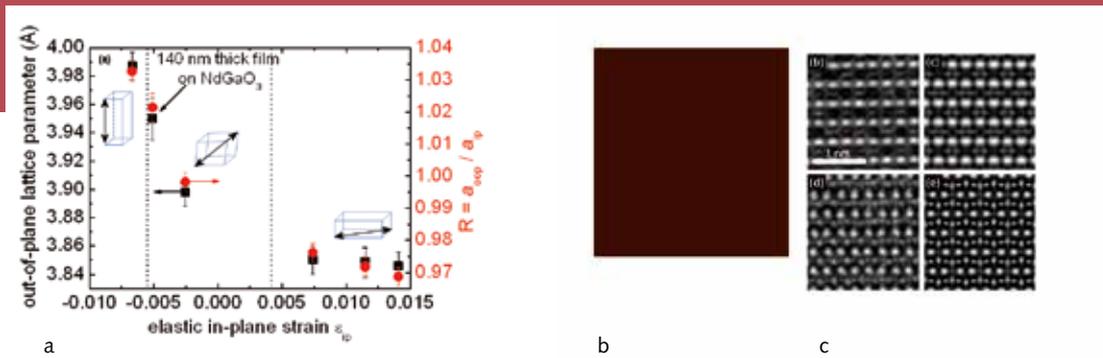


Fig. 1: (a) Strain-phase diagram of  $\text{NaNbO}_3$  thin films grown by MOCVD. (b) HRTEM image of a fully strained  $\text{NaNbO}_3$  thin film on  $\text{NdGaO}_3$  ( $c$ -phase), which can be simulated by a  $\text{Pmc}2_1$  structure (c).

Abb. 1: (a) Verspannungs-Phasen-Diagramm von dünnen  $\text{NaNbO}_3$  Schichten auf  $\text{NdGaO}_3$  ( $c$ -Phase); das TEM-Bild konnte mit einer  $\text{Pmc}2_1$  Struktur simuliert werden (c).

sponse force microscopy (PFM) and high resolution x-ray diffraction (HRXRD) measurements, we have been able to observe that the actual strain state has a decisive influence on the ferroelectric domain formation. By using oxide substrates with increasing in-plane lattice parameters, the phase transitions from the  $c$ -phase through the  $r$ -phase up to the  $aa$ -phase, theoretically predicted by Diéguez et al. [1], has been experimentally verified by HRXRD and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) investigations (see Fig. 1a). The  $c$ -phase (see TEM image in Fig. 1(b), which can be simulated by the ferroelectric  $\text{Pmc}2_1$  structure) and the  $r$ -phase are suggested to be ferroelectric with the direction of the polarization vector aligned parallel to the surface normal or in the  $(110)_c$  plane, respectively, while the  $aa$ -phase has antiferroelectric properties as confirmed by in-plane C-V measurements where the antipolarization vector was seen to lie in the film plane.

In comparison to MOCVD films,  $\text{NaNbO}_3$  thin films with similar film thickness grown by PLD exhibited larger out-of-plane lattice parameters in all cases. Investigations by HRXRD have revealed a dependence of the out-of-plane lattice parameter on the Na/Nb ratio in the PLD ceramic target as well as on the oxygen partial pressure in the reactor during deposition. Therefore, this observation is explained by oxygen and/or sodium deficiencies in the films which are known to cause an increase of the unit cell volume of  $\text{NaNbO}_3$ . The effect of oxygen partial pressure on the film stoichiometry during growth was more pronounced in the case of compressively strained films, since in tensely strained film oxygen vacancies were formed even under strong oxidizing conditions in order to reduce elastic energy due to increased lattice parameters.

In order to overcome sodium deficiencies and the associated dielectric loss we prepared  $\text{NaNbO}_3$  targets with different Na concentrations ranging from a stoichiometric composition up to 20 % Na excess. HRXRD patterns of thin films of comparable quality exhibited a decrease of the out-of-plane lattice parameter with increasing Na ratio in the targets indicating an increase of the Na/Nb ratio in the films. This was also confirmed by energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) measurements.

HRTEM images of a  $\text{NaNbO}_3$  film grown on a  $\text{DyScO}_3$  substrate at 600 °C and 0.05 mbar oxygen pressure by PLD have revealed high crystalline perfection up to a film thickness of about 7 nm (Fig. 2a). Beyond this thickness a

terspannung wurde in Schichten auf  $\text{NdGaO}_3(110)$  und  $\text{SrTiO}_3(001)$  Substraten beobachtet, während die Verwendung von  $\text{DyScO}_3(110)$ ,  $\text{TbScO}_3(110)$  und  $\text{GdScO}_3(110)$  Substraten zu tensiler Gitterverspannung führte. Infolge der orthorhombischen Symmetrie von einkristallinem, unverspanntem  $\text{NaNbO}_3$  und/oder der Asymmetrie der Oberflächengitterzellen der meisten Substrate sind die abgeschiedenen  $\text{NaNbO}_3$ -Schichten anisotrop verspannt. Der Einfluss einer anisotropen Gitterverspannung auf die Filmeigenschaften wurde bisher jedoch kaum in der Literatur betrachtet. Mit Hilfe von Messungen mit dem Piezoresponse Force Mikroskop (PFM) und der hochauflösenden Röntgenbeugung (HRXRD) konnten wir beobachten, dass der vorliegende Verspannungszustand in den Schichten einen entscheidenden Einfluss auf die Domänenbildung hat. Auf der Basis von HRXRD Messungen und hochaufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) Daten konnten mit zunehmendem in-plane Gitterparameter der Oxidsubstrate Phasenübergänge von der  $c$ -Phase über die  $r$ -Phase zur  $aa$ -Phase experimentell verifiziert werden (Abb. 1a). Diese sind in einer Arbeit von Diéguez et al. [1] theoretisch für  $\text{NaNbO}_3$  Schichten vorhergesagt worden. Die  $c$ -Phase (siehe TEM-Abbildung in Abb. 1(b), welche mit der ferroelektrischen  $\text{Pmc}2_1$  Phase simuliert werden konnte) und die  $r$ -Phase werden als ferroelektrisch angenommen; die Richtung des Polarisationsvektors verläuft entweder parallel zur Oberflächennormalen ( $c$ -Phase) oder liegt in der  $(110)_c$  Ebene ( $r$ -Phase). Im Gegensatz dazu hat die  $aa$ -Phase antiferroelektrische Eigenschaften, was durch in-plane C-V-Messungen bestätigt wurde, und der Vektor der Antipolarisation liegt in der Filmebene.

$\text{NaNbO}_3$ -Schichten, die mittels PLD abgeschieden wurden, weisen im Vergleich zu MOCVD-Schichten bei gleicher Schichtdicke einen größeren out-of-plane Gitterparameter auf. Untersuchen mit HRXRD zeigen, dass der Gitterparameter von PLD Schichten sowohl vom Na/Nb Verhältnis in den verwendeten PLD Targets sowie vom Sauerstoffpartialdruck im Reaktor während der Abscheidung abhängt. Da aus der Literatur bekannt ist, dass Sauerstoff- und/oder Natrium-Fehlstellen zu einer Zunahme des Einheitszellenvolumens von  $\text{NaNbO}_3$  führen, wird der vergrößerte out-of-plane Gitterparameter durch das Auftreten von solchen Vakanz in den Schichten erklärt. Der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Schichtstöchiometrie war bei kompressiv verspannten Schichten deutli-

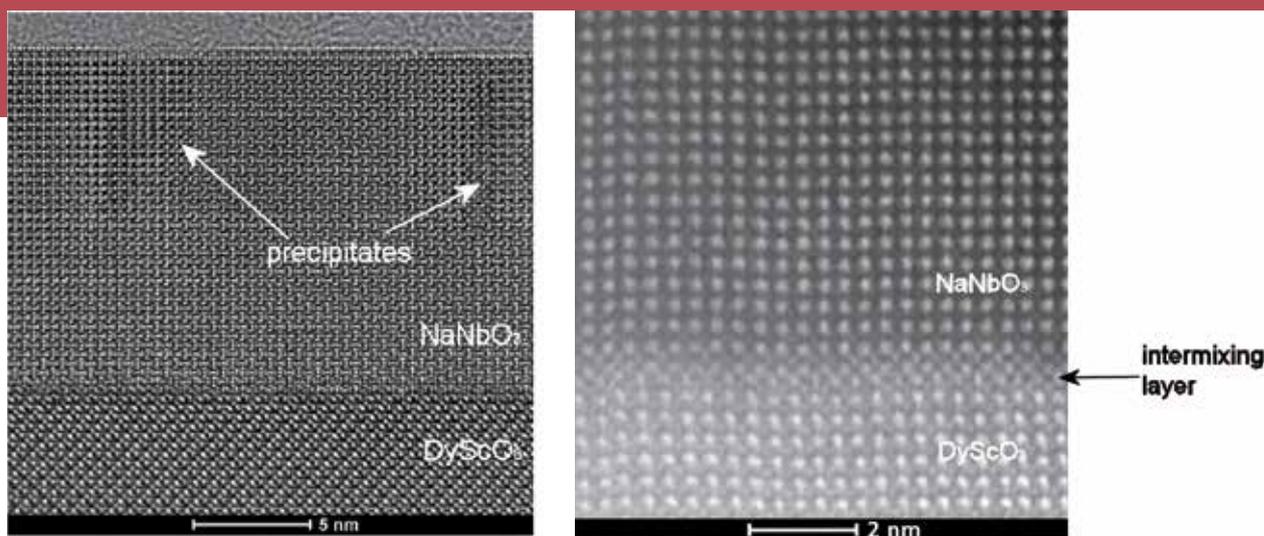


Fig. 2: (a) HRTEM and (b) STEM-HAADF images of a 15 nm thick  $\text{NaNbO}_3$  layer on a  $\text{DyScO}_3$  substrate grown by PLD.

Abb. 2: (a) HRTEM und (b) STEM-HAADF Abbildungen einer 15 nm dicken  $\text{NaNbO}_3$  Schicht, die mit PLD auf einem  $\text{DyScO}_3$  Substrat abgeschieden wurde.

high density of defects can be observed and precipitates (see arrows) are visible, which are presumably composed of a Nb-oxide phase (e.g.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). The occurrence of this extra phase is tentatively attributed to the low oxygen partial pressure during film growth. STEM-HAADF (scanning transmission microscopy high-angle annular dark-field) pictures (Fig. 2b) illustrate an intermixing layer at the  $\text{NaNbO}_3/\text{DyScO}_3$  interface, which extends over few atomic layers. The same result has also been observed for MOCVD films on  $\text{DyScO}_3$ . This can tentatively be explained by repulsive forces due to the charge mismatch between the top layer ( $\text{ScO}_2$ )<sup>-</sup> of the  $\text{DyScO}_3$  substrate and the first layer ( $\text{NaO}$ )<sup>-</sup> of the  $\text{NaNbO}_3$  film.

#### $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ thin films grown by PLD

With the objective of improving ferroelectric properties of  $\text{NaNbO}_3$  films we have substituted Na by K and grown  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  thin films with varying Na/K ratio. These films have been realized by alternate ablation from  $\text{NaNbO}_3$  and  $\text{KNbO}_3$  targets, and by varying the number of consecutive shots on one or the other target. Investigations by HRXRD show well defined film peaks with thickness oscillations, proving the well ordered film structure. Furthermore, the out-of-plane lattice parameter of the films increases systematically with increasing number of shots on the  $\text{KNbO}_3$  target. This indicates a higher K incorporation (higher K atomic fraction in the quaternary compound), which was also confirmed by EDX measurements. For a ferro-/piezoelectric characterization, such films have also been grown on  $\text{SrRuO}_3$  interlayers. PFM measurements have shown pronounced hysteresis curves which demonstrate the ferroelectric behavior of these films.

#### Piezo-/ferroelectric characterization

Ferroelectric domains have been evaluated by vertical and lateral PFM (VPFM and LPFM, respectively) measurements combined with dual AC resonance tracking (DART). For  $\text{NaNbO}_3$  thin films grown under tensile strain on  $\text{TbScO}_3$  substrates the LPFM data have revealed highly

cher ausgeprägt, da in tensil verspannten Schichten Sauerstoffvakanzan auch unter stark oxidierenden Bedingungen entstehen, um die elastische Energie in den Schichten durch einen vergrößerten Gitterparameter zu reduzieren.

Um Natrium-Fehlstellen und die damit verbundenen dielektrischen Verluste zu beseitigen haben wir  $\text{NaNbO}_3$ -PLD-Targets mit verschiedenen Na Konzentrationen präpariert. Der Na Gehalt lag dabei zwischen der stöchiometrischen Zusammensetzung von  $\text{NaNbO}_3$  und einem 20%-igen Na-Überschuss. HRXRD Beugungsbilder von Schichten mit vergleichbarer kristalliner Qualität zeigen eine Verkleinerung des out-of-plane Gitterparameters mit steigendem Na Gehalt in den Targets, was auf eine Zunahme des Na/Nb Verhältnisses in den Schichten hindeutet. Dieses Ergebnis wurde durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) Messungen bestätigt.

HRTEM Abbildungen von einer dünnen  $\text{NaNbO}_3$  Schicht, welche bei 600 °C Substrattemperatur und 0,05 mbar Sauerstoffdruck auf einem  $\text{DyScO}_3$  Substrat mit PLD abgeschieden wurde, zeigen eine hohe kristalline Perfektion der Schicht bis zu einer Schichtdicke von etwa 7 nm (siehe Abb. 2a). Oberhalb dieser Schichtdicke wird eine hohe Defektdichte und Ausscheidungen (siehe Pfeile) in der Schicht beobachtet. Diese Ausscheidungen bestehen vermutlich aus eine Nb-Oxid-Phase (z.B.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Das Auftreten dieser Extraphase wird dem niedrigen Sauerstoffpartialdruck während der Abscheidung zugeschrieben. Scanning transmission electron microscopy high-resolution angle annular dark field (STEM-HAADF) Bilder (Abb. 2b) zeigen eine Intermixing-Schicht am  $\text{NaNbO}_3/\text{DyScO}_3$  Interface über eine Ausdehnung von mehreren Atomlagen. Das gleiche Ergebnis wurde ebenfalls bei MOCVD Schichten auf  $\text{DyScO}_3$  Substraten beobachtet. Es wird vermutlich durch abstoßenden Kräfte am Interface aufgrund der Ladungsfehlpassung zwischen der Oberflächenlage ( $\text{ScO}_2$ )<sup>-</sup> des  $\text{DyScO}_3$  Substrates und der ersten Lage ( $\text{NaO}$ )<sup>-</sup> des  $\text{NaNbO}_3$  Schicht verursacht.

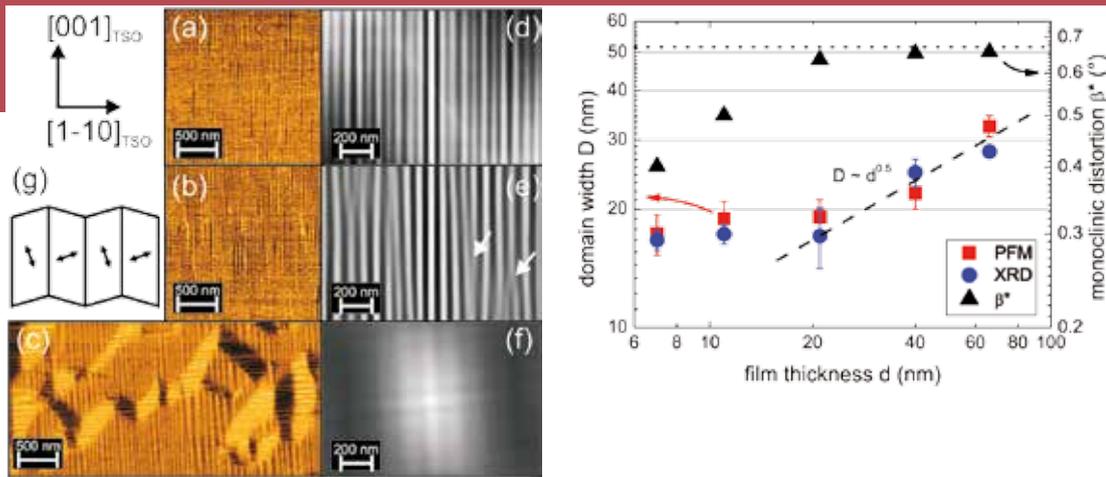


Fig 3: (a) – (c) LPFM images of NaNbO<sub>3</sub> films with 11 nm, 21 nm and 66 nm film thickness, (d) – (f) corresponding 2D autocorrelation images. (g) Schematic presentation of the stripe domain structure. Double-headed arrows show the directions of polarization. (h) Lateral domain width  $D$  and monoclinic distortion  $\beta^*$  together with the corresponding NaNbO<sub>3</sub> bulk value (dotted line) as a function of film thickness  $d$ . The dashed line describes the square-root dependence of the domain size on film thickness predicted by Pertsev et al. [2]

Abb 3: (a) – (c) LPFM Abbildungen von NaNbO<sub>3</sub> Schichten mit 11 nm, 21 nm und 66 nm Schichtdicke, (d) – (f) entsprechende 2D Autokorrelationsfunktion. (g) Schematische Darstellung einer Streifen-domäne. Doppelpfeile geben die Richtungen der Polarisation an. (h) Laterale Domänenbreite  $D$  und monokline Verzerrung  $\beta^*$  zusammen mit dem entsprechendem Wert für einkristallines, unverspanntes NaNbO<sub>3</sub> (gestrichelte Linie) als Funktion der Schichtdicke  $d$ . Die gestrichelte Linie beschreibt die Wurzelabhängigkeit der Domänenengröße von der Schichtdicke, wie sie von Pertsev et al. vorhergesagt wurde [2].

regular arrays of ferroelectric 90° domains of the type  $a_1/a_2/a_1/a_2$  with the direction of polarization lying in the film plane (Fig. 3g). It has been found that in fully strained films the domain array is one-dimensional and exclusively aligned along the [001] substrate direction (Fig. 3a and d). The pseudocubic NaNbO<sub>3</sub> unit cells exhibit an in-plane monoclinic distortion which reaches the bulk value of 0.67° at the critical film thickness of about 21 nm (see Fig. 3h, triangles). At this thickness the domain pattern of the film shows slight disturbances of the long-range ordering (Fig. 3b and e). For thicker films, with increasing plastic strain relaxation, the domain pattern transforms into a two-dimensional array with domains aligned also along the [110] substrate direction (Fig. 3c and f). This transformation is accompanied by a characteristic change of lateral domain size as a function of the film thickness (Fig. 3h, squares and circles). These observations have been confirmed by grazing incidence x-ray diffraction (GIXD) measurements using highly brilliant synchrotron radiation ( $\lambda = 1.549 \text{ \AA}$ ) at the BW2 beam line at HASYLAB/DESY. The development of domain width and monoclinic distortion in Fig. 3(h) is tentatively explained by a two-step relaxation process: up to a film thickness of 21 nm the in-plane unit cell dimensions of NaNbO<sub>3</sub> are still adapted to the TbScO<sub>3</sub> substrate, but the unit cell exhibits a slight monoclinic in-plane distortion  $\beta^*$  which is already nonzero for the thinnest film, yet smaller than the bulk value. At about 21 nm the bulk value of  $\beta^* = 0.67^\circ$  is reached and the film further relaxes by forming misfit dislocations, thus changing the in-plane lattice parameter of the monoclinic NaNbO<sub>3</sub> unit cell. Similar results have been recorded for NaNbO<sub>3</sub> films grown on DyScO<sub>3</sub> and GdScO<sub>3</sub> substrates, which provide also tensile lattice distortions in the films.

### Abscheidung dünner Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub>-Schichten mittels PLD

Mit dem Ziel, die ferroelektrischen Eigenschaften der NaNbO<sub>3</sub> Schichten zu verbessern haben wir Na durch K substituiert und Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> Schichten mit unterschiedlichem Na/K Verhältnis abgeschieden. Diese Schichten wurden durch alternierende Ablation vom NaNbO<sub>3</sub>- und vom KNbO<sub>3</sub>-Target realisiert, sowie durch Variation der Zahl der hintereinander folgenden Schüsse auf das eine oder andere Target. Röntgenuntersuchungen zeigen wohldefinierte Schichtpeaks mit Schichtdickenszillationen, was auf eine gut geordnete Schichtstruktur hindeutet. Weiterhin nimmt der out-of-plane Gitterparameter systematisch mit zunehmender Anzahl der Schüsse vom KNbO<sub>3</sub>-Target zu. Dies zeigt einen erhöhten Kalium-Einbau in den Schichten an (größerer K Anteil in der quaternären Zusammensetzung), was durch EDX Messungen bestätigt wurde. Für eine ferro-/piezoelektrische Charakterisierung wurden diese Schichten auf einer SrRuO<sub>3</sub> Zwischenlage als untere Elektrode aufgewachsen. Mittels PFM konnten ausgeprägte Hysterese-Kurven gemessen werden, welche das ferroelektrische Verhalten dieser Schichten demonstrieren.

### Piezo-/ferroelektrische Charakterisierung

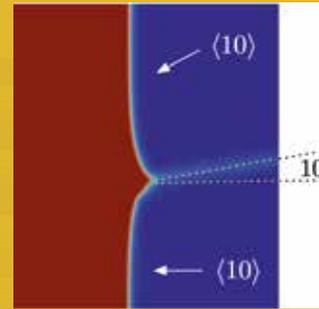
Ferroelektrische Domänen wurden durch vertikale (VPFM) und laterale (LPFM) PFM Messungen in Kombination mit dem dual AC resonance tracking (DART) Mode evaluiert. Für tensil verspannte NaNbO<sub>3</sub> Schichten auf TbScO<sub>3</sub> Substraten wurde mittels LPFM-Messungen ein sehr regelmäßig angeordnetes Array von ferroelektrischen 90° Domänen des Typs  $a_1/a_2/a_1/a_2$  aufgedeckt, bei denen der Vektor der Polarisation in der Filmebene liegt (Abb. 3g). Es wurde festgestellt, dass in voll verspannten Schichten eine eindimensionale Domänenanordnung vorliegt und

Dielectric characterization of  $\text{NaNbO}_3$  films has been performed by in-plane C-V measurements on tensely strained thin films grown on  $\text{DyScO}_3$  substrates by MOCVD (in cooperation with Dr. R. Wördenweber at FZ Jülich). Planar capacitors in form of interdigitated electrodes have been employed to verify antiferroelectric behavior of the films. Out-of-plane C-V and I-V investigations on  $\text{NaNbO}_3$  thin films grown on  $\text{SrTiO}_3$  substrates by PLD (in cooperation with Dr. J. Fontcuberta from ICMAB, Barcelona) have demonstrated ferroelectric properties for compressively strained films. A remnant polarization of  $13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  was determined. For these measurements a thin conducting  $\text{SrRuO}_3$  interlayer between film and substrate deposited prior to the  $\text{NaNbO}_3$  film growth acts as bottom electrode.

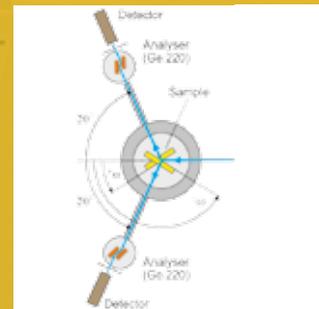
#### References

- [1] O. Diéguez, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **72**, 144101 (2005).
  - [2] N.A. Pertsev and A.G. Zembilgotov, *J. Appl. Phys.* **78**, 6170 (1995)..
- die Domänenwände ausschließlich entlang der [001] Richtung des Substrates ausgerichtet sind (Abb. 3a und d). Die pseudokubischen  $\text{NaNbO}_3$ -Einheitszellen weisen eine monokline in-plane Verzerrung auf, die den Volumenwert von  $\text{NaNbO}_3$  von  $0,67^\circ$  bei der kritischen Schichtdicke von etwa 21 nm erreicht (siehe Abb. 3h, Dreiecke). Bei dieser Schichtdicke zeigt das Domänenmuster erste leichte Störungen in der langreichweitigen Ordnung (Abb. 3b und e). Für dickere Schichten wird das Domänenmuster mit zunehmender Gitterrelaxation in eine zweidimensionale Anordnung transformiert, bei dem die Domänen auch entlang der [1-10] Substratrichtung verlaufen (Abb. 3c und f). Diese Änderung in der Domänenanordnung wird begleitet durch einen charakteristischen Verlauf in der lateralen Domänengröße als Funktion der Schichtdicke (Abb. 3h, Quadrate und Kreise). Diese Beobachtungen wurden durch XRD Messungen unter streifendem Einfall (GIXD) unter Verwendung von hochbrillanter Synchrotronstrahlung ( $\lambda = 1,549 \text{ \AA}$ ) am BW2 Strahlrohr bei HASYLAB/DESY bestätigt. Die Entwicklung der Domänenbreite und der monoklinen Verzerrung in Abb. 3(h) wird durch einen 2-Stufen Relaxationsprozess erklärt: bis zu einer Schichtdicke von 21 nm sind die in-plane Abmessungen der Einheitszelle der  $\text{NaNbO}_3$ -Schicht noch an denen des  $\text{TbScO}_3$ -Substrates angepasst. Allerdings weist die Einheitszelle von  $\text{NaNbO}_3$  auch für die dünnste Schicht schon eine kleine monokline in-plane Verzerrung  $\beta^*$  auf, die ungleich Null, aber noch deutlich kleiner als der monokline Winkel von einkristallinem, unverspanntem  $\text{NaNbO}_3$  ist. Bei etwa  $d = 21 \text{ nm}$  wird der Volumenwert von  $\beta^* = 0,67^\circ$  erreicht und die Schicht relaxiert weiter durch die Bildung von Fehlpassungsverzerrungen, wodurch der in-plane Gitterparameter der monoklinen Einheitszelle sich ändert. Ähnliche Ergebnisse wurden für  $\text{NaNbO}_3$  Schichten auf  $\text{DyScO}_3$  und  $\text{GdScO}_3$  Substraten aufgenommen, welche ebenfalls tensile Gitterverzerrungen in den Schichten verursachen. Eine dielektrische Charakterisierung der Schichten erfolgte durch in-plane C-V-Messungen an tensil verspannten Schichten, die mit MOCVD auf  $\text{DyScO}_3$  Substraten abgeschieden wurden (in Kooperation mit Dr. R. Wördenweber vom FZ Jülich). Planare Kondensatorstrukturen in Form von interdigitalen Fingerelektroden wurden verwendet um das antiferroelektrische Verhalten der Schichten zu verifizieren.
- Mit out-of-plane C-V- und I-V-Untersuchungen (in Kooperation mit Dr. J. Fontcuberta vom ICMAB in Barcelona) an  $\text{NaNbO}_3$ -Schichten, die mit PLD auf  $\text{SrTiO}_3$ -Substraten abgeschieden wurden, konnten ferroelektrische Eigenschaften für kompressiv verspannte Schichten demonstriert werden. Dabei wurde eine remanente Polarisation von  $13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  bestimmt. Für diese Messungen musste eine dünne, elektrisch leitfähige  $\text{SrRuO}_3$ -Zwischenschicht zwischen der  $\text{NaNbO}_3$ -Schicht und dem Substrat abgeschieden werden, die die Funktion einer unteren Elektrode hat.

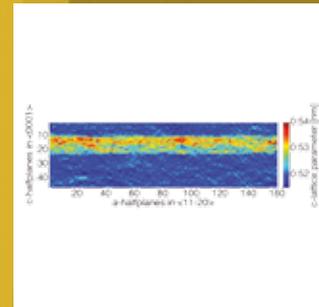
Numerical Modelling



Physical Characterization



Electron Microscopy



Chemical & Thermodynamic Analysis



Crystal Machining





# Numerical Modelling

**Head:** U. Rehse

**Team:** Dr. K. Böttcher, G. Cantù, Dr. W. Miller, Dr. P. Petrov

**Involved in topics:** Si/Ge Nanocrystals, Semiconducting Oxide Layers, Gallium Nitride, Oxides/Fluorides

**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); 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 below several industry projects on numerical investigations for crystal growth processes have been successfully performed. In addition, the research project with the Tel Aviv University based on a grant of the German-Israeli Foundation was successfully finished.

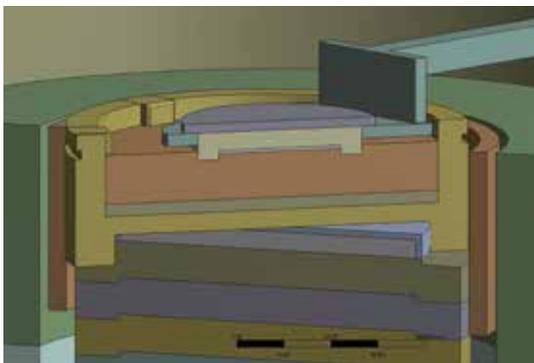
## Results

### Numerical computation of temperature and velocity field at the solution growth furnace

The solution growth furnace for growing a thin silicon layer on a substrate made from float glass (see report on Si/Ge Nanocrystals) has an enclosure which is nearly axi-symmetric, however, the container of the solvent and the substrate plate and its holder are not. Therefore, numerical modelling of the field distributions of temperature, velocity and silicon species mass fraction within the indium melt requests handling a 3D model of geometry and process conditions (see Fig. 1).

The motivation for the current numerical investigation arises from the sometimes very non-uniform thickness of the deposited silicon layer and the also non-uniform dissolution of the silicon reservoir on bottom of the indium melt.

For example, parts of the energy supply conductors cut through isolation parts in a non-symmetric way. This



*Fig. 1: Half-cuts of the nearly axi-symmetric heater and enclosure (lower part and surrounding) and the rather complicated container with melt and substrate (center).*

*Abb. 1: Halbschnitte des nahezu axialsymmetrischen Heizers und Gehäuses (unterer Teil und Umgebung) und des komplizierteren Behälters mit Schmelze und Substrat (Mitte).*

## 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 unten aufgeführten Ergebnissen sind einige Industrieprojekte zu numerischen Untersuchungen von Kristallzüchtungsprozessen erfolgreich durchgeführt worden. Weiterhin wurde das durch die German-Israeli Foundation geförderte Forschungsprojekt mit der Universität Tel Aviv erfolgreich abgeschlossen.

## Ergebnisse

### Numerische Berechnung von Temperatur- und Geschwindigkeitsfeldern in einer Lösungszüchtungsanlage

Die Anlage zur Lösungszüchtung einer dünnen Siliziumschicht auf einem Float-Glass-Substrat (siehe den Bericht Si/Ge Nanokristalle) hat ein nahezu axialsymmetrisches Gehäuse, jedoch trifft das nicht auf den Behälter des Lösungsmittels und den Substrathalter zu. Daher erfordert die numerische Modellierung der Feldverteilungen von Temperatur, Geschwindigkeit und Masseanteil der Silizium-Spezies in der Indium-Schmelze die Anwendung eines 3D-Modells von Geometrie und Prozess (siehe Abb. 1).

Die Motivation der aktuellen numerischen Untersuchungen entspringt der mitunter sehr ungleichmäßigen Dicke der abgeschiedenen Silizium-Schicht und der ebenso ungleichmäßigen Auflösung der Silizium-Quelle am Boden der Indium-Schmelze. Beispielsweise wird die Symmetrie gebrochen durch den Umstand, dass ein Teil der Stromzuführungen in der Isolation liegt, was konstruktiv nur schwer geändert werden kann. Numerische Berechnungen mit und ohne diese Stromzuführungen zeigen, dass die Durchschneidung der Isolationsteile zu einer Verschiebung des Schmelzentemperaturintervalls um 10 K nach unten führt. Jedoch auch ohne die Stromzuführungen ist die Temperaturfeldverteilung entlang der Oberfläche der Siliziumquelle und der Substratoberfläche ungleichförmig.

Infolge dieser nicht symmetrischen Temperaturfeldverteilungen verursacht die Auftriebsströmung beispielsweise ein Geschwindigkeitsfeld wie in Abb. 2.

Gegenwärtig wird die Implementierung des Transports der Siliziumspezies vorgenommen. Die Berechnungen werden unter Verwendung der Software ANSYS CFX<sup>®</sup> durchgeführt.

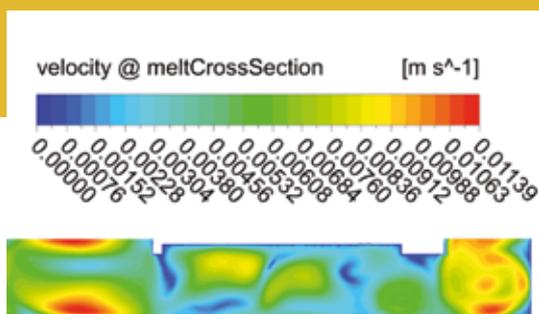


Fig. 2: Velocity magnitude in the melt at the cross section plane of the total furnace during one of the several technological steps.

Abb. 2: Geschwindigkeit in der Schmelze in der Querschnittsfläche der Gesamtanlage während eines der technologischen Schritte.

construction cannot be changed easily, but numerical computation with and without this supply construction shows that the break of the isolation parts leads to a downwards shift of the melt temperature range by around 10 K. However, even without the supply conductors the temperature field distribution along silicon reservoir surface and substrate surface is still non-uniform.

Due to the non-uniform temperature field distribution, here during one of the several technological steps, the buoyancy causes a velocity field like in Fig. 2. Currently, the implementation of the silicon species transport is in progress. The computations are performed by using the software package ANSYS CFX®.

### Grain growth of silicon

The fundamental investigations of the evolution of grains during solidification of silicon by means of phase field and lattice Boltzmann methods have been continued. An important step forward was done in 2011 with the parallelization of the code for two-dimensional calculations at the West University of Timisoara by Alexandra Popescu. Afterwards she stayed two times at the IKZ (Sep.-Nov. 2011 and May 2012) within the framework of a POSDRU project which was co-financed by the European Social Fund. The evolution of grains has been studied for a two-dimensional system of  $46 \times 46 \mu\text{m}^2$ , which is cooled in time by a constant rate similar to an experimental system. The results on studying the influence of the anisotropy of surface energy and anisotropic growth kinetics have been published recently [1]. The investigations were systematically including an analysis of the angles at the groove between the grains. Under certain conditions (crystallographic orientation of the two grains, temperature gradient) the angles obey the thermodynamical equilibrium, in other cases the growth kinetics is dominant. In Fig. 3 an example is shown. Two grains were considered in a temperature gradient of 3.4 K/mm in the melt. The cooling rate was 0.245 K/s. We used two configurations both with a misorientation of  $18^\circ$  between the two grains. In the first case (left) the lower grain has its  $\langle 10 \rangle$  direction aligned with the temperature gradient, in the second case it is  $5^\circ$  off. The overgrowing of the lower by the upper grain is slightly but significantly different in both cases. Only the lower grain in the first case

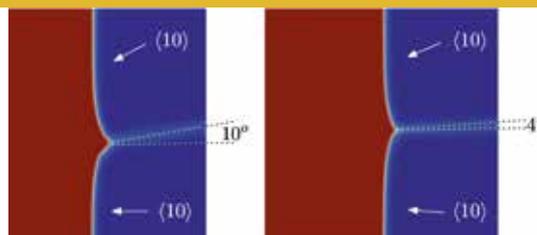


Fig. 3: Interface morphologies in two systems of same thermal conditions. Both contain two grains with the same misorientation but differ in the orientation of the grains with respect to the main growth direction.

Abb. 3: Grenzflächenmorphologien in zwei Systemen mit denselben thermischen Bedingungen. In beiden Fällen sind Körner mit derselben Missorientierung vorgegeben, jedoch unterscheidet sich die Orientierung der Körner in Bezug auf die Hauptwachstumsrichtung.

### Kornwachstum von Silizium

Die grundlegenden Untersuchungen zur Entwicklung der Kornstruktur bei der Silizium-Erstarrung mit Hilfe von Phasenfeld- und Gitter-Boltzmann-Methoden wurde fortgesetzt. Ein entscheidender Schritt wurde 2011 mit der Parallelisierung des Codes für zweidimensionale Berechnungen durch Alexandra Popescu an der West University von Timisoara gemacht. Alexandra Popescu verbrachte anschließend zwei Forschungsaufenthalte am IKZ (Sep.-Nov. 2011 und Mai 2012), die im Rahmen eines POSDRU-Projektes (kofinanziert durch den Europäischen Sozialfond) durchgeführt werden konnten. Die Entwicklung der Körner wurde für ein zweidimensionales System von  $46 \times 46 \mu\text{m}^2$  untersucht. Die Abkühlrate wurde dabei in Anlehnung an typische Experimente gewählt. Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss der Anisotropie der Oberflächenenergie und der Wachstumskinetik sind kürzlich veröffentlicht worden [1]. Dabei wurden auch die Winkel an der Dreiphasengrenze zwischen den Körnern und der Schmelze untersucht. Unter bestimmten Bedingungen (kristallographische Orientierung der beiden Körner, Temperaturgradient) entsprechen die Winkel denen des thermodynamischen Gleichgewichts, in anderen Fällen dominiert die Wachstumskinetik. Abb. 3 zeigt ein Beispiel. Es wurden zwei Körner betrachtet, ein Temperaturgradient in der Schmelze von 3,4 K/mm angenommen und eine Abkühlrate von 0,245 K/s gewählt. Zwei unterschiedliche Konfigurationen mit jeweils  $18^\circ$  Fehlorientierung zwischen den Körnern wurden verwendet.

Im ersten Fall (links) ist die  $\langle 10 \rangle$  Richtung des Korns in Richtung des Temperaturgradienten, im zweiten Fall ist sie um  $5^\circ$  geneigt. Das Überwachsen des unteren durch das obere Korn ist in den beiden Fällen geringfügig, aber dennoch deutlich verschieden. Nur das untere Korn im ersten Fall bildet den Winkel zwischen Korngrenze und Phasengrenze, die dem Gleichgewichtswinkel entspricht. Bei allen anderen ist die Wachstumskinetik dominant. Zurzeit wird der Einfluss des Temperaturgradienten genauer untersucht.

### KMC-Simulationen von Verspannungs-beeinflusstem heteroepitaktischen Wachstum

Die in [2] eingeführte kinetische Monte-Carlo (KMC) Methode wurde vereinfacht, um eine deutliche Erhöhung

obeys the equilibrium angle, for all other growth kinetics takes over. The influence of the temperature gradient is currently under investigation.

#### KMC simulation of strain-influenced heteroepitaxial growth

Our previously introduced kinetic Monte-Carlo (KMC) method [2] has been simplified in order to increase the computational speed significantly. The correction due to elastic strain to the diffusion barrier of an adatom is only applied for adatoms at steps, an approach which is based on experimental and numerical observations. Because of this simplification the runtime is of the same order as for homoepitaxy, which allows extended parameter studies with good statistics. As an example we investigated the quantum dot formation of the system InAs/GaAs(001). The island density, island height, island separation and others have been investigated as a function of deposition rate and substrate temperature. In Fig. 4 we show the mean dot height as a function of the temperature at a coverage of 1.5 monolayers. The lower the deposition rate the larger the mean dot height, because adatoms have more time to diffuse to already existing islands before new particles hit the surface in their vicinity and give a chance for new clustering. By definition, an island is a connecting set of at least five atoms. At higher substrate temperature not only the height of the islands is larger but also their base size, which is consistent with experimental observations.

#### References

- [1] G. Cantù, A. Popescu, W. Miller, *Acta Mater.* **60**, 6755 (2012)
- [2] Petar P. Petrov and Wolfram Miller, *Comp. Mater. Sci.* **60**, 176 (2012)

der Rechengeschwindigkeit zu erreichen. Nur bei Adatomen an Stufen wird die Diffusionsbarriere aufgrund der elastischen Verspannung korrigiert – diese Vorgehensweise basiert auf Erfahrungen aus Experimenten und numerischen Berechnungen. Aufgrund dieser Vereinfachung entspricht die Rechenzeit größenordnungsmäßig derjenigen für die Homoepitaxie. Dies erlaubt ausgedehnte Parameterstudien mit guter Statistik. Als ein Beispiel wurde das Wachstum von Quantenpunkten (quantum dots) im System InAs/GaAs(001) betrachtet. Inselndichte, Inselhöhe, Inselabstände und andere Größen wurden als Funktion von Abscheiderate und Substrattemperatur untersucht. In Abb. 4 wird die durchschnittliche Inselhöhe als Funktion der Temperatur bei einer Bedeckung von 1,5 Monolagen gezeigt. Je niedriger die Abscheiderate, desto größer ist die durchschnittliche Höhe, da die Adatome länger Zeit haben bereits existierende Inseln zu erreichen bevor neue Teilchen in ihrer Nähe auf die Oberfläche treffen und damit eine gewisse Wahrscheinlichkeit für ein Clustering geben. Eine Insel ist dadurch definiert, dass sie aus mindestens fünf Adatomen besteht. Bei höheren Substrattemperaturen wächst nicht nur die Höhe der Inseln, sondern auch das Fundament der Inseln wird verbreitert. Diese Tendenz entspricht den experimentellen Beobachtungen.

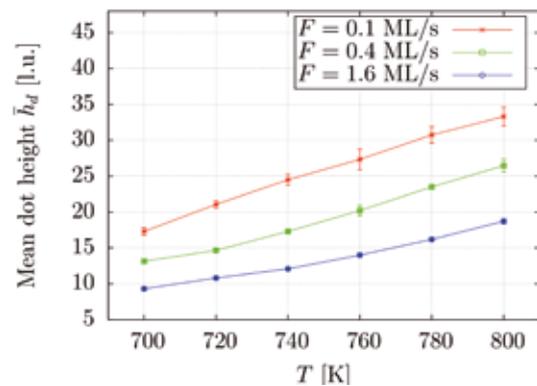


Fig. 4: Mean island height as a function of temperature for three different deposition rates.

Abb. 4: Durchschnittliche Inselhöhe als Funktion der Temperatur für drei verschiedene Abscheideraten.



# Physical Characterization

**Head:** Dr. K. Irmscher

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

**Involved in topics:** Oxide Layers, Si/Ge Nanocrystals, Oxides/Fluorides, Aluminum Nitride, Gallium Nitride, Silicon & Germanium, Multicrystalline Silicon, Gallium Arsenide

**External Funding:** Industry

**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; Technische Universität Dresden; University of Arkansas, US

## 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 and imaging, electrical measurements, and related techniques. On one hand the results of these measurements provide necessary feedback to the crystal growers for optimizing the growth processes. On the other hand interesting physical effects in these crystals may be revealed being of basic as well as application specific interest. Many important results are communicated in the individual reports of the respective crystal growth groups. Here we focus on two selected topics of our work: (i) A high-precision lattice parameter determination for three important oxide substrate crystals is presented. The obtained data provide necessary input for strain-engineering issues, in particular for the work of IKZ group Ferroelectric Oxide Layers. (ii) We could show that the onset of optical absorption in  $\text{In}_2\text{O}_3$  single crystals at about 2.8 eV is of intrinsic nature and is most probably due to an indirect allowed transition. Additionally, we determined the temperature dependence of this indirect energy gap over a wide temperature range (9 K - 1300 K). For high temperatures we used a newly configured experimental setup combining a CCD spectrometer with a suitable furnace. It will be of considerable interest for the investigation of the spectral optical transmittance of several crystalline materials at temperatures up to 1600 °C.

## Results

### High-precision absolute lattice parameter determination of $\text{SrTiO}_3$ , $\text{DyScO}_3$ and $\text{NdGaO}_3$ single crystals

In recent years complex oxide epitaxial thin films have attracted considerable interest owing to their potential applications in oxide electronics. Defined strain states in such oxide films are of particular interest since they can alter or even fundamentally change their ferroelectric, ferromagnetic, multiferroic and superconducting properties. A defined strain state in the films is usually achieved by growing them on different suitable substrates exhibiting different in-plane lattice parameters with respect to the thin films. Coherent epitaxial growth then leads to biaxial strain in the films, which scales with the in-plane lattice mismatch between the thin film and substrate materials. A detailed knowledge of the lattice mismatch between different epitaxial films and the underlying substrate is thus absolutely

## Übersicht

Die Gruppe Physikalische Charakterisierung beschäftigt sich hauptsächlich mit der Untersuchung der im IKZ gezüchteten Volumenkristalle und epitaktischen Schichten mittels Röntgenbeugung, optischer Spektroskopie und Bildgebung, elektrischer Messungen sowie verwandter Techniken. Einerseits liefern die Ergebnisse dieser Messungen die erforderliche Rückinformation an die Kristallzüchter, um die Züchtungsprozesse zu optimieren. Andererseits können interessante physikalische Effekte, die von grundlegendem oder anwendungsspezifischem Interesse sind, nachgewiesen werden. Viele wichtige Resultate werden in den Einzelberichten der entsprechenden Züchtungsgruppen mitgeteilt. Hier konzentrieren wir uns auf zwei ausgewählte Themen unserer Arbeit: (i) Wir berichten über eine hochpräzise Bestimmung der Gitterparameter dreier wichtiger Oxidsubstratkristalle. Die erhaltenen Daten sind für das sogenannte Strain-Engineering von Bedeutung und werden insbesondere von der IKZ-Gruppe Ferroelektrische Oxidschichten benötigt. (ii) Wir konnten zeigen, dass das Einsetzen optischer Absorption in  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Einkristallen bei etwa 2.8 eV von intrinsischer Natur ist und höchstwahrscheinlich auf einem indirekten, erlaubten Übergang beruht. Außerdem haben wir die Temperaturabhängigkeit dieser indirekten Energielücke über einen großen Temperaturbereich (9 K - 1300 K) bestimmt. Für die hohen Temperaturen haben wir einen kürzlich neu aufgebauten Messplatz verwendet, der aus einem CCD-Spektrometer und einem geeigneten Ofen besteht. Dieser Messplatz wird von hohem Interesse für die Untersuchung der spektralen optischen Transmission verschiedener kristalliner Materialien bei Temperaturen bis 1600 °C sein.

## Ergebnisse

### Hochpräzise absolute Gitterparameterbestimmung von $\text{SrTiO}_3$ , $\text{DyScO}_3$ und $\text{NdGaO}_3$ Einkristallen

Epitaktische, komplexe Oxidschichten haben in den vergangenen Jahren aufgrund möglicher technologischer Anwendungen in der Oxid-Elektronik merkliches Interesse hervorgerufen. Definierte Spannungszustände sind in solchen Oxidschichten von besonderem Interesse, weil sie die ferroelektrischen, multiferroischen oder supraleitenden Eigenschaften beeinflussen oder sogar fundamental verändern können. Einen definierten Spannungszustand in den Schichten erreicht man in der Regel durch das epitaktische Wachstum auf Substraten, die im Vergleich zu den dünnen

essential to tune the strain state in coherently grown epitaxial layers and to study the impact of strain on the functional properties of complex oxide thin films.

In this work we have selected the materials DyScO<sub>3</sub>, NdGaO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>. These play an important role as substrates for the epitaxial growth of a variety of technologically relevant complex oxide thin films and high-temperature superconductors. The lattice parameters were determined at room temperature by applying the modified Bond method which is based on a triple crystal X-ray diffraction set-up. The modified Bond method ensures an absolute measurement of lattice parameters with an accuracy of better than  $2 \times 10^{-5}$ , which is about one order of magnitude higher than the best values reported for these materials as yet. The basic principle of the experimental set-up is schematically shown in Fig.1 while a detailed description of the experiment and the corresponding data evaluation is given in [1]. The DyScO<sub>3</sub> bulk crystals have been grown at the Leibniz-Institute for Crystal Growth using conventional Czochralski technique [2]. High quality SrTiO<sub>3</sub> and NdGaO<sub>3</sub> single crystals were purchased from the company CrysTec, Berlin. Typical full widths at half maximum (FWHM)  $\Delta\omega$  of the X-ray rocking curves of all samples were close to the instrumental resolution ( $\Delta\omega = 11$  arcsec) which proves the very high crystalline quality. An upper limit for the dislocation density of about  $\rho = 10^5 \text{ cm}^{-2}$  could be estimated which is in agreement with the measured etch pit density.

In Table 1 our results are listed and compared with experimental results from selected other published works. Distinct differences in the lattice parameters and unit cell volumes as compared to former studies are observed (for a detailed comparison see [1]). Since perovskite-type oxides ABO<sub>3</sub> often exhibit vacancies on the A- and the O-sites these differences could be induced by intrinsic defects in the crystals. However, a detailed comparison with results from other works indicates that the observed differences in the *a*, *b*, and *c* lattice parameters published by other groups could be also caused by systematic experimental errors.

#### Onset of intrinsic optical absorption in In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

One of the contributions to the Highlights chapter of the present Annual Report deals with the deep reddish-brown coloration of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals grown from the melt. This coloration could be explained by optical extinction due to the excitation of surface plasmons at indium nanoparticles embedded in the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix. Annealing in oxidizing atmosphere led to a complete oxidation of the In particles accompanied by a perfect recovery of the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lattice. The crystals became transparent, but a yellow-green tint remained. This was somewhat unexpected since most of the literature reports stated that strong optical absorption starts at about 3.7 eV (335 nm). Consequently, the crystals should have been colorlessly transparent if defect-related absorption played no role. The latter should be relevant in particular for our crystals when annealed in oxidizing atmosphere. For them, but also for all other crystals differ-

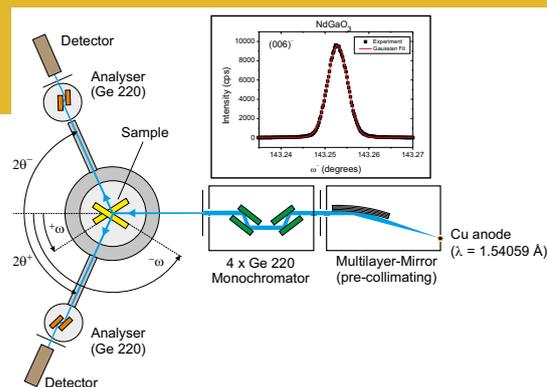


Fig. 1: Schematic drawing of the experimental setup. Two complementary sample ( $\omega^*$ ,  $\omega$ ) and analyser crystal ( $2\theta^*$ ,  $2\theta$ ) positions are shown to illustrate the modified Bond technique. The inset at the top exemplarily shows the X-ray rocking curve of the NdGaO<sub>3</sub> 006 Bragg reflection.

Abb. 1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus. Zur Illustration der modifizierten Bond-Methode werden zwei komplementäre Proben- ( $\omega^*$ ,  $\omega$ ) und Analysatorkristall-Orientierungen ( $2\theta^*$ ,  $2\theta$ ) gezeigt. Das Bild rechts oben zeigt exemplarisch die Röntgen-Rockingkurve des NdGaO<sub>3</sub> 006 Bragg-Reflexes.

Schichten einen unterschiedlichen lateralen Gitterparameter aufweisen. Wachsen die Schichten kohärent auf, so entsteht eine biaxiale Verzerrung in den Schichten, deren Stärke mit der Gitterfehlpassung zwischen Schicht- und Substratmaterial skaliert. Eine detaillierte Kenntnis dieser Gitterfehlpassung ist daher unbedingt erforderlich, um den Verzerrungszustand in kohärent gewachsenen, epitaktischen Schichten gezielt verändern zu können und den Einfluss der Verzerrung auf funktionale Eigenschaften von dünnen komplexen Oxidschichten zu untersuchen.

In der vorliegenden Arbeit haben wir DyScO<sub>3</sub>, NdGaO<sub>3</sub> und SrTiO<sub>3</sub> ausgewählt. Diese Materialien spielen eine wichtige Rolle als Substrate für das epitaktische Wachstum einer Reihe von technologisch relevanten, komplexen Oxidschichten und von Supraleitern. Die Gitterparameter wurden bei Raumtemperatur unter Verwendung der modifizierten Bond-Methode bestimmt, der ein Drei-Kristall-Röntgendiffraktometrie-Aufbau zugrunde liegt. Die modifizierte Bond-Methode erlaubt die Absolutmessung von Gitterparametern mit einer Genauigkeit von mehr als  $2 \times 10^{-5}$ , was etwa eine Größenordnung besser ist als die bisher vorliegenden Werte für diese Materialien. Der prinzipielle Aufbau der experimentellen Anordnung ist in Abb.1 gezeigt, während das Experiment und die zugehörige Datenauswertung in [1] detailliert beschrieben werden.

Die DyScO<sub>3</sub> Volumenkristalle wurden am Leibniz-Institut für Kristallzüchtung mittels des konventionellen Czochralski-Verfahrens gezüchtet [2]. Hochwertige SrTiO<sub>3</sub> und NdGaO<sub>3</sub> Substrate wurden von der Firma CrysTec (Berlin) bezogen. Typische Halbwertsbreiten  $\Delta\omega$  der Röntgen-Rockingkurven lagen nahe der instrumentellen Auflösung ( $\Delta\omega = 11$  arcsec), was die sehr hohe kristalline Qualität bestätigt. Als obere Grenze für die Versetzungsdichte konnte ein Wert von etwa  $\rho = 10^5 \text{ cm}^{-2}$  abgeschätzt werden, was mit der gemessenen Ätzgruben-Dichte übereinstimmt.

Crystal	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	Reference
SrTiO <sub>3</sub>	<b>3.90527(10)</b>			<b>59.56</b>	<b>this work</b>
	3.90631(8)			59.61	[3]
	3.9053			59.56	[4]
DyScO <sub>3</sub>	<b>5.44242(5)</b>	<b>5.71936(5)</b>	<b>7.90433(10)</b>	<b>246.04</b>	<b>this work</b>
	5.440(1)	5.716(1)	7.903(1)	245.74	[5]
	5.440(1)	5.717(1)	7.903(1)	245.86	[6]
	5.4494(1)	5.7263(1)	7.9132(1)	246.93	[7]
NdGaO <sub>3</sub>	<b>5.42841(5)</b>	<b>5.49841(5)</b>	<b>7.70888(10)</b>	<b>230.09</b>	<b>this work</b>
	5.42817(9)	5.49768(9)	7.70817(13)	230.03	[8]
	5.4276(1)	5.49790(9)	7.7078(1)	230.00	[9]
	5.4333(2)	5.5036(2)	7.7157(3)	230.72	[10]

Table 1: Experimental lattice parameters  $a$ ,  $b$ ,  $c$  and unit cell volumes  $V$  of cubic SrTiO<sub>3</sub> and orthorhombic DyScO<sub>3</sub> and NdGaO<sub>3</sub> single crystals measured at room temperature in comparison with selected published work.

Tabelle 1: Experimentelle Gitterparameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und Volumina  $V$  der Elementarzellen von kubischem SrTiO<sub>3</sub> und orthorhombischen DyScO<sub>3</sub> und NdGaO<sub>3</sub> Einkristallen bei Raumtemperatur im Vergleich zu bisher veröffentlichten Arbeiten (Auswahl).

ently heat treated or as grown, we have always observed the same optical absorption edge at about 2.8 eV (440 nm). In Fig. 2(a) the spectral dependence of the absorption coefficient at room temperature is shown for two samples with thicknesses of 45  $\mu\text{m}$  and 150  $\mu\text{m}$ . The absorption coefficient could be followed up to 2500  $\text{cm}^{-1}$  at 3.05 eV with no indication of saturation. Further, there was good agreement with the measurement of Weiher and Ley [11] of a single crystal platelet grown from the vapor phase. These observations clearly indicate that the absorption onset at 2.8 eV is of intrinsic nature which is apparently in accordance with X-ray spectroscopic investigations setting an upper limit for the fundamental band gap of 2.9 eV [12]. Based on first-principles theory, Walsh et al. [12] however argued that direct optical transitions are of minimal dipole intensity for photon energies below 3.7 eV. From a practical point of view, the optical absorption just above 2.8 eV is not weak; e. g. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers thicker than 1  $\mu\text{m}$  will strongly absorb the blue part of the visible spectrum.

Therefore, we performed a detailed investigation of the spectral characteristics above the absorption threshold in order to clarify what transition mechanism is active. For the four basic transition mechanisms (1) direct-allowed, (2) direct-forbidden, (3) indirect-allowed, and (4) indirect-forbidden the following proportionalities between the absorption coefficient and the photon energy hold: (1)  $\alpha \propto (h\nu - E_{g,dir})^{1/2}$ , (2)  $\alpha \propto (h\nu - E_{g,dir})^{3/2}$ , (3)  $\alpha \propto (h\nu \pm E_{phonon} - E_{g,indir})^2$ , and (4)  $\alpha \propto (h\nu \pm E_{phonon} - E_{g,indir})^3$  [13]. As shown in Fig. 2(b), we obtained the best data linearization for both low and ambient temperature by plotting the square root of the absorption coefficient against the photon energy corresponding to indirect-allowed transitions. We could extrapolate the sum of the gap energy and that of the momentum conserving (emitted) phonon. In the case of phonon absorption, which becomes relevant at not too low temperatures, we could only roughly estimate the difference between the gap energy and the phonon energy. The final value for the energy gap at room

Unsere Resultate werden in Tabelle 1 aufgeführt und mit ausgewählten veröffentlichten Werten verglichen. Im Vergleich zu diesen bisherigen Arbeiten wurden ausgeprägte Unterschiede in den Gitterparametern und Volumina der Elementarzellen gefunden (für einen detaillierten Vergleich siehe [1]). Da perowskitartige Oxide vom Typ ABO<sub>3</sub> oft Leerstellen auf den A- und B-Plätzen aufweisen, können diese Unterschiede durch intrinsische Defekte in den Kristallen hervorgerufen werden. Allerdings deutet ein detaillierter Vergleich darauf hin, dass die beobachteten Unterschiede in den  $a$ ,  $b$ , und  $c$  Gitterparametern in den bisher veröffentlichten Arbeiten auch durch systematische experimentelle Fehler in diesen Arbeiten verursacht sein könnten.

#### Das Einsetzen intrinsischer optischer Absorption in In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ein Beitrag im Abschnitt „Highlights“ des vorliegenden Jahresberichtes beschäftigt sich mit der tief rotbraunen Verfärbung von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristallen, die aus der Schmelze gezüchtet worden waren. Diese Färbung konnte durch optische Extinktion infolge der Anregung von Oberflächenplasmonen an Indium-Nanopartikeln, die in die In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix eingebettet sind, erklärt werden. Ausheilung in oxidierender Atmosphäre führte zu einer vollständigen Oxidation der In-Partikel einhergehend mit einer perfekten Wiederherstellung des In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gitters. Die Kristalle wurden transparent; eine gelb-grüne Tönung blieb jedoch bestehen. Das war etwas unerwartet, da die meisten Literaturberichte besagen, dass starke optische Absorption bei etwa 3,7 eV (335 nm) einsetzt. Folglich hätten die Kristalle farblos transparent sein müssen, wenn defektbezogene Absorption keine Rolle spielt. Letzteres sollte auf unsere in Sauerstoff-Atmosphäre ausgeheilten Kristalle zutreffen. Für diese Kristalle, aber auch für jene, die anders oder auch nicht wärmebehandelt worden waren, haben wir stets dieselbe optische Absorptionskante bei etwa 2,8 eV (440 nm) beobachtet. In Abb. 2(a) ist die spektrale Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten bei Raumtemperatur für

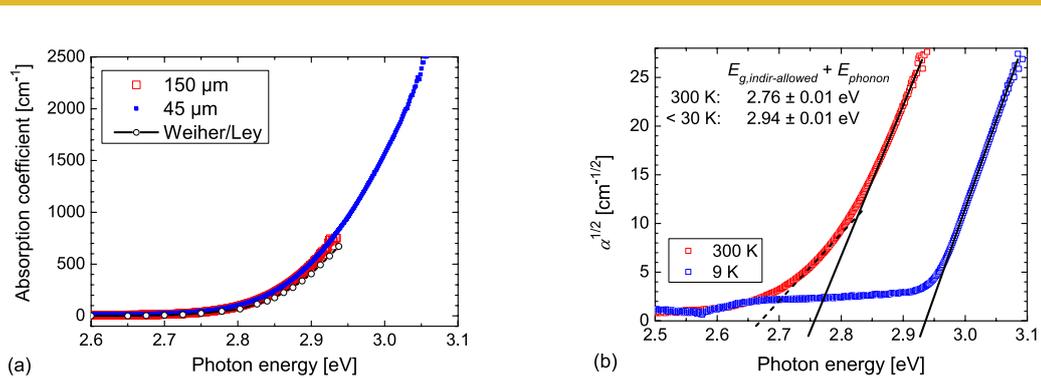


Fig. 2: (a) Spectral dependence of the absorption coefficient  $\alpha$  of  $\text{In}_2\text{O}_3$  at room temperature. Two samples of  $150\ \mu\text{m}$  and  $45\ \mu\text{m}$  thickness (red and blue symbols, respectively) are from crystals grown from the melt and annealed in oxidizing atmosphere at IKZ. The data represented by a black line connecting open circles stems from [11].

(b) Plot of the square root of the absorption coefficient  $\alpha$  against the photon energy for both low and ambient temperature (blue and red symbols, respectively). The good data linearization indicates indirect-allowed transitions.

Abb. 2: (a) Spektrale Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  von  $\text{In}_2\text{O}_3$  bei Raumtemperatur. Die zwei Proben mit  $150\ \mu\text{m}$  und  $45\ \mu\text{m}$  Dicke (rote bzw. blaue Symbole) repräsentieren Kristalle, die am IKZ aus der Schmelze gezüchtet und in oxidierender Atmosphäre ausgeheilt worden waren. Die offenen Kreise, die durch eine schwarze Linie verbunden sind, stellen Daten dar, die aus [11] stammen. (b) Quadratwurzel des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  aufgetragen über der Photonenenergie sowohl für eine tiefe Temperatur als auch Umgebungstemperatur (blaue bzw. rote Symbole). Die gute Datenlinearisierung zeigt an, dass es sich um indirekte, erlaubte Übergänge handelt.

temperature is  $(2.72 \pm 0.02)$  eV and at low temperature ( $T < 30$  K)  $(2.90 \pm 0.02)$  eV. The momentum conserving phonon energy is in the range of  $(45 \pm 15)$  meV. Our suggestion of indirect-allowed transitions for the onset of optical absorption in  $\text{In}_2\text{O}_3$  is supported by theoretical investigations of the valence band structure [14,15]. These predict the valence band maximum near the N point of the Brillouin zone but only a few meV higher than the highest valence band at the  $\Gamma$  point where also the conduction band minimum is located.

Finally, we performed absorption measurements from 9 K to 1273 K and extracted the temperature dependence of the indirect energy gap shown in Fig. 3. The data could be very well fitted using a single-oscillator model expressed by  $E_g(T) = E_g(0) - S\langle\hbar\omega\rangle\left[\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) - 1\right]$ , where the parameter  $S$  is a measure of the strength of the electron-phonon coupling and  $\langle\hbar\omega\rangle$  is an average phonon energy [16]. The obtained best-fit parameters  $S = 8.2$  and  $\langle\hbar\omega\rangle = 39$  meV indicate a strong electron coupling to the optical phonon branch of  $\text{In}_2\text{O}_3$  (37-62 meV). The shrinkage of the indirect gap with increasing temperature is extraordinarily strong: At about 1200 K the gap is reduced to half of the low-temperature value.

#### References

- [1] M. Schmidbauer, A. Kwasniewski and J. Schwarzkopf, Acta Cryst. B **68**, 8-14 (2012).
- [2] R. Uecker et al., J. Cryst. Growth **295**, 84-91 (2006).
- [3] A. Tkach et al., J. Phys.: Condens. Matter **20**, 415224 (2008).
- [4] J.-H. Jeon et al., J. Am. Ceram. Soc. **81**, 624-628 (1998).
- [5] T. M. Gesing, private communication.
- [6] B. Velickov et al., Z. Kristallogr. **222**, 466-473 (2007).
- [7] R. P. Liferovich et al., J. Sol. State Chem. **177**, 2188-2197 (2004).
- [8] A. Senyshyn et al., J. Phys.: Condens. Matter **21**, 145405 (2009).

zwei Proben der Dicken  $45\ \mu\text{m}$  und  $150\ \mu\text{m}$  dargestellt. Der Absorptionskoeffizient kann bis  $2500\ \text{cm}^{-1}$  bei  $3,05\ \text{eV}$  verfolgt werden, ohne dass sich eine Sättigung andeutet. Außerdem ergab sich eine gute Übereinstimmung mit der Messung von Weiher und Ley [11] an einem Einkristallplättchen, das aus der Gasphase gezüchtet worden war. Diese Beobachtungen zeigen klar an, dass das Einsetzen der optischen Absorption bei  $2,8\ \text{eV}$  von intrinsischer Natur ist, was offensichtlich mit röntgenspektroskopischen Messungen übereinstimmt, die eine obere Grenze von  $2,9\ \text{eV}$  für die fundamentale Bandlücke angeben [12]. Gestützt auf die First-Principles-Theorie argumentieren jedoch Walsh u. a. [12], dass direkte optische Übergänge von geringer Dipolintensität für Photonenenergien unterhalb von  $3,7\ \text{eV}$  sind. Vom praktischen Standpunkt aus betrachtet ist die optische Absorption knapp über  $2,8\ \text{eV}$  nicht schwach; z. B. wird eine  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schicht, die dicker als  $1\ \mu\text{m}$  ist, den blauen Anteil des sichtbaren Spektrums stark absorbieren.

Deshalb haben wir eine detaillierte Untersuchung der spektralen Charakteristik oberhalb der Absorptionsschwelle durchgeführt, um zu klären, welcher Übergangsmechanismus aktiv ist. Für die vier grundlegenden Übergangsmechanismen (1) direkt-erlaubt, (2) direkt-verboten, (3) indirekt-erlaubt und (4) indirekt-verboten gelten die folgenden Proportionalitäten zwischen dem Absorptionskoeffizienten und der Photonenenergie: (1)  $\alpha \propto (h\nu - E_{g,dir})^{1/2}$ , (2)  $\alpha \propto (h\nu - E_{g,dir})^{3/2}$ , (3)  $\alpha \propto (h\nu \pm E_{phonon} - E_{g,indir})^2$  und (4)  $\alpha \propto (h\nu \pm E_{phonon} - E_{g,indir})^3$  [13].

Wie in Abb. 2(b) gezeigt, erhielten wir die beste Datenlinearisierung sowohl bei tiefer Temperatur als auch bei Umgebungstemperatur für die Auftragung der Quadratwurzel des Absorptionskoeffizienten über der Photonenenergie, was indirekten, erlaubten Übergängen entspricht. Durch Extrapolation konnten wir die Summe aus der Energielücke und der Energie des impulserhaltenden (emittierten) Phonons bestimmen. Für den Fall der Phono-

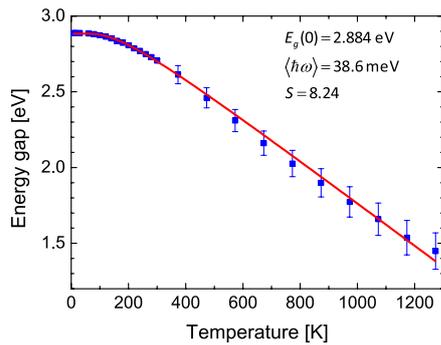


Fig. 3: Temperature dependence of the indirect energy gap. Blue symbols represent the measured data, the red line represents calculated data based on a single-oscillator model.

Abb. 3: Temperaturabhängigkeit der indirekten Energielücke. Blaue Symbole stellen die gemessenen Daten dar, die rote Linie gibt Werte wieder, die auf der Grundlage eines Ein-Oszillator-Modells berechnet wurden.

- [9] L. Vasylechko et al., J. Alloys and Compds. **297**, 46-52 (2000).
- [10] W. Marti et al., J. Phys.: Condens. Matter **6**, 127-135 (1994).
- [11] R. L. Weiher and R. P. Ley, J. Appl. Phys. **37**, 299 (1966).
- [12] A. Walsh et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 167402 (2008).
- [13] R. A. Smith, *Wave Mechanics of Crystalline Solids* (Wiley, New York, 1961).
- [14] P. Erhart et al., Phys. Rev. B **75**, 153205 (2007).
- [15] F. Fuchs and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **77**, 155107 (2008).
- [16] K. P. O'Donnell and X. Chen, Appl. Phys. Lett. **58**, 2924 (1991).

nenabsorption, die für nicht zu tiefe Temperaturen relevant wird, konnten wir nur grob die Differenz zwischen der Energielücke und der Phononenergie abschätzen. Der endgültige Wert der Energielücke beträgt  $(2,72 \pm 0,02)$  eV bei Raumtemperatur und  $(2,90 \pm 0,02)$  eV bei tiefen Temperaturen ( $T < 30$  K). Die Energie des impulserhaltenden Phonons liegt im Bereich von  $(45 \pm 15)$  meV. Unser Vorschlag optischer Absorption in  $\text{In}_2\text{O}_3$  wird durch theoretische Untersuchungen der Valenzbandstruktur unterstützt [14,15]. Diese sagen das Valenzbandmaximum nahe dem N-Punkt der Brillouin-Zone voraus, jedoch nur wenige meV höher als das höchste Valenzband am  $\Gamma$ -Punkt, wo sich auch das Leitungsbandminimum befindet.

Schließlich haben wir Absorptionsmessungen im Bereich von 9 K bis 1273 K durchgeführt und daraus die Temperaturabhängigkeit der indirekten Energielücke bestimmt, die in Abb. 3 dargestellt ist. Die Daten lassen sich sehr gut unter Verwendung eines Ein-Oszillator-Modells anpassen, das durch folgende Formel ausgedrückt wird  $E_g(T) = E_g(0) - S\langle \hbar\omega \rangle \left[ \coth\left(\frac{\langle \hbar\omega \rangle}{2kT}\right) - 1 \right]$  wobei der Parameter S ein Maß für die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung ist und  $\langle \hbar\omega \rangle$  eine mittlere Phononenergie darstellt [16]. Die Parameter für die beste Anpassung,  $S = 8,2$  und  $\langle \hbar\omega \rangle = 39$  meV, sprechen für eine starke Kopplung der Elektronen mit den Phononen des optischen Bereichs (37-62 meV). Die Abnahme der indirekten Energielücke mit zunehmender Temperatur ist ungewöhnlich stark: Bei etwa 1200 K ist die Lücke auf die Hälfte des Tieftemperaturwertes reduziert.

# Electron Microscopy

**Head:** Dr. M. Albrecht

**Team:** Kerstin Banse, Maryam Khazaei, Dr. Maxim Korytov, Toni Markurt, Stefan Mohn, M. Naumann, T. Remmele, R. Schewski, Dr. T. Schulz

**Involved in topics:** Oxide Layers, Si/Ge Nanocrystals, Oxides/Fluorides, Aluminum Nitride, Gallium Nitride, Silicon & Germanium, Gallium Arsenide

**External Funding:** BMBF, EU, DFG, Industry

**Cooperations:** AAZURRO Semiconductors AG, Magdeburg, Germany; CEA Grenoble, Grenoble, France; Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications CNRS, Valbonne, France; CNR-Nano, Modena Italy; École Polytechnique Federal de Lausanne, Switzerland; Helmholtz-Zentrum Berlin, Berlin, Germany; Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, Germany; Institute for High Pressure Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland; Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, Germany; North Carolina State University, Raleigh, USA; OSRAM Optical Semiconductors, Regensburg, Germany; Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Germany; Paul-Drude-Institut Berlin, Germany; Technische Universität Berlin, Berlin, Germany; Top-GaN, Warsaw, Poland; University of California S. Barbara, S. Barbara, USA; Université Paris Sud, Laboratoire de Physique des Solides, Orsay, France

## 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 groups performing crystal growth and ab initio modeling and simulation. 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 of defects. Besides this, methodological work is done to improve electron optical imaging techniques and to adopt them to the specific problems 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 two selected topics of our current work, which have been performed with external partners in the framework of the EU-project SINOPLÉ and the BMBF-project GaNonSi: (i) an advanced technique for unit cell maps of semiconductor alloys that provides a precision of  $1.5 \text{ \AA}$ , and the (ii) analysis of the antisurfactant effect of Si in GaN. Both works were performed in close collaboration with the Max-Planck-Institut für Eisenforschung (MPIE) in Düsseldorf and OSRAM Optical Semiconductors in Regensburg. The work on coloration of indium oxide can be found in the highlight section of this report.

## Result

### **Analysis of statistical compositional alloy fluctuations in InGaN from aberration corrected transmission electron microscopy image series**

The structural analysis of semiconductor alloys on the atomic scale is of crucial importance with respect to both understanding of the fundamental alloy properties and the performance optimization of devices. The length scale on which compositional alloy fluctuations can affect the

## Übersicht

Die Arbeitsgruppe Elektronenmikroskopie charakterisiert kristalline Materialien mit elektronenmikroskopischen Methoden sowohl im Rahmen des wissenschaftlichen Service als auch im Bereich der Grundlagenforschung. Thematischer Schwerpunkt ist der Zusammenhang zwischen physikalischen Eigenschaften und Struktur von Halbleitern. Die Methoden reichen von der Rasterelektronenmikroskopie (energie- und wellenlängendispersiv Röntgenspektroskopie, Elektronenrückstreubeugung (EBSD), Kathodolumineszenz) über die Ionenstrahlbearbeitung bis zur Transmissionselektronenmikroskopie (aberrationskorrigierte Transmissionselektronenmikroskopie und Rastertransmissionselektronenmikroskopie mit atomarer Auflösung). Die Arbeitsgruppe arbeitet eng mit den Gruppen des Kristallwachstums zusammen. Neben der Standardcharakterisierung von Oberflächen und der chemischen Analyse von Phasen und Einschlüssen werden insbesondere grundlegende Arbeiten zu Wachstums- und Relaxationsprozessen sowie zu Kristalldefekten durchgeführt. Um bildgebende Verfahren zu verbessern und sie auf die spezifischen Probleme und die laufenden Arbeiten am Institut anzupassen werden eigenständige methodische Arbeiten durchgeführt. Die Gruppe arbeitet in nationalen und internationalen Forschungsprojekten und Forschungsverbänden.

Da einige der Ergebnisse der Elektronenmikroskopie in den Berichten der Arbeitsgruppen der Kristallzüchtung und als „Highlight“ vertreten sind, sollen im folgenden zwei ausgewählte Themen unserer derzeitigen Arbeit dargestellt werden, die mit externen Kooperationspartnern im Rahmen des EU-Projektes SINOPLÉ und des BMBF-Projektes GaNonSi durchgeführt wurden: (i) eine verbesserte Technik, um Einheitszellenparameter von Halbleiterlegierungen mit einer Genauigkeit von  $1,5 \text{ \AA}$  zu messen und (ii) die Analyse des „Antisurfactant“-Effektes von Si beim Wachstum von GaN. Beide Arbeiten wurden in enger Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf und OSRAM Optical Semiconductors, Regensburg durchgeführt.

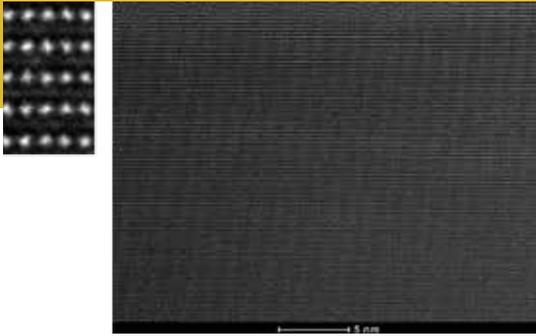


Fig. 1: HRTEM image showing an InGaN quantum well in a GaN matrix.

Abb. 1: Hochauflösenden transmissionselektronenmikroskopische Abbildung eines InGaN Quantenfilms in einer GaN Matrix.

optical properties of alloys may range from several tens of nm (e.g., InGaAs, AlGaAs) down to the atomic scale (II-VI semiconductors and III-nitrides). A recent example for the latter material group is  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , which is widely used as the active zone in light emitting diodes and lasers. According to theoretical works, the alloy fluctuations cause charge carrier localization in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  preventing their diffusion to nonradiative centers. Whether clustering, short-range ordering or random alloying dominates and how the alloy composition is influenced by the growth conditions is still under debate in both theoretical and experimental works. A deeper insight into the relation between the compositional fluctuations and the optical properties requires, in the first instance, experimental access to the structural parameters on the atomic scale. A method that is commonly applied to such problems is high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), where the image is associated with the projected potential of the atomic columns. The chemical composition of a pseudomorphically strained layer is then determined from the local lattice parameters, which are directly measured in the image pattern.

However, the assumption that the image pattern directly corresponds to the projected potential is, strictly speaking, only valid in an ideal microscope with no lens aberrations and for sample thicknesses below the first extinction length. Lens aberrations, especially the spherical aberration, induce contrast delocalization which limits the spatial resolution of the microscope. The possibility of reducing lens aberrations to a minimum in an aberration corrected TEM has opened up new perspectives for local compositional analyses of alloys, at least for sufficiently thin samples. However, despite corrected lens aberrations, the experimental error of the local lattice parameter measurement still limits the accuracy in a compositional analysis of alloys.

Fig. 1 shows a HRTEM image of an  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  quantum well in a GaN matrix in the  $\langle 1-100 \rangle$  projection, recorded under optimized imaging conditions in an aberration corrected TEM. The atomic columns appear bright with the main contrast contribution coming from the metal atoms. Thus, the bright dots correspond to the positions of the metal atomic columns of the structure. Fig. 1 shows the distances between next neighbored atomic columns along the  $\langle 0001 \rangle$  direction (c-lattice parameter). The distance

## Ergebnis

### Analyse statistischer Legierungsfuktuationen in InGaN aus aberrationskorrigierten transmissionselektronenmikroskopischen Bildserien [1]

Die strukturelle Analyse von Halbleiterlegierungen auf atomarer Skala ist von entscheidender Bedeutung, um die grundlegenden Eigenschaften solcher Materialien zu verstehen und um die Effizienz von Bauelementen auf zu steigern. Die Längenskala auf der kompositionelle Legierungsfuktuationen die optischen Eigenschaften beeinflussen erstreckt sich von einigen zehn Nanometern (z.B. InGaAs, AlGaAs) bis in den atomaren Maßstab (II-VI Halbleiter, III-Nitride). Ein aktuelles Beispiel für eine solche Materialklasse ist  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , welches in der aktiven Schicht bei blauen und grünen lichtemittierenden Dioden und Lasern eingesetzt wird. Theoretischen Arbeiten zufolge bedingen Legierungsfuktuationen die Lokalisierung von Ladungsträgern, welches deren Diffusion zu nichtstrahlenden Rekombinationszentren verhindert. Ob Clusterbildung, kurzreichende Ordnung oder statistische Legierungsfuktuationen vorherrschen wird nach wie vor kontrovers diskutiert, sowohl in theoretischen als auch experimentellen Arbeiten. Eine tiefere Einsicht in den Zusammenhang zwischen kompositionellen Fluktuationen und optischen Eigenschaften erfordert zuallererst experimentellen Zugang zu strukturellen Parametern auf atomarem Maßstab. Eine Methode, die in diesem Zusammenhang häufig verwendet wird, ist die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie, wobei das Bildmuster der Abbildung mit dem projizierten Potential der atomaren Säulen assoziiert wird. Die chemische Zusammensetzung der pseudomorph verspannten Schicht wird dann aus den lokalen Gitterparametern bestimmt, die direkt aus der Abbildung ermittelt werden.

Die Annahme, dass das Bildmuster direkt dem projizierten Potential entspricht ist genau genommen nur gültig für ein ideales Mikroskop dessen Linsen keine Bildfehler haben und für Proben mit Dicken unterhalb der ersten Extinktionslänge. Linsenfehler, insbesondere die sphärische Aberration, führen zu Kontrastdelokalisierung, welche die Ortsauflösung des Mikroskops begrenzt. Die Möglichkeit, die Linsenfehler durch Korrekturlinsen auf ein Minimum zu begrenzen eröffnet neue Möglichkeiten der lokalen Analyse der Zusammensetzung von Legierungen insbesondere für dünne Proben. Unabhängig von diesen neuen Möglichkeiten Linsenfehler zu korrigieren begrenzen statistische Messfehler weiterhin die Genauigkeit mit der Zusammensetzungen bestimmt werden können.

Abb. 1 zeigt eine hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Abbildung eines  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  Quantenfilms eingebettet in GaN Barrieren entlang der  $\langle 1-100 \rangle$  Projektion, aufgenommen unter optimierten Abbildungsbedingungen in einem aberrationskorrigierten Transmissionselektronenmikroskop. Die atomaren Säulen erscheinen mit hoher transmittierter Elektronenintensität, wobei der wesentliche Kontrastbeitrag von den Metallatomen herührt. Die hellen Punkte entsprechen also wesentlich den Säulen von Metallatomen der Struktur. Abb. 1 zeigt die

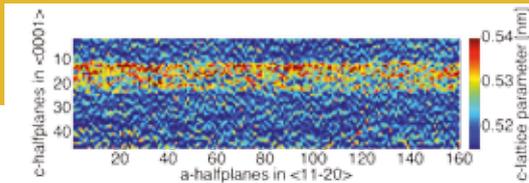


Fig. 2: A map of the measured c-lattice parameter in a single HRTEM image.

Abb. 2: Karte der experimentell bestimmten c-Gitterparameter eines InGa<sub>x</sub>N Quantenfilms, bestimmt aus einer Einzelaufnahme.

variations due to the incorporation of In are very small – typically in the range of only a few tenths of picometers. Hence, in order to investigate the structural and compositional properties of the quantum well, the c-lattice parameter has to be measured with very high accuracy. Figure 2 shows the measured c-lattice parameters as a false color image. The In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N quantum well now becomes easily identifiable by means of an increased c-lattice parameter compared to the surrounding GaN. However, in the GaN region where the c-lattice parameter should be invariable, strong variations are observed. These fluctuations of the c-lattice parameter show the limited accuracy in our lattice parameter measurement, which hampers the analysis of the quantum well structure. We found that the main origin for the limited measuring precision is related to an unavoidable amorphous surface layer, which fortunately fluctuates under irradiation with the electron beam. To reduce the influence of this layer on the image contrast and to improve the measuring precision substantially, we analyze image series instead of single images. We typically record 30 images under identical imaging conditions in which we map the local c-lattice parameter. These 30 lattice parameter maps are averaged into one, finally. The result of this procedure is displayed in Fig.3 showing the same region of the quantum well as in Fig.2. The lattice parameter fluctuations in the GaN are strongly reduced compared to Fig.2 and can be measured with a precision of 1.5 pm. The reason why the averaging approach works is due to the fact that the contrast contribution from the surface layers varies from image to image, while the one from the GaN or In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N is stable. As a result, the negative influence of the surface layers can be averaged out. With this method, we have obtained an unprecedented measuring precision for lattice parameters. Based on this method we are now analyzing optical properties of the GaN/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N system, that are far from well understood.

#### Blocking growth by an electrically active subsurface layer: The effect of Si as an antisurfactant in the growth of GaN

The growth mode of a heteroepitaxial system is controlled by thermodynamics and kinetics. In thermodynamic equilibrium the balance of surface energy, interface energy, and strain energy (induced by the lattice mismatch) of layer and substrate governs the growth mode and results either in Frank-van-der-Merwe growth, Vollmer-Weber growth, or Stranski-Krastanov growth. Adatom kinetics, i.e. adatom incorporation and diffusion at the surface, may prevent the system to reach its thermodynamic

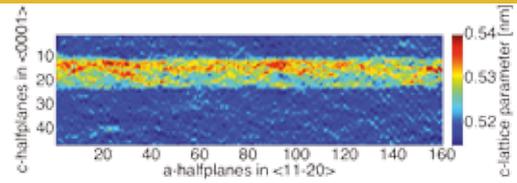


Fig. 3: A map of the measured c-lattice parameter using a series of 30 images.

Abb. 3: Karte der experimentell bestimmten c-Gitterparameter, bestimmt aus seiner Serie von 30 Aufnahmen.

Abstände zwischen nächsten Nachbarsäulen entlang der <0001> Richtung (c-Gitterparameter). Die Abstandsvariationen die vom Einbau von Indium herrühren sind sehr gering – typischerweise im Bereich weniger zehn Picometer. Um die strukturellen und kompositionellen Eigenschaften des Quantenfilms zu bestimmen, muss der c-Gitterparameter mit hoher Genauigkeit vermessen werden. Abbildung 2 zeigt die gemessenen c-Gitterparameter in Falschfarbendarstellung. Der In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N Quantenfilm lässt sich nun einfach anhand des im Vergleich zur umgebenden GaN-Matrix erhöhten c-Gitterparameters identifizieren. Auffällig ist allerdings, dass der c-Gitterparameter im Bereich der GaN Matrix, in der er eigentlich konstant sein sollte, stark fluktuiert. Diese Fluktuationen sind ein Maß für die begrenzte Genauigkeit der Gitterparametermessung und zeigen gleichzeitig die Grenzen einer Analyse der Zusammensetzungsfuktuationen im Quantenfilm auf. Wir konnten zeigen, dass diese begrenzte Messgenauigkeit wesentlich auf unvermeidliche amorphe Oberflächenschichten zurückzuführen ist, die allerdings unter Anregung mit dem Elektronenstrahl zeitlich fluktuieren. Um den Einfluss dieser Oberflächenschicht auf den Bildkontrast zu reduzieren und die Messgenauigkeit substantiell zu verbessern nehmen wir Bildserien statt einzelner Abbildungen auf. In der Regel werden dazu 30 Abbildungen unter identischen Abbildungsbedingungen aufgenommen in denen wir dann nach Kreuzkorrelation die c-Gitterparameter auswerten. Diese 30 c-Gitterparameterauftragungen werden dann gemittelt. Das Ergebnis dieses Vorgehens ist in Abb.3 dargestellt, die dasselbe Gebiet des Quantenfilms, wie das in Abb. 2 dargestellte zeigt. Die Gitterparameterfluktuationen in der GaN-Matrix sind deutlich reduziert verglichen mit denen in Abb.2 und können jetzt mit einer Genauigkeit von 1.5 pm gemessen werden. Der Grund dafür, dass dieser Ansatz funktioniert liegt darin, dass der Kontrastbeitrag der amorphen Oberflächenschicht von Bild zu Bild fluktuiert, während der Beitrag der GaN Matrix und des In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N Quantenfilm stabil ist. Im Ergebnis kann der negative Einfluss der Oberflächenschicht weggemittelt werden. Mit diesem Ansatz erhalten wir eine bei TEM Messungen bisher nicht erreichte Messgenauigkeit für Gitterparameter auf dem Einheitszellenmaßstab. Basierend auf diesem Ansatz analysieren wir jetzt optische Eigenschaften von InGa<sub>x</sub>N die nachwievor unverstanden sind.

#### Blockade des Kristallwachstums durch eine elektrisch aktive Schicht unterhalb der Oberfläche: Die Wirkung von Si als Antisurfactant beim Wachstum von GaN

Das Wachstum eines heteroepitaxialen Systems wird bestimmt durch Thermodynamik und Kinetik. Im thermo-

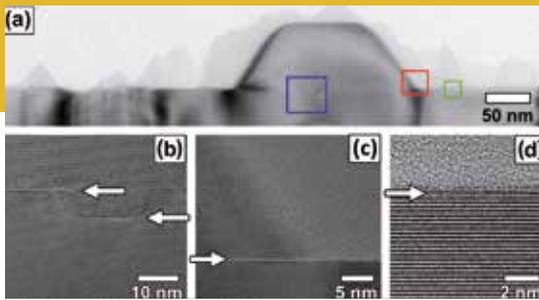


Fig. 4: (a) TEM bright field image of a GaN island growing on top of the SiNx layer. (b)–(d) show HRTEM images from the areas marked in (a) and the arrows indicate the SiNx layer. (b) Growth of GaN on top of the SiNx layer starts at openings in the mask and (c) proceeds laterally. (d) Directly on the SiNx layer no nucleation and growth of thick GaN occurs.

Abb. 4: (a) Transmissionselektronenmikroskopische Hellfeldabbildung einer GaN Insel, die auf einer SiNx Schicht wächst. (b)–(d) zeigen hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Abbildungen der in (a) gekennzeichneten Bereiche; die Pfeile markieren die SiNx Schicht. (b) Das Wachstum von GaN beginnt in den Öffnungen der porösen Maske und schreitet durch laterales Wachstum fort (c). (d) Direkt auf der SiNx Schicht kommt weder Nukleation noch Wachstum von GaN beobachtet.

equilibrium. Surfactants and anti-surfactants are species, deposited prior to growth on the substrate to overcome fundamental limitations set by thermodynamics and adatom kinetics in a particular heteroepitaxial system<sup>[1]</sup>.

The effect of "surfactants" has been studied since beginning of the 90s and is now well understood. A surfactant is a species that (i) wets the surface of the growing film, (ii) is weakly bound to it, (iii) has a low incorporation rate and promotes two-dimensional growth. Essentially two scenarios can be imagined: In the first one adatoms rapidly exchange sites with the adsorbed surfactant atoms and then are incorporated into subsurface sites. In this case a layer by layer growth occurs due to a reduced adatom diffusion at the growth surface and island formation is suppressed. In the second case the adsorbed surfactant forms a kind of liquid metallic film and adatoms diffuse within this layer: adatom diffusion is enhanced and step-flow growth promoted. A particular example for this mechanism is Ga in the Ga-rich growth of GaN, which acts as self-surfactant, i.e. a stable Ga-bilayer forms and opens a "subsurface" channel for diffusion of N. In contrast, anti-surfactants are species that promote three-dimensional growth in systems that grow two-dimensional under thermodynamic equilibrium conditions. A technologically important example of an anti-surfactant is Si in GaN growth. Incorporation of high Si concentrations leads to a transition from two-dimensional to three-dimensional growth (Fig. 4). Even quantum dots can be grown with Si as anti-surfactant. This has been attributed to a partial "masking" of the GaN growth surface by Si. While some authors considered a submonolayer coverage by Si-N bonds to be responsible for the masking, others showed by ab-initio calculations that the GaN surface is thermodynamically unstable against the formation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> islands for Si-rich and N-rich growth conditions. While this masking of GaN surfaces by Si (generally termed SiN<sub>x</sub> layer) is widely used to promote three-dimensional

dynamischen Gleichgewicht bestimmt der Ausgleich von Oberflächenenergie, Grenzflächenenergie und Verzerrungsenergie (induziert durch die Gitterfehlpassung) von Schicht und Substrat den Wachstumsmodus und resultieren in Frank-van-der-Merwe Wachstum, Vollmer-Weber Wachstum, oder Stranski-Krastanov Wachstum. Adatomkinetik, d.h. Adatominkorporation und -diffusion an der Oberfläche können das System daran hindern sein thermodynamisches Gleichgewicht zu erreichen. Surfactants und Antisurfactants sind oberflächenaktive Spezies, die vor Beginn des Wachstums auf die Oberfläche deponiert werden, um grundlegende Begrenzungen des Wachstums, die durch Thermodynamik und Kinetik in einem spezifischen heteroepitaktischen System gesetzt werden, aufzuheben [2].

Die Wirkung von "Surfactants" wurde seit Beginn der 90er Jahre des vergangenen Jahrhunderts untersucht und ist seitdem gut verstanden. Ein Surfactant ist eine Spezies die (i) die Oberfläche der wachsenden Schicht gut benetzt, (ii) schwach an sie gebunden ist und (iii) eine geringe Inkorporationsrate hat und zweidimensionales Schichtwachstum fördert. Grundsätzlich lassen sich zwei Szenarien vorstellen: Im ersten kommt es zum schnellen Austausch von Adatomen mit adsorbierten Surfactant-Atomen, die dann in die Oberfläche des wachsenden Kristalls eingebaut werden. In diesem Fall resultiert das zweidimensionale Schichtwachstum aus seiner reduzierten Adatom-Diffusion auf der wachsenden Oberfläche und Inselwachstum wird unterdrückt. Im zweiten Fall bilden die adsorbierten Surfactantatome eine Art flüssigen metallischen Film und die Adatome diffundieren in dieser Schicht: Die Adatomdiffusion wird erleichtert und Stufenflusswachstum gefördert. Ein besonderes Beispiel für diesen Fall ist Gallium beim Wachstum von GaN unter galliumreichen Bedingungen, welches als Selbstsurfactant wirkt, d.h. eine stabile Gallium-Bilage bildet sich aus und eröffnet einen Diffusionskanal für N unterhalb der Oberfläche. Im Gegensatz dazu sind Antisurfactants Spezies, die dreidimensionales Wachstum in epitaktischen Systemen fördern, die unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen zweidimensional wachsen. Ein technologisch wichtiges Beispiel eines Antisurfactant ist Silizium beim Wachstum von GaN. Inkorporation von hohen Si Konzentrationen in den wachsenden Kristall führt zu einem Übergang von zweidimensionalem Stufenflußwachstum zu dreidimensionalem Inselwachstum (Abb. 4). Sogar Quantenpunkte lassen sich mit Silizium als Antisurfactant realisieren. Dies wurde in der Vergangenheit durch teilweise Maskierung der GaN Wachstumsoberfläche durch Silizium erklärt. Während einige Autoren von einer Bedeckung der Oberfläche durch eine Submonolage von SiN Bindungen ausgingen, zeigten andere anhand von ab-initio Berechnungen, dass die GaN Oberfläche unter siliziumreichen und stickstoffreichen Wachstumsbedingungen thermodynamisch instabil gegen die Bildung von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Inseln ist. Während die Maskierung von GaN Oberflächen durch Si (üblicherweise als SiN<sub>x</sub> Schicht bezeichnet) weitverbreitet ist um dreidimensionales Wachstum zu fördern und damit die Versetzungsdichte in epitaktischen GaN-

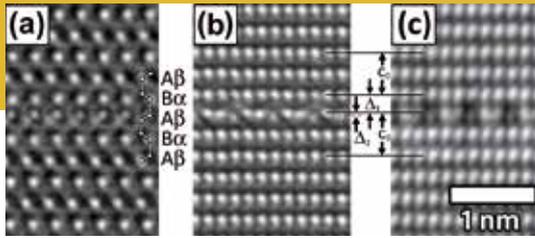


Fig. 5: Experimental HRTEM images in the (a)  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  and (b)  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$  projection as well as (c) the phase of the reconstructed exit wave in the  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$  projection of the  $\text{SiN}_x$  layer embedded in the GaN matrix. In the  $h11\bar{2}0i$  projection (a) the hcp stacking ( $\dots A_B \dots$ ) is indicated and is reproduced in the  $\text{SiN}_x$  layer. In the  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$  projection an extra periodicity of three  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  half-planes can be seen along the interface. A reduced  $c$ -lattice spacing  $\Delta_1 = 1/2 c_0 = 0.26 \text{ \AA}$  is found above the  $\text{SiN}_x$  layer compared to that of the surrounding GaN matrix (solid line). Two of the  $\text{SiN}_x$  layer's atomic columns are shifted by  $\Delta_2 = 1/2 c_0 = 0.12 \text{ \AA}$  along the  $\langle 0001 \rangle$  direction with respect to each other (dashed line).

Abb. 5: Hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Abbildungen der in die GaN Matrix eingebetteten  $\text{SiN}_x$  Schicht in der (a)  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  und (b)  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$  Projektion. (c) Rekonstruierte Phase der Austrittswelle in  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$  Projektion. In der  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  Projektion (a) ist die hexagonale Stapelung ( $\dots A_B \dots$ ) dargestellt, die sich in der  $\text{SiN}_x$  Schicht reproduziert. In der  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$  Projektion zeigt die  $\text{SiN}_x$  eine Periodizität von drei  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  Hablagen entlang der Grenzfläche. Der  $c$ -Gitterparameter oberhalb der  $\text{SiN}_x$  Schicht ist um  $\Delta_1 = 1/2 c_0 = 0.26 \text{ \AA}$  bezüglich der umgebenden GaN Matrix verschoben (siehe Referenzlinie). Zwei Säulen der  $\text{SiN}_x$  Schicht sind gegeneinander um  $\Delta_2 = 1/2 c_0 = 0.12 \text{ \AA}$  entlang der  $\langle 0001 \rangle$  Richtung verschoben (siehe gestrichelte Referenzlinie).

growth and thereby to reduce the dislocation density in epitaxial GaN layers, there is no experimental proof neither for the  $\text{SiN}_x$  model nor for the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  model by Rosa et al.. Moreover, even an explanation on the physical or chemical mechanism that prevents further GaN growth on top of this mask is missing.

In the framework of the project *GaNonSi* financed by the German Ministry for Education and Research we performed a combined experimental and theoretical study of the anti-surfactant effect of Si in the epitaxial growth of GaN. By applying negative spherical aberration imaging and exit wave reconstruction in aberration corrected transmission electron microscopy we found that the Si treated GaN (0001) surface spontaneously forms a crystalline  $\text{SiGaN}_3$  monolayer. The new phase forming the monolayer consists of an ordered Ga vacancy ( $V_{\text{Ga}}$ ) structure with  $V_{\text{Ga}}$ , Si and Ga atoms arranged in form of a  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$  structure (Fig. 5). Based on density functional theory (DFT) calculations we identified the exact geometry and chemical composition of this structure and unveil the physical mechanism behind the anti-surfactant effect of Si.

We find that there is a strong competition between chemistry and charge compensation by the Ga vacancies: The growth of 1 monolayer of GaN on top will result in charge transfer from the surface cation dangling bonds to the Ga vacancy that leads to formation of an electrical dipole between the  $\text{SiGaN}_3$  layer and the surface (see

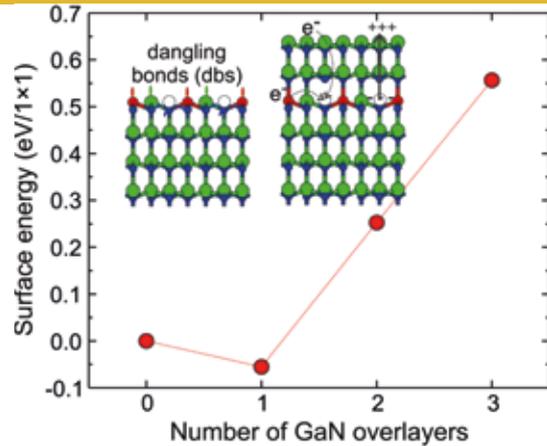


Fig. 6: Surface energies versus number of GaN overlayers. The energies are referenced with respect to the  $\text{SiGaN}_3$  terminated surface. The dashed black line connects the lowest energy structures and is a guide for the eye. Insets: Schematic ball and stick representation of the three overlayer configurations examined. Green, blue, red and white balls indicate Ga, N, Si atoms and Ga vacancies respectively. In the case of no and 1 GaN overlayer the dangling bonds (dbs) are schematically shown. In the case of 2 GaN overlayers the charge transfer and the build in electrical dipole moment are indicated. Dashed arrows denote the charge transfer from the Si atoms and the surface cations to the vacancies. Plus (+) and minus (-) symbols schematically represent the charge distribution after the charge transfer and the solid arrow indicates the direction of the dipole moment.

Abb. 6: Oberflächenenergie aufgetragen gegen die Anzahl der überwachsenen GaN Monolagen. Die Energie ist bezogen auf die  $\text{SiGaN}_3$  Oberfläche. Die gestrichelte schwarze Linie verbindet Strukturen minimaler Energie. Einfügungen: Gittermodell, welches die Konfiguration mit drei Monolagen zeigt. Die Ga, N, Si Atome und die Ga Vakanzen sind grün, blau, rot und weiß dargestellt. Für den Fall der freien  $\text{SiGaN}_3$  Oberfläche und der mit einer Monolage überwachsenen Schicht sind freie Oberflächenbindungen schematisch dargestellt. Für den Fall von 2 GaN Monolagen sind der Ladungstransfer und das sich bildende Dipolmoment gekennzeichnet. Gestrichelte Pfeile bezeichnen den Ladungstransfer von den Si Atomen und den Oberflächen-Kationen zu den Vakanzen. Plus (+) und Minus (-) Symbole zeigen die Ladungsverteilung nach dem Ladungstransfer und durchgezogene Pfeile bezeichnen die Richtung des Dipolmoments

Schichten zu reduzieren, gibt es bisher keine experimentelle Bestätigung für eines dieser Modelle, weder für die Submonolage  $\text{SiN}_x$  noch für die Bildung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  wie von Rosa et al. vorgeschlagen. Darüber hinaus gab es bisher kein schlüssiges Modell für den physikalischen oder chemischen Mechanismus, der das weitere Wachstum von GaN auf dieser Maske behindert.

Im Rahmen des durch das BMBF finanzierten Projektes *GaNonSi* führten wir eine kombinierte experimentelle und theoretische Analyse der Antisurfactant-Wirkung von Si beim Wachstum von GaN durch. Durch die Analyse von Abbildungen, die unter Anwendung leicht negativer Werte der sphärischen Aberration der Elektronenlinse gewonnen wurden, sowie mittels Austrittswellenrekonstruktion fanden wir, dass sich unter Behandlung mit Si spontan eine kristalline  $\text{SiGaN}_3$  Monolage auf der GaN (0001) Oberflä-

schematic representation in Fig. 6). However, owing to the large cohesive energy of bulk  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , the energy increase due to the built in dipole moment is overcompensated by the passivation of all the Si dangling bonds by N. Depositing additional monolayers of GaN further increases the dipole moment and results in an energetically highly unfavorable surface that prevents further growth of GaN on top of this layer. Thus, growth of GaN on top of the  $\text{SiGa}_3\text{N}_3$  layer will only proceed via epitaxial lateral overgrowth from Si-free windows that statistically occur in the mask.

The presence of this buried and electrically active layer shifts the chemical potential at the GaN surface and thus inhibits further growth. The shift of the chemical potential originates from the dipole moment caused by charge transfer between the surface cation dangling bonds and the acceptor states (Ga vacancies) in the electrically active buried monolayer. Growth of GaN thus occurs exclusively at locations where the  $\text{SiGa}_3\text{N}_3$  layer is not present and proceeds then by lateral overgrowth. In contrast to surfactants that mainly modify the growth mode by influencing adatom kinetics, antisurfactants modify the thermodynamic equilibrium at the growth surface by a change of the chemical potential.

#### References

- [1] T. Schulz, T. Remmele, T. Markurt, M. Korytov, and M. Albrecht, *J. Appl. Phys.* **112**, 033106 (2012)
  - [2] J. Neugebauer, *Phys. Stat. Sol. (c)* **0**, 1651 (2003).
  - [3] T. Markurt, L. Lymperakis, J. Neugebauer, P. Drechsel, P. Stauss, T. Schulz, T. Remmele, V. Grillo, E. Rotunno, and M. Albrecht, *Phys Rev Lett.* **110**, 036103 (2013)
- che bildet. Diese neue Phase, die die Monolage bildet besteht aus einer geordneten Galliumvakanz ( $V_{\text{Ga}}$ ) Struktur, bestehend aus  $V_{\text{Ga}}$ , Si und Ga Atomen, die in Form einer  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$   $R30^\circ$  Struktur angeordnet sind, aufgebaut ist (Abb. 5). Basierend auf Berechnungen mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) konnten wir die Geometrie und chemische Zusammensetzung dieser Struktur aufklären und den physikalischen Mechanismus aufdecken, der sich hinter dem Antisurfactanteffekt von Silizium verbirgt [3].
- Wir fanden, dass eine starke Konkurrenz von chemischer Bindungsenergie und Ladungskompensation durch die Gallium Vakanzen vorliegt: Das Wachstum von 1 Monolage GaN auf dieser Schicht führt zu Ladungstransfer von den freien Bindungen der Oberflächenkationen zu den freien Bindungen der Galliumvakanz, wodurch ein elektrischer Dipol zwischen der  $\text{SiGa}_3\text{N}_3$  Lage und der Oberfläche (siehe schematische Darstellung in Abb. 6) ausgebildet wird. Der Gewinn an Bindungsenergie durch die Absättigung der Siliziumbindungen mit Stickstoff überkompensiert zunächst den Gewinn an Dipolenergie aus dem Ladungstransfer von der Oberfläche in die Galliumvakanzen. Durch Deposition jeder weiteren Monolage GaN wächst das Dipolmoment linear an und resultiert in einer energetisch extrem ungünstigen Oberfläche, die jedes weitere Wachstum von GaN verhindert. Das weitere Wachstum von GaN auf dieser mit GaN bedeckten  $\text{SiGa}_3\text{N}_3$ -Schicht erfolgt dann ausschließlich durch laterales Überwachsen aus den statistischen Öffnungen des  $\text{SiGa}_3\text{N}_3$ . Im Gegensatz zu Surfactants die wesentlich die Wachstumskinetik beeinflussen, modifizieren Antisurfactants das thermodynamische Gleichgewicht durch Änderung des chemischen Potentials der Oberfläche.

# Chemical & Thermodynamic Analysis

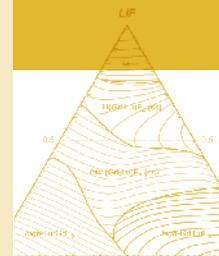
**Head:** Dr. habil. D. Klimm

**Team:** Dr. R. Bertram, T. Neugut

**Involved in topics:** Oxides/Fluorides, Aluminium Nitride

**External Funding:** EU, DAAD

**Cooperations:** Brandenburg University of Technology Cottbus–Senftenberg, Germany; Centro de Lasers e Aplicações des Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN, Sao Paulo, Brazil; Insitute of Electronic Materials Technology ITME, Warsaw, Poland; Universität Hamburg, Germany; Universität zu Köln, Germany; Universität Leipzig, Germany



## Overview

The project ENSEMBLE (financed by the European Commission under NMP4-SL-2008-213669) with partners from 6 countries was successfully finished in April 2012, after 4 years activity. This collaboration was devoted to the simulation, creation, and investigation of self-organized microstructures by eutectic solidification. The size and shape of particles from different phases inside a eutectic body (“motifs”) depends on thermodynamic properties of its constituents as well as on growth parameters such as the rate of solidification (Jackson-Hunt theory, see e.g. Orera et al. [1]). If the size of motifs is in the order of a few microns, and if their dielectric properties are sufficiently different, resonances in the terahertz frequency region can be expected which might be useful for optical components. IKZ contributed to this project mainly by identifying suitable binary or ternary systems where relevant eutectics occur. Some of these systems were studied experimentally (e.g. differential thermal analysis, DTA) or numerically (mainly FactSage [2] calculations) in more detail. In the framework of ENSEMBLE partners from Poland (ITME, Warsaw) and Spain (CSIC-Universidad de Zaragoza) were focused on the growth of eutectic structures by directional solidification, mainly with the Bridgman or micro-pulling-down methods. It turned out, however, that their experimental facilities were not well suited for solidification experiments in systems containing LiF and rare earth (RE) fluorides such as YF<sub>3</sub> or GdF<sub>3</sub> since these compounds undergo hydrolysis already with traces of humidity being present in most growth environments. María F. Acosta, a PhD student from our Spanish project partner CSIC, checked during a 2-months visit at IKZ the applicability of the vacuum-tight micro-pulling-down equipment at IKZ for the growth of eutectic LiF-REF<sub>3</sub> fibers. These experiments were successful and results could be presented in late 2012 on the 4<sup>th</sup> International Conference on Directionally Solidified Eutectic Ceramics (DSEC4, Washington D.C., USA) and on the Materials Research Society Meeting (MRS Fall, Boston, USA). The growth experiments were performed under the auspices of S. Ganschow (Oxide/Fluoride team) and details will be reported in their part of this annual report.

Another internal co-operation is associated with the work of Jan Philippen, a PhD student in the Oxide/Fluoride group of IKZ. The focus of his studies is on fiber growth of oxides with very high melting point beyond 2000°C, especially CaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (melting point ≈ 2110°C). This substance can be doped with Ce<sup>3+</sup>, and while today Ce<sup>3+</sup>:CaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

## Überblick

Das von der Europäischen Kommission finanzierte Projekt ENSEMBLE (NMP4-SL-2008-213669) mit Partnern aus 6 Ländern wurde nach 4-jähriger Laufzeit im April 2012 erfolgreich abgeschlossen. Im Rahmen dieses Projekts erfolgten Arbeiten zur Simulation, Herstellung und Charakterisierung selbstorganisierter Strukturen, die bei eutektischer Erstarrung entstehen. Größe und Form der Partikel einzelner Phasen im eutektischen Kristallinat („Motive“) hängen sowohl von den thermodynamischen Eigenschaften der Komponenten als auch von Züchtungsparametern wie der Kristallisationsgeschwindigkeit ab (Jackson-Hunt-Theorie, siehe z.B. Orera et al. [1]). Falls die Größe der Motive im Mikrometerbereich liegt und sich die dielektrischen Eigenschaften der beteiligten Phasen hinreichend unterscheiden, können potenziell für optische Anwendungen nutzbare Resonanzen im Terahertz-Bereich auftreten. Das IKZ trug zum Projekt hauptsächlich durch die Identifizierung geeigneter binärer oder ternärer eutektischer Systeme bei. Einige dieser Systeme wurden experimentell (z.B. mit Differential-Thermoanalyse, DTA) oder durch thermodynamische Rechnungen insbesondere mit FactSage [2] detailliert untersucht. Im Rahmen von ENSEMBLE stellten Partner aus Polen (ITME Warschau) und Spanien (CSIC – Universität Zaragoza) eutektische Strukturen durch gerichtete Erstarrung her; dabei kamen vor allem das Bridgman- und das Mikro-Pulling-Down-Verfahren zur Anwendung. Es stellte sich jedoch heraus, dass die apparativen Möglichkeiten der Partner für Erstarrungsexperimente mit Systemen LiF/Seltenerd-Fluorid (REF<sub>3</sub> = YF<sub>3</sub>, GdF<sub>3</sub>) unzulänglich waren, weil die Seltenerd-Fluoride sehr leicht bereits mit Spuren von Wasser hydrolysieren, welche sich in jeder Züchtungsumgebung finden. María F. Acosta, Doktorandin bei unserem Spanischen Projektpartner CSIC, untersuchte während eines 2-monatigen Forschungsaufenthaltes am IKZ die Verwendbarkeit unserer vakuumdichten Mikro-Pulling-Down-Apparatur für die Züchtung von eutektischen LiF-Seltenerdfluorid-Fasern. Die Resultate der erfolgreich durchgeführten Experimente konnten gegen Ende des Jahres 2012 auf der 4. Internationalen Konferenz für gerichtet erstarrte eutektische Keramiken (DSEC4, Washington D.C., USA) und der Herbsttagung der Materials Research Society (MRS Fall, Boston, USA) vorgestellt werden. Die Züchtungsexperimente erfolgten hauptsächlich unter Betreuung durch S. Ganschow (Gruppe Oxide/Fluoride) und werden auch in deren Teil dieses Jahresberichtes detaillierter vorgestellt.

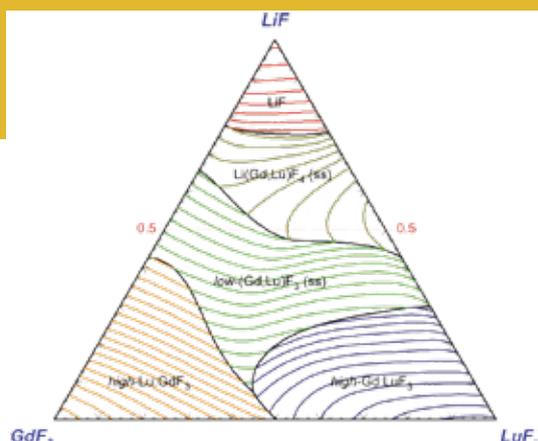


Fig. 1: Liquidus projection of the concentration triangle LiF-GdF<sub>3</sub>-LuF<sub>3</sub>.  $T_{\max} = 1253^{\circ}\text{C}$  (LuF<sub>3</sub>),  $T_{\min} = 688^{\circ}\text{C}$  (on the eutectic line, near Lu/Gd=3) The isopleth at 50 mol% LiF (red labels) represents the scheelite section.

Abb. 1: Liquidus-Projektion des Konzentrationsdreiecks LiF-GdF<sub>3</sub>-LuF<sub>3</sub>.  $T_{\max} = 1253^{\circ}\text{C}$  (LuF<sub>3</sub>),  $T_{\min} = 688^{\circ}\text{C}$  (auf der eutektischen Rinne, nahe Lu/Gd=3). Die Isoplethe bei 50 mol% LiF (rote Beschriftungen) stellt den Scheelit-Schnitt dar.

is used as ceramic phosphor for green optical emission, Philippen could show that under beneficial conditions single crystal growth of Ce<sup>3+</sup> doped crystals becomes possible indeed. This work could be supported experimentally (DTA) and theoretically (thermodynamic calculations) by our group and results were published recently [3].

LiF-REF<sub>3</sub> systems were studied not only in the framework of ENSEMBLE, but also together with our Brazilian partners from IPEN in São Paulo. Instead of the eutectic structures that were studied together with our EU partners, single crystal growth and accompanying phase diagram studies for scheelite type crystals LiREF<sub>4</sub>, LiBiF<sub>4</sub>, and RE:LiLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> were in the focus of this collaboration. Between Fall 2011 and November 2012 three PhD students from Brazil (Ivanildo A. dos Santos, Gerson H.G. Nakamura, Jair R. de Moraes) were working between 6 and 9 months at IKZ on these topics, and the results are partially already published in oral and/or written form, or publications are under preparation.

It should be noted that the three thermoanalytic units running at IKZ (STA 449 "Jupiter" for DSC/TG measurements up to 1650°C, STA 409 for DTA/TG measurements with simultaneous gas analysis up to 2000°C, STA 429 for DTA/TG measurements up to 2400°C) were moved to a new laboratory in building 19.31. The experimental conditions (gas and cooling water supply, working space) are now improved substantially, enabling especially more stable parallel runs of several equipments.

## Results

The systems LiF-REF<sub>3</sub> (with RE is yttrium or one of the smaller rare earth elements from europium to lutetium) contain an intermediate compound LiREF<sub>4</sub> that is isostructural with CaWO<sub>4</sub> (scheelite). The LiREF<sub>4</sub> compounds undergo peritectic decomposition under formation of REF<sub>3</sub> in its low temperature form for the larger RE's until holmium and yttrium. Only for the smaller RE's from erbium to lutetium the compounds are melting congruently. The

Mit Jan Philippen, Doktorand in der Gruppe Oxide/Fluoride des IKZ, fand eine weitere hausinterne Kooperation statt. Dabei ging es um die Züchtung von Oxidfasern mit sehr hohen Schmelzpunkten oberhalb 2000°C, speziell CaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Schmelzpunkt ≈ 2110°C). Diese Substanz kann mit Ce<sup>3+</sup> dotiert werden. Normalerweise wird Ce<sup>3+</sup>:CaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub> als keramischer Leuchtstoff für Emission im grünen Spektralbereich verwendet, aber Philippen konnte zeigen, dass unter geeigneten Züchtungsbedingungen sogar Ce<sup>3+</sup> dotierte Einkristalle züchtbar sind. Unsere Gruppe unterstützte diese Arbeiten sowohl experimentell (DTA) als auch theoretisch (thermodynamische Rechnungen) und die Resultate wurden gemeinsam publiziert [3].

Untersuchungen zu LiF-REF<sub>3</sub>-Systemen erfolgten nicht nur im Rahmen von ENSEMBLE sondern auch zusammen mit unseren brasilianischen Partnern vom IPEN in São Paulo. Ziel dieser Kollaboration waren jedoch nicht eutektische Strukturen, sondern die Einkristallzüchtung und begleitende Phasendiagramm-Untersuchungen für Scheelit-Typ-Kristalle LiREF<sub>4</sub>, LiBiF<sub>4</sub>, und RE:LiLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Im Zeitraum von Herbst 2011 bis November 2012 arbeiteten drei Brasilianische Doktoranden (Ivanildo A. dos Santos, Gerson H.G. Nakamura, Jair R. de Moraes) jeweils zwischen 6 und 9 Monaten am IKZ zu diesen Themen. Resultate wurden teilweise bereits als Vorträge oder Artikel in Zeitschriften präsentiert, andere Präsentationen sind in Vorbereitung.

Es sollte hervorgehoben werden dass ein neues thermoanalytisches Labor eingerichtet wurde, welches nun die drei am IKZ betriebenen Apparaturen (STA 449 „Jupiter“ für DSC/TG Messungen bis 1650°C, STA 409 für DTA/TG Messungen mit simultaner Gasanalyse bis 2000°C, STA 429 für DTA/TG Messungen bis 2400°C) beherbergt. Dadurch haben sich die experimentellen Bedingungen (Gas- und Kühlwasserversorgung, Platz) wesentlich verbessert. Dies ermöglicht insbesondere den Parallelbetrieb mehrerer Anlagen.

## Ergebnisse

Die Systeme LiF-REF<sub>3</sub> (wobei RE für Yttrium oder eines der kleineren Seltenerd-Elemente von Europium bis Lutetium steht) enthalten eine intermediäre Verbindung LiREF<sub>4</sub>, die isostrukturell mit CaWO<sub>4</sub> (Scheelit) ist. Die LiREF<sub>4</sub>-Verbindungen mit relativ größeren Ionen von Holmium bis Yttrium zersetzen sich peritektisch unter Bildung von REF<sub>3</sub> in der jeweiligen Tieftemperatur-Modifikation. Nur für die kleineren RE von Erbium bis Lutetium schmelzen die Verbindungen kongruent. Die LiREF<sub>4</sub>-Verbindungen sind wissenschaftlich und technisch interessant, weil einige von ihnen als Laser-Wirtskristalle anwendbar sind, indem das Wirts- RE<sup>3+</sup> durch ein anderes RE<sup>3+</sup>-Laserton ersetzt wird. LiY<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>F<sub>4</sub> (Nd:YLF) als das bekannteste Beispiel wird kommerziell von verschiedenen Herstellern angeboten.

Die Züchtung von RE:LiREF<sub>4</sub> erfordert die Kristallisation von Schmelzen aus Konzentrationsdreiecken wie in Fig. 1 dargestellt, die bisher sämtlich noch nicht in der Literatur beschrieben wurden. Thoma et al. [4] beschrieben

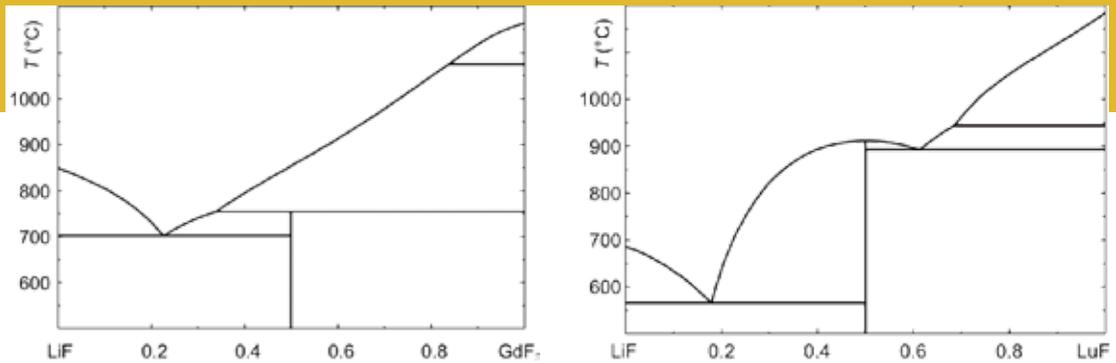


Fig. 2: The pseudo-binary phase diagrams LiF-GdF<sub>3</sub> (left) and LiF-LuF<sub>3</sub> (right) with intermediate compounds LiGdF<sub>4</sub> or LiLuF<sub>4</sub>, respectively. Note that only LiLuF<sub>4</sub> melts congruently, whereas LiGdF<sub>4</sub> undergoes peritectic decomposition.

Abb. 2: Die pseudo-binären Phasendiagramme LiF-GdF<sub>3</sub> (links) und LiF-LuF<sub>3</sub> (rechts) mit den intermediären Verbindungen LiGdF<sub>4</sub> bzw. LiLuF<sub>4</sub>. LiLuF<sub>4</sub> schmilzt kongruent, während LiGdF<sub>4</sub> peritektische Zersetzung erfährt.

LiREF<sub>4</sub> scheelites attract some scientific and commercial attention as some of them are interesting laser host materials where the host RE<sup>3+</sup> can be replaced by another rare earth laser ion RE<sup>3+</sup>. The most prominent example LiY<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>F<sub>4</sub> (Nd:YLF) is offered commercially from several suppliers.

The growth of RE<sup>3+</sup>:LiREF<sub>4</sub> means crystallization from melts inside concentration triangles such as shown in Fig. 1. None of them was described in the literature so far. The rim systems LiF-REF<sub>3</sub> were reported already by Thoma et al. [4]. In the course of our studies, the systems LiF-GdF<sub>3</sub>, LiF-LuF<sub>3</sub>, and GdF<sub>3</sub>-LuF<sub>3</sub> were re-determined. The "scheelite section" LiGdF<sub>4</sub>-LiLuF<sub>4</sub> was measured for the first time. Based on these experimental data, a thermodynamic assessment of the Gibbs energy functions  $G(T,x)$  for the five phases with variable composition  $x$  in the concentration triangle was performed: (1) LiF/GdF<sub>3</sub>/LuF<sub>3</sub> melt, (2) Li(Gd,Lu)F<sub>4</sub> scheelite (complete miscibility), (3) low- $T$  (Gd,Lu)F<sub>3</sub>  $\beta$ -YF<sub>3</sub> type (complete miscibility), (4) high- $T$  Lu:GdF<sub>3</sub> tysonite type (ca. 20% solubility), (5) high- $T$  Gd:LuF<sub>3</sub>  $\alpha$ -YF<sub>3</sub> type (ca. 40% solubility). LiF is the only phase in the system with fixed composition. It should be noted that the  $\alpha/\beta$  phase transformation temperature of GdF<sub>3</sub> is still disputed (see e.g. [5]). Indeed, under certain conditions it appears at lower or higher  $T$ , in the range 900-1070°C. Either oxygen traces, or the mechanical sample status could be responsible for a martensitic behavior of this transformation, impeding its reproducibility. However, this transformation has no influence on the peritectic reaction between Li(Gd,Lu)F<sub>4</sub> scheelite and low-(Gd,Lu)F<sub>3</sub> mixed crystals that proceeds in the range 800-900°C [6].

The  $G(T,x)$  data for all phases were inevitable for the construction of the concentration triangle in Fig. 1. The scheelite section there is interesting not only from the practical point of view (for the laser applications), but also because it shows the crossover from peritectic melting on the GdF<sub>3</sub> side to congruent melting on the LuF<sub>3</sub> side (see Fig. 2 left or right panel, respectively). The  $x$ - $T$  diagram of the scheelite section was published elsewhere [6]. It is obvious that melt crystal growth from compositions on this section can be performed only from LuF<sub>3</sub> rich melts, as the low-(Gd,Lu)F<sub>3</sub> primary crystallization field is entered if the Gd/Lu ratio becomes larger than unity.

lediglich die Randsysteme LiF-REF<sub>3</sub>. Im Zuge unserer Untersuchungen erfolgte eine Bestimmung der Systeme LiF-GdF<sub>3</sub>, LiF-LuF<sub>3</sub>, und GdF<sub>3</sub>-LuF<sub>3</sub>. Der „Scheelit-Schnitt“ LiGdF<sub>4</sub>-LiLuF<sub>4</sub> wurde erstmals gemessen. Auf der Grundlage dieser experimentellen Daten war eine thermodynamische Bestimmung („thermodynamic assessment“) der Gibbsenergie-Funktionen  $G(T,x)$  für die fünf Phasen des Konzentrationsdreiecks mit variabler Zusammensetzung  $x$  möglich: (1) LiF/GdF<sub>3</sub>/LuF<sub>3</sub> Schmelze, (2) Li(Gd,Lu)F<sub>4</sub> Scheelit (vollständige Mischbarkeit), (3) low- $T$  (Gd,Lu)F<sub>3</sub>  $\beta$ -YF<sub>3</sub> Typ (vollständige Mischbarkeit), (4) high- $T$  Lu:GdF<sub>3</sub> Tysonit (ca. 20% Löslichkeit), (5) high- $T$  Gd:LuF<sub>3</sub>  $\alpha$ -YF<sub>3</sub> Typ (ca. 40% Löslichkeit). Im ganzen System ist LiF die einzige Phase mit fester Zusammensetzung. Es sollte erwähnt werden, dass der Mechanismus und die genaue Temperatur der  $\alpha/\beta$ -Umwandlung von GdF<sub>3</sub> noch umstritten sind (siehe z.B. [5]), weil diese je nach experimentellen Parametern im Bereich 900-1070°C auftritt. Ein martensitischer Mechanismus der durch Sauerstoffspuren und/oder den mechanischen Zustand der Proben beeinflusst wird wäre eine mögliche Erklärung und könnte für die schlechte Reproduzierbarkeit verantwortlich sein. Jedoch beeinflusst diese Umwandlung nicht die peritektische Reaktion zwischen Li(Gd,Lu)F<sub>4</sub> Scheelit und low-(Gd,Lu)F<sub>3</sub> Mischkristallen welche je nach Zusammensetzung bei 800-900°C stattfindet [6].

Die  $G(T,x)$  Daten für alle Phasen sind nötig um Konzentrationsdreiecke wie in Fig. 1 zu berechnen. Der darin befindliche Scheelit-Schnitt ist nicht nur unter praktischen Gesichtspunkten interessant (weil dort die Laser-Kristalle zu finden sind), sondern auch wegen des darauf stattfindenden Überganges von peritektischem Schmelzen auf der GdF<sub>3</sub>-Seite zu kongruentem Schmelzen auf der LuF<sub>3</sub>-Seite (Fig. 2 links bzw. rechts). Das  $x$ - $T$ -Diagramm des Scheelit-Schnittes wurde bereits an anderer Stelle publiziert [6]. Es ist offensichtlich, dass auf diesem Schnitt Kristallzüchtung aus Schmelzen nur auf der LuF<sub>3</sub>-reichen Seite möglich ist, weil für Gd/Lu > 1 das Primärausscheidungsgebiet des (Gd,Lu)F<sub>3</sub> berührt wird.

Analoge Arbeiten zum System LiF-BiF<sub>3</sub> sollen hier nur kurz erwähnt werden. Wie auch in den meisten LiF-REF<sub>3</sub>-Systemen existiert ein intermediäres LiBiF<sub>4</sub>. Bismut ist das schwerste chemische Element, welches stabile Isotope besitzt, und darüber hinaus besteht natürliches Bismut

The related work on the system LiF-BiF<sub>3</sub> shall be mentioned here only shortly: Such as in most of the LiF-REF<sub>3</sub> systems, an intermediate LiBiF<sub>4</sub> compound exists. Bismuth is the heaviest chemical element with stable isotopes, and actual natural bismuth contains exclusively <sup>209</sup>Bi. This property could make the compound an interesting material for scintillation radiation detectors. Our studies revealed that LiBiF<sub>4</sub> melts peritectically, but in contrast to the high melting REF<sub>3</sub>, BiF<sub>3</sub> melts already at 655°C – substantially lower than LiF (842°C). Consequently, LiF is the higher melting solid phase forming upon peritectic decomposition of LiBiF<sub>4</sub> and the binary phase diagram is almost left-right mirrored compared with Fig. 2 left [7].

Experimental work on the laser host material RE:LiLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (mainly DSC measurements at IKZ and micro-pulling-down growth at IPEN São Paulo and IKZ) is basically finished but a detailed analysis is still under progress. We could show that the standard representation for this phase as part of the section Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-LiLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> of the Li<sub>2</sub>O-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> system is not beneficial, as both end members undergo peritectic decomposition. The alternative representation on the section Li<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-LiLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub> is better, because the latter melts congruently at 1600°C and the melting behavior on this section is non-peritectic over a wide composition range approaching LiLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

ausschließlich aus dem stabilen Isotop <sup>209</sup>Bi. Diese Tatsache könnte die Substanz als Szintillator zum Nachweis radioaktiver Strahlung interessant werden lassen. Unsere Untersuchungen zeigen, dass LiBiF<sub>4</sub> peritektisch schmilzt, aber im Unterschied zu den hoch schmelzenden REF<sub>3</sub> schmilzt BiF<sub>3</sub> bereits bei 655°C - wesentlich niedriger als LiF (842°C). Folglich stellt hier LiF die höher schmelzende Phase dar, die bei der peritektischen Zersetzung von LiBiF<sub>4</sub> entsteht und das binäre Phasendiagramm ähnelt dem rechts-links gespiegelten Diagramm in Fig. 2 links [7].

Experimentelle Arbeiten zum Laser-Wirtskristall RE:LiLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (hauptsächlich DSC-Messungen am IKZ und Micro-Pulling-Down an IPEN São Paulo und IKZ) wurden nahezu abgeschlossen. Eine detaillierte Analyse der Ergebnisse wird derzeit durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die übliche Präsentation dieser Phase auf dem Schnitt Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-LiLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> des Li<sub>2</sub>O-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>-Systems unvorteilhaft ist, weil beide Endglieder peritektisch zerfallen. Eine alternative Darstellung auf dem Schnitt Li<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-LiLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ist besser geeignet, weil letzteres kongruent bei 1600°C schmilzt und das Schmelzverhalten über weite Teile des Schnittes hinweg, bis nahe zum LiLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, nicht-peritektisch ist.

#### References

- [1] V. M. Orera, J. I. Peña, P. B. Oliete, R. I. Merino, A. Larrea, Growth of eutectic ceramic structures by directional solidification methods, *J. Crystal Growth* 360 (2012) 99-104.
- [2] FactSage, Thermodynamic databases and Gibbs minimization software, [www.factsage.com](http://www.factsage.com) (2012).
- [3] J. Philippen, C. Gugushev, R. Bertram, D. Klimm, Laser-heated pedestal growth of cerium doped calcium scandate crystal fibers, *J. Crystal Growth* 363 (2013) 270-276.
- [4] R. E. Thoma, G. D. Brunton, R. A. Penneman, T. K. Keena, Equilibrium Relations and Crystal Structure of Lithium Fluorolanthanate Phases, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1096-1101.
- [5] P. Fedorov, B. Sobolev, L. Medvedeva, B. Reiterov, Revised Phase Diagrams of LiF-RF<sub>3</sub> (R = La-Lu, Y) Systems. *In: Growth of Crystals* (E. Givargizov, A. Mel'nikova Eds.), Kluwer Academic/Plenum, New York (2002).
- [6] D. Klimm, I. A. dos Santos, I. M. Ranieri, S. L. Baldochi, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1111-D01-07 (2009).
- [7] G. H. G. Nakamura, D. Klimm, S. L. Baldochi, *thermochimica acta* 551 (2013) 131-135.

# Crystal Machining

**Head:** Dr. U. Juda

**Team:** Manuela Imming, Viola Lange, Tom Neugut, Thomas Wurche

**Involved in topics:** Gallium Nitride, Multicrystalline Silicon, Silicon & Germanium, Aluminium Nitride, Oxides/Fluorides, Si/Ge Nanocrystals

## Overview

The work of the group Crystal machining is focused on the following tasks:

The most important complex is the sample preparation for routine characterization and material diagnostics of the in-house grown crystals. Special requirements on sample geometry and surface parameters result from the wide spectrum of processed materials comprising a wide range of mechanical properties and sample sizes. Another major task is the preparation of crystallographically oriented seed crystals and substrates with a very precise orientation for use in crystal growth. A further complex is the development of cutting and surface preparation technologies and instructions for new materials grown at the institute in order to meet the requirements for crystal growth and material diagnostics.

Fourthly, ambitious service and research orders from industry, universities and other research institutes are fulfilled reaching from the supply of machined samples up to the development of technologies and related documentations.

The preparation of crystals for semiconductor and optical applications, for diagnostics or as substrates for epitaxial processes requires high-precision machining. Whatever the application or material, each sample or wafer undergoes several stages during manufacture, which include formatting, slicing the wafer from the crystal and preparing the surface using different grinding, lapping and polishing techniques. The methods used in our group 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, cerium oxide, silicon carbide, boron carbide, diamond) in different particle sizes and suspensions
- mechanical and chemo-mechanical polishing
- surface characterization by light microscopy, atomic force microscopy (AFM) confocal microscopy (CFM) and scanning electron microscopy (REM)
- determination of standard wafer geometry and surface parameters like thickness, bow, evenness, parallelism and roughness.

The available equipment and also high experience and proficiency of all staff members in the field of sample preparation enable us to achieve the varying requirements in short time and with high quality.

## Überblick

Die Arbeit der Gruppe Kristallbearbeitung konzentriert sich vorrangig auf folgende Aufgaben: Der wichtigste Komplex ist die Probenpräparation für die routinemäßige züchtungsbegleitende Diagnostik der im Haus gezüchteten Kristalle. Durch das breite Spektrum an zu bearbeitenden Materialien mit unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften und Dimensionen entstehen vielseitige Anforderungen an die Probengeometrie und an die Oberflächenqualität.

Eine andere Aufgabe ist die Herstellung von kristallographisch genau orientierten Kristallkeimen und Substraten für den Einsatz in der Kristallzüchtung.

Ein weiterer Schwerpunkt liegt in der Entwicklung von Schneid- und Oberflächenpräparationstechnologien und -vorschriften, vor allem für neue am Institut gezüchtete Kristallmaterialien, um auch hierbei den Anforderungen der Züchtung und der Materialdiagnostik gerecht zu werden.

Darüber hinaus werden auch anspruchsvolle Service- und Forschungsaufträge für die Industrie, für Hochschulen und außeruniversitäre Forschungseinrichtungen übernommen, die von der Lieferung bearbeiteter Proben bis hin zur Entwicklung von Technologien und die Erarbeitung der damit verbundenen Dokumentationen reicht.

Die Präparation von Halbleitermaterialien oder von Kristallen für optische Anwendungen, für die Diagnostik oder für den Einsatz als Substrate für die Epitaxie erfordert meist eine hohe Präzision in der Bearbeitung. Unabhängig von Material oder Verwendungszweck durchläuft jede Probe bzw. jeder Wafer bis zur Fertigstellung verschiedene Arbeitsschritte wie Schneiden, Formatieren und Oberflächenpräparation mittels unterschiedlicher Schleif-, Läpp- und Polierprozesse. Die dazu in unserer Gruppe zur Verfügung stehenden Methoden umfassen:

- röntgenografisches Orientieren von Kristallen
- Trennschleifen mit verschiedenen Verfahren (Diamantdraht- und Diamant-Innentrennsägen)
- Flachsleifen mit Diamantwerkzeugen
- Läppen mit verschiedenen Läppmitteln (Aluminiumoxid, Ceriumoxid, Siliciumcarbid, Borcarbid, Diamant) in verschiedener Korngrößen und Suspensionen
- mechanisches und chemo-mechanisches Polieren
- Oberflächencharakterisierung mittels Lichtmikroskopie, Atomkraftmikroskopie (AFM), Konfokalmikroskopie (CFM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM)
- Bestimmung von Wafergeometrie und Oberflächenparametern wie Waferdicke, Durchbiegung, Ebenheit, Parallelität und Oberflächenrauigkeit



Fig. 1: Micrograph of a chemo-mechanical polished Al polar c-surface of a AlN wafer (insert: AFM image)

Abb. 1: Lichtmikroskopische Aufnahme einer chemo-mechanisch polierten Al-polaren c-Fläche eines AlN-Wafers (im Bild AFM-Aufnahme)



Fig. 2: Micrograph of a defect selective etched Al polar c-surface of a AlN wafer after CMP (etched in KOH melt at 400°C)

Abb. 2: Lichtmikroskopische Aufnahme einer geätzten Al-polaren c-Fläche eines AlN-Wafers nach der CMP (geätzt in KOH-Schmelze bei 400°C)

## Results

As in the previous reporting period, one of the major tasks has been the development of polishing and etching methods for nitrides (AlN, GaN) and some oxides grown at our institute with main focus on AlN. The aim of this work is to prepare epi-ready surfaces for epitaxial growth using a suitable chemo-mechanical polishing (CMP) method including a high quality mechanical pre-polishing. CMP is a process of polishing and planarization of wafer surfaces with slurries containing abrasive particles and reactive chemicals. It represents the final step in wafer preparation. The important tasks of CMP are the removal of scratches, surface and subsurface damages caused by the precedent mechanical polishing as well as the reduction of residual roughness and unevenness of the surface without leaving disturbing residual surface layers. A basic requirement for successful CMP is also a high-quality mechanical pre-polish because only few microns of the material should be removed by CMP, otherwise further geometric restraints cannot be maintained.

In 2012, first experiments focused on the polishing of Al-polar AlN surfaces have already been successful and were carried out by a PhD student in our laboratory. He experimented with a slurry consisting of colloidal silica and oxidizing agents varying the content of abrasives, the concentration of the oxidant and the pH-value of the polishing fluid. As a result, scratch-free Al-polar surfaces of high quality with a roughness value of 0.05 nm (root mean square, RMS) over large areas could be achieved (see Fig. 1).

Defect-selective etching of the polished sample (Fig. 2) showed an effective removal of the subsurface damage layer caused by the mechanical polishing process. Only a few regular hexagonal pits indicating dislocations are visible. Based on these first encouraging results and depending on the availability of samples, the mechanical and chemo-mechanical polishing of Al-polar surfaces will be optimized and also applied to other planes of AlN crystals.

In this reporting period also an ambitious challenge has been the development of a preparation technology for (100) Gallium Oxide ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) surfaces again to achieve an epi-ready state. Different experiments on polishing with

Sowohl die vorhandene anlagentechnische Ausstattung als auch die hohe fachliche Kompetenz aller Mitarbeiter auf dem Gebiet der gesamten Probenpräparation ermöglichen es, kurzfristig und in hoher Qualität auf unterschiedliche Probenanforderungen zu reagieren.

## Ergebnisse

Wie im vorangegangenen Berichtszeitraum war eine unserer wichtigsten Aufgaben die Entwicklung von Polier- und Ätzmethoden für am Institut gezüchtete Oxide und Nitride mit dem Schwerpunkt auf AlN. Ziel dieser Arbeiten sind die Entwicklung geeigneter chemo-mechanischer Politurmethode, um Substrate mit epi-ready Oberflächen für die Epitaxie bereitzustellen, wobei auch ein wesentliches Augenmerk auf die mechanische Vorpolitur der Substrate gelegt werden muss. CMP ist ein Polierprozess, bei dem die Oberfläche eines Wafer mit Hilfe von Politursuspensionen, die abrasive Partikel und reaktive chemische Substanzen enthalten, bearbeitet wird. Die CMP stellt aber nur den letzten Schritt in der Bearbeitung dar und hat die Aufgabe, sowohl die bei der mechanischen Vorpolitur entstandenen Kratzer und Störschichten zu beseitigen als auch die noch vorhandene Restrauigkeit sowie Unebenheiten der Oberfläche zu mindern ohne die Oberflächenstruktur zu schädigen. Grundlage für eine ansprechende CMP ist jedoch schon eine qualitativ hochwertige mechanische Vorpolitur, da der Abtrag bei der CMP nur wenige  $\mu\text{m}$  betragen soll, um die geometrische Präzision der Proben zu erhalten.

2012 wurde der Fokus auf die Politur Al-polarer AlN-Oberflächen gelegt. Die Arbeiten wurden von einem Doktoranden in unserem Labor durchgeführt und zeigten erste erfolgreiche Resultate. Hierzu wurden Experimente mit einer Polierlösung, die u.a. aus kolloidaler Kieselsäure-Suspension und oxidierenden Reagenzien besteht, unter Variation der Konzentration des Oxidationsmittels, sowie des pH-Werts durchgeführt. Im Ergebnis konnten kratzerfreie Al-polare Oberflächen hoher Qualität mit Rauigkeitswerten (RMS) von 0,05 nm über größere Oberflächenbereiche erreicht werden (siehe Abb. 1). Mittels defekt-selektivem Ätzen der polierten Probe konnte gezeigt werden, dass die Störschichten, resultierend aus der

colloidal silica slurries were performed with varying process parameters like pressure, velocity of plate- and carrier rotation, polishing time, mixture of polishing fluid, flow rate of the slurry and the type of polishing pad. Also in these experiments it was found that the pH-value of the polishing slurry is a parameter which should not be underestimated. It becomes apparent that polishing works both in alkaline and acidic slurries, but polishing in acidic medium reduces the polishing time effectively. First results show mirror-like surfaces without scratches and no significant edge roll off. In order to proof whether the surface has epi-ready quality the next step will be to use these samples as substrates for homo- and heteroepitaxial deposition of oxide layers.

mechanischen Vorpolitur, effektiv beseitigt werden konnten. Nur einige hexagonale Ätzgruben (Versetzungen) sind zu sehen (siehe Abb. 2).

Bei entsprechender Verfügbarkeit von Probenmaterial soll auf der Grundlage dieser Ergebnisse an der Optimierung der mechanischen und chemo-mechanischen Polierprozesse an Al-polaren Oberflächen gearbeitet werden, um diese später auch auf andere Kristallflächen (N-polar, M-Seiten) übertragen zu können.

Eine anspruchsvolle Aufgabe im zurückliegenden Berichtszeitraum war auch die Entwicklung einer geeigneten Oberflächenpräparationstechnologie für (100)-  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Oberflächen, auch hier wieder mit dem Ziel, epi-ready Oberflächen zu erhalten. Verschiedene Experimente mit kolloidalen Kieselsäure-Suspensionen wurden durchgeführt, wobei wichtige Prozessparameter wie Druck, Rotationsgeschwindigkeit von Polierteller und Probenträger, Polierzeit, Zusammensetzung, pH-Wert und Flussrate des Poliermittels und Art des Poliermittelträgers variiert wurden. Auch in diesen Experimenten wurde deutlich, dass der pH-Wert der Poliersuspension ein nicht zu unterschätzender Prozessparameter ist. Hier zeigte sich, dass sowohl das Polieren im sauren als auch im basischen Milieu zu guten Ergebnissen führt, jedoch die Verwendung saurer Polierlösungen die Polierzeit effektiv verkürzt. Erste Versuche resultierten in spiegelnden Oberflächen ohne Kratzer und signifikanter Kantenverrundung.

Im nächsten Schritt sollen diese Proben als Substrate für die homo- und heteroepitaktische Abscheidung von oxidischen Schichten dienen, was gleichzeitig Rückschlüsse auf die Oberflächenqualität zulässt.







# Publications

## Books editing

Uecker, R., Bliss, D. F., Ganschow, S.; *Proc. 5th International Workshop on Crystal Growth Technology*; Special Issue of Journal of Crystal Growth, Vol 360 (2012); Elsevier Science, Amsterdam

## Articles in international peer reviewed journals

Allardt, M., Kolkovsky, V., Irmscher, K., Weber, J.; *Calibration of the photoluminescence technique for measuring concentrations of shallow dopants in Ge*; J. Appl. Phys. **112** (2012) 103701

Cantu, G., Popescu, A., Miller, W.; *Grain growth of silicon*; Acta Mater. **60** (2012) 6755

Cho, Y., Brandt, O., Korytov, M., Albrecht, M., Kaganer, V. M., Ramsteiner, M., Riechert, H.; *Structural properties of InN films grown on O-face ZnO(0001)over-bar by plasma-assisted molecular beam epitaxy*; Appl. Phys. Lett. **100** (2012) 152105

Cho, Y., Korytov, M., Albrecht, M., Riechert, H., Brandt, O.; *Effects of Ga on the growth of InN on O-face ZnO(0001)over-bar by plasma-assisted molecular beam epitaxy*; Appl. Phys. Lett. **101** (2012) 52103

Demirbas, U., Uecker, R., Klimm, D., Wang, J.; *Low-cost, broadly tunable (375-433 nm & 746-887 nm) Cr:LiCAF laser pumped by one single-spatial-mode diode*; Appl. Optics; **51** (2012) 8440

Derks, C., Kuepper, K., Raekers, M., Postnikov, A. V., Uecker, R., Yang, W. L., Neumann, M.; *Band-gap variation in RScO<sub>3</sub> (R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, and Dy): X-ray absorption and O K-edge x-ray emission spectroscopies*; Phys. Rev. B; **86** (2012) 155124

dos Santos, I. A., Klimm, D., Baldochi, S. L., Ranieri, I. M.; *Thermodynamic modeling of the LiF-YF<sub>3</sub> phase diagram*; J. Cryst. Growth **360** (2012) 172

dos Santos, I. A., Klimm, D., Baldochi, S. L., Ranieri, I. M.; *Crystal growth of LiGd<sub>1-x</sub>LuxF<sub>4</sub> solid solutions by zone melting technique*; J. Cryst. Growth **347** (2012) 99

Drechsel, P., Stauss, P., Bergbauer, W., Rode, P., Fritze, S., Krost, A., Markurt, T., Schulz, T., Albrecht, M., Riechert, H., Steegmueller, U.; *Impact of buffer growth on crystalline quality of GaN grown on Si(111) substrates*; Physica Status Solidi A - Appl. Res. **209** (2012) 427

Dropka, N., Frank-Rotsch, Ch., Miller, W., Rudolph, P.; *Influence of travelling magnetic fields on S-L interface shapes of materials with different electrical conductivities*; J. Cryst. Growth **338** (2012) 208

Dropka, N., Frank-Rotsch, Ch., Rudolph, P.; *Numerical study on double-frequency TMF in Cz silicon growth*; Cryst. Res. Technol. **47** (2012) 299

Dropka, N., Frank-Rotsch, Ch., Rudolph, P.; *Numerical study on stirring of large silicon melts by Carousel magnetic fields*; J. Cryst. Growth **354** (2012) 1

Dryanov, D., Petrov, P.; *Interpolation and L<sup>-1</sup>-approximation by trigonometric polynomials and blending functions*; J. Approx. Theory **164** (2012) 1049

Dryanov, D., Petrov, P.; *On Trigonometric Blending Interpolation and Cubature Formulae*; Results Math. **62** (2012) 249

Dryanov, D., Petrov, P.; *Canonical Sets of Best L-1-Approximation*; J. Func. Space Appl. (2012) 435945

Duk, A., Schwarzkopf, J., Kwasniewski, A., Schmidbauer, M., Fornari, R.; *Impact of the crystallographic structure of epitaxially grown strained sodium-bismuth-titanate thin films on local piezo- and ferroelectric properties*; Mater. Res. Bull. **47** (2012) 2056

Emtsev, V. V., Ivanov, A. M., Kozlovski, V. V., Lebedev, A. A., Oganessian, G. A., Strokan, N. B., Wagner, G.; *Similarities and distinctions of defect production by fast electron and proton irradiation: Moderately doped silicon and silicon carbide of n-type*; Semiconductors **46** (2012) 456

Eriksson, J., Pearce, R., Lakimov, T., Virojanadara, C., Gogova, D., Andersson, M., Syvajarvi, M., Spetz, A. Ll., Yakimova, R.; *The influence of substrate morphology on thickness uniformity and unintentional doping of epitaxial graphene on SiC*; Appl. Phys. Lett. **100** (2012) 241607

Ezhevskii, A. A., Popkov, S. A., Soukhorukov, A. V., Guseinov, D. V., Abrosimov, N. V., Riemann, H.; *Investigation of the structure of the ground state of lithium donor centers in silicon enriched in Si-28 isotope and the influence of internal strain in the crystal on this structure*; Semiconductors **46** (2012) 1437

Frank-Rotsch, Ch., Juda, U., Ubbenjans, B., Rudolph, P.; *VGF growth of 4 in. Ga-doped germanium crystals under magnetic and ultrasonic fields*; J. Cryst. Growth **352** (2012) 16

- Fritze, S., Drechsel, P., Stauss, P., Rode, P., Markurt, T., Schulz, T., Albrecht, M., Blaesing, J., Dadgar, A., Krost, A.; *Role of low-temperature AlGaIn interlayers in thick GaN on silicon by metalorganic vapor phase epitaxy*; J. Appl. Phys. **111** (2012) 124505
- Gugushev, C., Dittmar, A., Moukhina, E., Hartmann, C., Golka, S., Wollweber, J., Bickermann, M., Fornari, R.; *Growth of bulk AlN single crystals with low oxygen content taking into account thermal and kinetic effects of oxygen-related gaseous species*; J. Cryst. Growth **360** (2012) 185
- Hartmann, C., Albrecht, M., Wollweber, J., Schuppang, J., Juda, U., Gugushev, Ch., Golka, S., Dittmar, A., Fornari, R.; *SiC seed polarity-dependent bulk AlN growth under the influence of residual oxygen*; J. Cryst. Growth **344** (2012) 19
- Heimbürger, R., Dessmann, N., Teubner, Th., Schramm, H.-P., Boeck, T., Fornari, R.; *Polycrystalline silicon films on glass grown by amorphous-liquid-crystalline transition at temperatures below 330 degrees C*; Thin Solid Films **520** (2012) 1784
- Hens, P., Jokubavicius, V., Liljedahl, R., Wagner, G., Yakimova, R., Wellmann, P., Syvajarvi, M.; *Sublimation growth of thick freestanding 3C-SiC using CVD-templates on silicon as seeds*; Mater. Lett. **67** (2012) 300
- Hens, P., Wagner, G., Hoelzing, A., Hock, R., Wellmann, P.; *Dependence of the seed layer quality on different temperature ramp-up conditions for 3C-SiC hetero-epitaxy on Si (100)*; Thin Solid Films **522** (2012) 2
- Indris, S., Heitjans, P., Uecker, R., Roling, B.; *Li Ion Dynamics in a LiAlO<sub>2</sub> Single Crystal Studied by Li-7 NMR Spectroscopy and Conductivity Measurements*; J. Phys. Chem.C **116** (2012) 14243
- Joachim, B., Gardes, E., Velickov, B., Abart, R., Heinrich, W.; *Experimental growth of diopside plus merwinite reaction rims: The effect of water on microstructure development*; Am. Mineral. **97** (2012) 220
- Kachel, K., Korytov, M., Gogova, D., Galazka, Z., Albrecht, M., Zwierr, R., Siche, D., Golka, S., Kwasniewski, A., Schmidbauer, M., Fornari, R.; *A new approach to free-standing GaN using beta-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a substrate*; CrystEngComm **14** (2012) 8536
- Kaiser, J., Leppert, L., Welz, H., Polzer, F., Wunder, S., Wanderka, N., Albrecht, M., Lunkenbein, Th., Breu, J., Kuemmel, S., Lu, Y., Ballauff, M.; *Catalytic activity of nanalloys from gold and palladium*; Phys. Chem. Chem. Phys. **14** (2012) 6487
- Kiessling, F. -M., Buellesfeld, F., Dropka, N., Frank-Rotsch, Ch., Mueller, M., Rudolph, P.; *Characterization of mc-Si directionally solidified in travelling magnetic fields*; J. Cryst. Growth **360** (2012) 81
- Klimm, D., Bertram, R., Galazka, Z., Ganschow, S., Schulz, D., Uecker, R.; *High melting point oxides - a challenge for crystal growth*; Cryst. Res. Technol. **47** (2012) 247
- Knee, G. C., Simmons, S., Gauger, E. M., Morton, J., Riemann, H., Abrosimov, N., Becker, P., Pohl, H.-J., Itoh, K. M., Thewalt, M. L. W., Briggs, G. A. D., Benjamin, S. C.; *Violation of a Leggett-Garg inequality with ideal non-invasive measurements*; Nature Communications **3** (2012) 606
- Kopp, V. S., Kaganer, V. M., Schwarzkopf, J., Waidick, F., Remmele, T., Kwasniewski, A., Schmidbauer, M.; *X-ray diffraction from nonperiodic layered structures with correlations: analytical calculation and experiment on mixed Aurivillius films*; Acta Crystallogr. A **68** (2012) 148
- Krahl, R., Baensch, E.; *On the stability of an evaporating liquid surface*; Fluid Dyn. Res. **44** (2012) 31409
- Lahmar, A., Ehrenberg, H., Antic-Fidancev, E., Ganschow, S., Zriouil, M., Elouadi, B.; *Single crystal structure determination and infrared fluorescence of the system (K<sub>3</sub>Sr<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>(Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>1+x</sub>)Nb<sub>10</sub>O<sub>30</sub>)*; Mater. Res. Bull. **47** (2012) 2566
- Lassmann, K., Gorshunov, B. P., Prokhorov, A. S., Zhukova, E. S., Korolev, P. S., Kalinushkin, V. P., Plotnichenko, V. G., Abrosimov, N. V., Sennikov, P. G., Pohl, H. -J., Dressel, M.; *Nonlocal host isotope effect in silicon: High-resolution spectroscopy of the 29 cm<sup>-1</sup> oxygen vibrational line*; Phys. Rev. B; **86** (2012) 75201
- Lux, O., Rhee, H., Lisinetskii, V. A., Meister, S., Woggon, U., Juda, U., Riemann, H., Kaminskii, A. A., Eichler, H. J.; *Stimulated Raman scattering and Raman laser operation in silicon single crystals at low temperatures*; Laser Phys. Lett. **9** (2012) 858
- Miller, W., Frank-Rotsch, Ch., Czupalla, M., Rudolph, P.; *Numerical modelling of Czochralski growth of quadratic silicon crystals by means of a travelling magnetic field*; Cryst. Res. Technol. **47** (2012) 285

- Mohamed, M., Irmscher, K., Janowitz, C., Galazka, Z., Manzke, R., Fornari, R.; *Schottky barrier height of Au on the transparent semiconducting oxide beta-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*; Appl. Phys. Lett. **101** (2012) 132106
- Neubert, M., Winkler, J.; *Nonlinear model-based control of the Czochralski process III: Proper choice of manipulated variables and controller parameter scheduling*; J. Cryst. Growth **360** (2012) 3
- Ovsyannikov, Se.V., Korobeinikov, I. V., Morozova, N. V., Misiuk, A., Abrosimov, N. V., Shchennikov, V.V.; *Smart silicon: Switching between p- and n-conduction under compression*; Appl. Phys. Lett. **101** (2012) 62107
- Petrov, P. P., Miller, W.; *Kinetic Monte Carlo simulation of the wetting layer in Stranski-Krastanov heteroepitaxial growth*; Comp. Mater. Sci **60** (2012) 176
- Rost, H. -J., Luedge, A., Riemann, H., Kirscht, F., Schulze, F. -W.; *Float zone (FZ) silicon: A potential material for advanced commercial solar cells?*; Cryst. Res. Technol. **47** (2012) 273
- Rost, H. -J., Menzel, R., Luedge, A., Riemann, H.; *Float-Zone silicon crystal growth at reduced RF frequencies*; J. Cryst. Growth **360** (2012) 43
- Ruprecht, B., Wilkening, M., Uecker, R., Heitjans, P.; *Extremely slow Li ion dynamics in monoclinic Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>-probing macroscopic jump diffusion via Li-7 NMR stimulated echoes*; Phys. Chem. Chem. Phys. **14** (2012) 11974
- Sadofev, S., Cho, Y., Brandt, O., Ramsteiner, M., Calarco, R., Riechert, H., Erwin, S. C., Galazka, Z., Korytov, M., Albrecht, M., Uecker, R., Fornari, R.; *Growth of wurtzite InN on bulk In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111) wafers*; Appl. Phys. Lett. **101** (2012) 172102
- Schmidbauer, M., Ugur, A., Wollstein, C., Hatami, F., Katmis, F., Caha, O., Masselink, W. T.; *Nucleation of lateral compositional modulation in InGaP epitaxial films grown on (001) GaAs*; J. Appl. Phys. **111** (2012) 24306
- Schmidbauer, M., Kwasniewski, A., Schwarzkopf, J.; *High-precision absolute lattice parameter determination of SrTiO<sub>3</sub>, DyScO<sub>3</sub> and NdGaO<sub>3</sub> single crystals*; Acta Crystallogr. B **68** (2012) 8
- Schmidbauer, J., Bansen, R., Heimbürger, R., Teubner, Th., Boeck, T., Fornari, R.; *Germanium nanowire growth controlled by surface diffusion effects*; Appl. Phys. Lett. **101** (2012) 43105
- Schulz, T., Remmele, T., Markurt, T., Korytov, M., Albrecht, M.; *Analysis of statistical compositional alloy fluctuations in InGaN from aberration corrected transmission electron microscopy image series*; J. Appl. Phys. **112** (2012) 33106
- Schwarzkopf, J., Schmidbauer, M., Remmele, T., Duk, A., Kwasniewski, A., Bin Anooz, S., Devi, A., Fornari, R.; *Strain-induced phase transitions in epitaxial NaNbO<sub>3</sub> thin films grown by metal-organic chemical vapour deposition*; J. Appl. Crystallogr. **45** (2012) 1015
- Sennikov, P. G., Vodopyanov, A. V., Golubev, S. V., Mansfeld, D. A., Drozdov, M. N., Drozdov, Yu N., Andreev, B. A., Gavrilenko, L. V., Pryakhin, D. A., Shashkin, V. I., Godisov, O. N., Glasunov, A. I., Safonov, A. Ju, Pohl, H. -J., Thewalt, M. L. W., Becker, P., Riemann, H., Abrosimov, N. V., Valkiers, S.; *Towards 0.99999 Si-28*; Solid State Commun.; **152** (2012) 455
- Simon, U., Harth, M., Arndt, S., Berthold, A., Goerke, O., Hartmann, C., Schomaecker, R., Schubert, H.; *Contributions of phase composition and defect structure to the long term stability of Li/MgO catalysts*; Int. J. Mater. Res. **103** (2012) 1488
- Skierbiszewski, C., Siekacz, M., Turski, H., Muziol, G., Sawicka, M., Wolny, P., Cywinski, G., Marona, L., Perlin, P., Wisniewski, P., Albrecht, M., Wasilewski, Z. R., Porowski, S.; *True-Blue Nitride Laser Diodes Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy*; Appl. Phys. Express **5** (2012) 112103
- Som, T., Simo, A., Fenger, R., Troppenz, G. V., Bansen, R., Pfaender, N., Emmerling, F., Rappich, J., Boeck, T., Rademann, K.; *Bismuth Hexagons: Facile Mass Synthesis, Stability and Applications*; Chemphyschem **13** (2012) 2162
- Spille-Kohoff, A., Preufss, E., Boettcher, K.; *Numerical solution of multi-component species transport in gases at any total number of components*; Int. J. Heat Mass Transf. **55** (2012) 5373

Steger, M., Saeedi, K., Thewalt, M. L. W., Morton, J. J. L., Riemann, H., Abrosimov, N. V., Becker, P., Pohl, H. -J.; *Quantum Information Storage for over 180 s Using Donor Spins in a Si-28 "Semiconductor Vacuum"*; *Science* **336** (2012) 1280

Teubner, Th., Heimburger, R., Boeck, T., Fornari, R.; *Growth kinetics on silicon facets during low-temperature crystallization from indium solution*; *J. Cryst. Growth* **347** (2012) 31

Tyryshkin, A. M., Tojo, S., Morton, J. J. L., Riemann, H., Abrosimov, N. V., Becker, P., Pohl, H.-J., Schenkel, T., Thewalt, M. L. W., Itoh, K. M., Lyon, S. A.; *Electron spin coherence exceeding seconds in high-purity silicon*; *Nature Materials* **11** (2012) 143

Ubbenjans, B., Frank-Rotsch, Ch., Virbulis, J., Nacke, B., Rudolph, P.; *Numerical analysis of the influence of ultrasonic vibration on crystallization processes*; *Cryst. Res. Technol.* **47** (2012) 279

Weidenfelder, A., Fritze, H., Fielitz, P., Borchardt, G., Shi, J., Becker, K.-D., Ganschow, S.; *Transport and Electromechanical Properties of Stoichiometric Lithium Niobate at High Temperatures*; *Z. Phys. Chem* **226** (2012) 421

Wolfowicz, G., Simmons, S., Tyryshkin, A. M., George, R. E., Riemann, H., Abrosimov, N. V., Becker, P., Pohl, H.-J., Lyon, S. A., Thewalt, M. L. W., Morton, J. J. L.; *Decoherence mechanisms of Bi-209 donor electron spins in isotopically pure Si-28*; *Phys. Rev. B*; **86** (2012) 245301

Yang, J. C., He, Q., Suresha, S. J., Kuo, C. Y., Peng, C. Y., Haislmaier, R. C., Motyka, M. A., Sheng, G., Adamo, C., Lin, H. J., Hu, Z., Chang, L., Tjeng, L. H., Arenholz, E., Podraza, N. J., Bernhagen, M., Uecker, R., Schlom, D. G., Gopalan, V., Chen, L. Q., Chen, C. T., Ramesh, R., Chu, Y. H.; *Orthorhombic BiFeO<sub>3</sub>*; *Phys. Rev. Lett.* **109** (2012) 247606

Yang, X., Fujiwara, K., Abrosimov, N. V., Gotoh, R., Nozawa, J., Koizumi, H., Kwasniewski, A., Uda, S.; *The critical growth velocity for planar-to-faceted interfaces transformation in SiGe crystals*; *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 141601

#### Articles in conference proceedings

Heimburger, R., Bansen, R., Markurt, T., Schmidtbauer, J., Teubner, Th. and Boeck, T.; *Solvent-Induced Growth of Crystalline Silicon on Glass*; *Photovoltaics Specialists Conference (PVSC), 38th IEEE* (2012)

## Talks and Posters

### Main talks at conferences

Fornari, R.; *How new technologies, numerical simulation and thermodynamic computation contribute to advancement of bulk crystal growth*; European Conference on Crystal Growth (ECCG-4), Glasgow, UK, June 2012

Fornari, R., *Le attività di ricerca per un fotovoltaico efficiente e conveniente; Workshop: Ricerca e industria del fotovoltaico in Italia*; Padua, February 2012

Fornari, R., *Novel technologies, numerical modeling and thermodynamic computation for the crystal growth of complex materials*; Romanian Conf. on Advanced Materials (ROCAM), Brasov, Romania, August 2012

### Invited talks at international conferences

Abrosimov N.V.; *State of the art and trends in silicon crystal growth*; The IX International Conference and the VIII School for Young Scientists "Silicon 2012"; St. Petersburg, Russia; July 2012

Albrecht, M., Markurt, T., Schulz, T., Remmele, T., Duff, A., Lymperakis, L., Neugebauer, J., Drechsel, P., Stauss, P.; *Dislocation Mechanisms and Strain Relaxation in the Growth of GaN on Silicon Substrates for Solid State Lighting*; International Conference on Extended Defects in Semiconductors; Thessaloniki, Greece; June 2012

Albrecht, M., Remmele, T., Irmscher, K., Schewski, R., Galazka, Z., Schulz, T., Naumann, M., Uecker, R., Fornari, R., Varley, J., Van de Walle, C., Meuret, S., Kociak, M.; *Intrinsic Atomic Defects in Group III Sesquioxides Studied by Aberration Corrected Transmission Electron Microscopy*; MRS Fall Meeting; Boston, USA; November 2012

Albrecht, M., Remmele, T., Irmscher, K., Schewski, R., Galazka, Z., Schulz, T., Uecker, R., Fornari, R., Varley, J., Van de Walle, C.; *Studies on intrinsic atomic defects in group III sesquioxides by aberration corrected transmission electron microscopy*; Workshop: Novel Semiconducting Oxides; Berlin; October 2012

Bickermann, M.; *Sublimation Growth of Wide Band-Gap Materials (SiC and AlN)*; Romanian Conf. on Advanced Materials (ROCAM); Brasov, Romania; September 2012

Bickermann, M., Hartmann, C., Wollweber, J., Dittmar, A., Gugushev, C., Langhans, F.; *AlN Single Crystals as Substrates for Deep-UV Optoelectronics*; International Summer School on Crystal Growth; Brasov, Romania; September 2012

Dropka, N.; *Improved mixing in silicon melts by Travelling and Carousel magnetic fields*; The Norwegian Research Centre for Solar Cell Technology - Annual Meeting 2012; Trondheim, Norway; May 2012

Dropka, N., Frank-Rotsch, Ch., Miller, W., Rehse, U., Rudolph, P.; *Analysis for crystal growth mechanism*; Workshop on crystal growth of Si, SiC; Fukuoka, Japan; January 2012

Fornari, R.; *Development of growth processes for high-quality In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals*; Workshop: Novel Semiconducting Oxides; Berlin; October 2012

Frank-Rotsch, Ch.; *Enhancement of semiconductor single crystal growth process by using magnetic & ultrasonic fields*; International Summer School on Crystal Growth; Brasov, Romania; September 2012

Frank-Rotsch, Ch., Dropka, N., Glacki, A., Juda, U.; *Vertical gradient freeze of 4-inch gallium arsenide in a heater-magnet module*; Romanian Conf. on Advanced Materials (ROCAM); Brasov, Romania; September 2012

Klimm, D.; *Thermodynamics and Phase Diagrams*; International Summer School on Crystal Growth; Brasov, Romania; September 2012

Klimm, D., dos Santos, I.A., de Godoy Nakamura, G.H., Acosta, M.F., Merino, R.I.; *LiF – Rare Earth Fluoride Systems — Potential Novel Polaritonic Materials: Material Preparation and Phase Diagram Studies*; 3rd Int. Conf. on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics; Paris, France; April 2012

Klimm, D., Schulz, D., Ganschow, S., Galazka, Z., Uecker, R.; *Growth Methods For Bulk Zinc Oxide*; Romanian Conf. on Advanced Materials (ROCAM); Brasov, Romania; September 2012

Kießling, F.; *Si growth for high efficiency solar cells*; 4th Sino-German Symposium "The Silicon Age"; Berlin; September 2012

Miller, W., Petrov, P., Guhl, H.; *Simulation of epitaxial growth: Density functional theory and Monte-Carlo method*; Romanian Conf. on Advanced Materials (ROCAM); Brasov, Romania; September 2012

Miller, W., Popescu, A., Cantù, G.; *Solidification of multicrystalline silicon - simulation of micro structures*; 7th Int. Workshop on Modeling in Crystal growth (IWMCG-7); Taipei, Taiwan; October 2012

Schmidbauer, M., Schwarzkopf, J., Kopp, V., Kaganer, V.M., Duk, A., Kwasniewski, A., Remmele, T., Waidick, F., Fornari, R.; *Growth, Structure and Layer Disorder of Sodium-Bismuth-Titanate Thin Films Grown by Liquid-Delivery Spin MOCVD*; Energy Materials Nanotechnology 2012 Meeting; Orlando, Florida, USA; April 2012

Schulz, T., Remmele, T., Markurt, T., Korytov, M., Albrecht, M., Duff, A., Lymperakis, L., Neugebauer, J.; *Alloy fluctuations in III-Nitrides revisited by aberration corrected transmission electron microscopy*; Int. Workshop on Nitride Semiconductors IWN2012; Sapporo, Japan; October 2012

#### Invited talks at national conferences

Albrecht, M., Schulz, T., Remmele, T., Markurt, T., Korytov, M., Duff, A., Lymperakis, L., Neugebauer, J.; *Atomic Resolution Transmission Electron Microscopy of Nitride Nanostructures*; 76. Jahrestagung der DPG und DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie; Berlin; March 2012

Bickermann, M.; *Current Status of Aluminum Nitride Crystal Growth*; WideBaSe-Kundenseminar; Laser Optics Berlin; March 2012

#### Invited seminars at national/international institutions

Bickermann, M.; *Einkristallzüchtung – ein aktuelles und interdisziplinäres Forschungsgebiet*; Antrittsvorlesung Humboldt Universität zu Berlin; June 2012

Bickermann, M.; *Herstellung und Eigenschaften von Aluminiumnitrid-Volumenkristallen*; Abt. Materialphysik (Prof. R. Goldhahn), Universität Magdeburg; Magdeburg; December 2012

Bickermann, M.; *Preparation and peculiarities of bulk AlN substrates*; Seminar der AG Kneissl, Experimentelle Nanophysik und Photonik, Institut für Festkörperphysik der TU Berlin; April 2012

Bickermann, M.; *Verunreinigungsproblematik bei der AlN-Kristallzüchtung*; 14. Jahrestagung des Fraunhofer-Instituts für Integrierte Systeme und Bauelementetechnologie IISB, Erlangen; Erlangen, Germany; December 2012

Fornari, R.; *Jan Czochralski: life, works, accomplishments*; Symposium in honour of Prof. Jan Czochralski; Warsaw, Poland; October 2012

Irmscher, K.; *Electrical and optical properties of transparent semiconducting oxides*; Seminar, Humboldt-Universität zu Berlin, Physik der Grenzflächen und dünnen Schichten (AG Prof. Winter); Berlin; June 2012

Kachel, K.; *Pseudo- HVPE growth of GaN, a new approach to free-standing GaN using  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a substrate*; Technische Universität Wien; Austria, July 2012

Petrov, P.; *KMC simulation of strain effects in heteroepitaxial growth*; Paul-Drude-Institut, Berlin; February 2012

Schmidbauer, M.; *X-Ray Diffuse Scattering from Semiconductor Nanostructures*; Kolloquium TU Berlin AG Prof. B. Kanngießer; TU Berlin, Institut für Optik und Atomare Physik; May 2012

Schwarzkopf, J., Duk, A., Sellmann, J., Bin Anooz, S., Schmidbauer, M., Remmele, T., Fornari, R.; *Deposition of strained ferroelectric NaNbO<sub>3</sub> and KNbO<sub>3</sub> thin films*; ANKA Seminar; KIT, Karlsruhe; October 2012

### Poster and oral contributions at international conferences

Bickermann, M., Hartmann, C., Wollweber, J., Dittmar, A., Gugushev, C., Langhans, F.; *Sublimation Growth of Bulk Aluminium Nitride Single Crystals With High Structural Perfection*; 6th Space Agency - MOD Round Table Workshop on Wide Bandgap Semiconductors and Components; Noordwijk an Zee, The Netherlands; October 2012

Dittmar, A., Gugushev, C., Hartmann, C., Wollweber, J., Bickermann, M.; *Growth of bulk AlN single crystals and oxygen incorporation kinetics*; European Conference on Crystal Growth (ECCG-4); Glasgow, UK; June 2012

dos Santos, I.A., Klimm, D., Baldochi, S.L., Ranieri, I.M.; *Simulação computacional e propriedades termodinâmicas no sistema LiF-LuF<sub>3</sub>*; V National Meeting about Rare Earths; Pessoa-Paraíba, Brazil; April 2012

dos Santos, I.A., Klimm, D., Baldochi, S.L., Ranieri, I.M.; *Experimental Evaluation and Thermodynamic Assessment of the LiF-GdF<sub>3</sub>-LuF<sub>3</sub> system*; CALPHAD 2012 Meeting; Berkeley, CA, USA; June 2012

Dropka, N., Frank-Rotsch, Ch., Rudolph, P.; *Comparison of stirring efficiency of different unsteady magnetic fields during unidirectional solidification of large silicon ingots*; 7th Int. Workshop on Modeling in Crystal growth (IWMCG-7); Taipei, Taiwan; October 2012

Duk, A., Schwarzkopf, J., Schmidbauer, M., Fornari, R.; *Stripe domain structures in epitaxial NaNbO<sub>3</sub> thin films on rare earth scandate substrates*; International Symposium Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials (PFM); Aveiro (Portugal); July 2012

Frank-Rotsch, Ch., Dropka, N., Glacki, A., Juda, U.; *VGF single crystal growth in a heater magnet module*; European Conference on Crystal Growth (ECCG-4); Glasgow, UK; June 2012

Frank-Rotsch, Ch., Dropka, N., Juda, U., Glacki, A.; *Enhancement of gallium arsenide VGF process by using a heater-magnet module HMM*; 7th Int. Workshop on Modeling in Crystal growth (IWMCG-7); Taipei, Taiwan; October 2012

Galazka, Z., Irmscher, K., Pietsch, M., Schulz, T., Uecker, R., Fornari, R.; *Effect of heat treatment on properties of melt-grown bulk In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals*; European Conference on Crystal Growth (ECCG-4); Glasgow, UK; June 2012

Hartmann, C., Wollweber, J., Dittmar, A., Irmscher, K., Kwasniewski, A., Gugushev, C., Langhans, F., Bickermann, M.; *Structurally perfect bulk AlN single crystals prepared by sublimation growth*; European Conference on Crystal Growth (ECCG-4); Glasgow, UK; June 2012

Hartmann, C., Wollweber, J., Dittmar, A., Neugut, T., Langhans, F., Irmscher, K., Bickermann, M.; *Perpetuating structural perfection of bulk AlN single crystals using PVT growth on AlN seeds cut from freestanding crystals*; Int. Workshop on Nitride Semiconductors IWN2012; Sapporo, Japan; October 2012

Heimbürger, R., Bansen, R., Markurt, T., Schmidbauer, J., Teubner, T., Boeck, T.; *Solvent-Induced Growth of Crystalline Silicon on Glass*; 38 Institute of Electrical and Electronics Engineers Photovoltaic Specialists Conference; Austin, Texas, USA; June 2012

Hens, P., Müller, J., Wagner, G., Liljedahl, R., Spiecker, E., Syväjärvi, M.; *Defect generation and annihilation in 3C-SiC-(001) homoepitaxial growth by sublimation*; 9. Europ. Conf. on Sic and related Materials, ECSCRM12; St. Petersburg, Russia; September 2012

Irmscher, K., Galazka, Z., Naumann, M., Schulz, T., Albrecht, M., Pietsch, M., Uecker, R., Fornari, R.; *Optical characterization of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals*; MRS Fall Meeting; Boston, USA; November 2012

Kachel K., Gogova, D., Korytov, K., Albrecht, M., Galazka, Z., Uecker, R., Zwierz, R., Siche, D., Golka, S., Schmidbauer, M., Klimm, D., Fornari, R.; *Bulk hexagonal GaN (0001) on β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100): growth and characterization*; Romanian Conf. on Advanced Materials (ROCAM); Brasov, Romania; September 2012

Kachel, K. Gogova, D., Korytov, M., Albrecht, M., Galazka, Z., Uecker, R., Zwierz, R., Siche, D., Golka, S., Schmidbauer, M., Klimm, D., Fornari, R.; *Bulk hexagonal GaN (0001) on β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100): growth and characterization*; European Conference on Crystal Growth (ECCG-4); Glasgow, UK; June 2012

Kiessling, F.-M., Dropka, N., Frank-Rotsch, Ch., Kwapil, W., Meyer, S., Riepe, St., Schmid, C., Schumann, M.; *Influence of crucible quality on directionally solidified mc-Si ingot properties*; European Conference on Crystal Growth (ECCG-4); Glasgow, UK; June 2012

- Kiessling, F.-M., Walter, J., Juda, U.; *Grain size and dislocation distribution of solar grade mc-Si directionally solidified in TMF*; 6th Int. Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells (CSSC-6); Aix-les-bains, France; October 2012
- Klimm, D., Acosta, M. F., dos Santos, I. A., Ranieri, I.M., Ganschow, S., Merino, R.I.; *Growth of Self Organized Eutectic Fibers from LiF - Rare Earth Fluoride Systems*; MRS Fall Meeting; Boston, USA; November 2012
- Kopp, V.S., Kaganer, V.M., Schwarzkopf, J., Waidick, F., Remmele, T., Kwasniewski, A., Schmidbauer, M.; *X-ray diffraction from nonperiodic layered structures on the example of mixed Aurivillius films*; The 11th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging; Saint-Petersburg, Russia; September 2012
- Kwapil, W., Zuschlag, A., Reis, I., Schwirtlich, I., Meyer, S., Zierer, R., Krain, R., Kießling, F.-M., Schumann, M., Schmid, C., Riepe, S.; *German research network "Solar-WinS" – investigating the maximal solar cell efficiency potential of multicrystalline silicon*; 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (27th EU PVSEC); Frankfurt a. M., Germany; September 2012
- Markurt, T., Lymperakis, L., Neugebauer, J., Schulz, T., Remmele, T., Rotunno, E., Grillo, V., Albrecht, M.; *Structure determination of in-situ deposited SiN<sub>x</sub> nano-mask in GaN(0001) films by transmission electron microscopy*; The 15th European Microscopy Congress (EMC2012); Manchester, UK; September 2012
- Markurt, T., Rotunno, E., Grillo, V., Duff, A., Lymperakis, L., Schulz, T., Remmele, T., Albrecht, M.; *Composition analysis of InGaN quantum wells by STEM-HAADF*; The 15th European Microscopy Congress (EMC2012); Manchester, UK; September 2012
- Markurt, T., Lymperakis, L., Neugebauer, J., Schulz, T., Remmele, T., Drechsel, P., Stauss, P., Rotunno, E., Grillo, V., Albrecht, M.; *Investigation of self-terminated growth of in-situ deposited SiN<sub>x</sub> nano-mask*; 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-4); St. Petersburg, Russland; July 2012
- Menzel, R., Wünscher, M., Rost, H.J., Riemann, H.; *Growth Conditions for Large Diameter FZ Silicon Single Crystals*; International Conference on Electron Spectroscopy and Structure (ICES-12); Saint-Malo, France; September 2012
- Miller, W., Frank-Rotsch, Ch., Czupalla, M., Rudolph, P.; *Czochralski Growth of Quadratic Silicon Crystals by Means of TMF: Simulations and Experiments*; European Conference on Crystal Growth (ECCG-4); Glasgow, UK; June 2012
- Miller, W., Cantù, G., Popescu, A.; *Use of a phase field method to study grain growth of silicon*; European Conference on Crystal Growth (ECCG-4); Glasgow, UK; June 2012
- Neubert, M., Winkler, J.; *Model assisted feedforward control in Cz growth - Analysis of operating point shift in Cz growth*; European Conference on Crystal Growth (ECCG-4); Glasgow, UK; June 2012
- Richter, M., Michling, M., Haeberle, J., Galazka, Z., Schmeißer, D.; *The electronic structure of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent conductive oxides*; International Conference on Electron Spectroscopy and Structure (ICES-12); Saint-Malo, France; September 2012
- Rost, H.-J., Menzel, R., Luedge, A., Riemann, H.; *Process Stability and Properties of Float-Zone Silicon Crystals Grown with Reduced Frequencies*; European Conference on Crystal Growth (ECCG-4); Glasgow, UK; June 2012
- Rost, H.-J., Riemann, H., Menzel, R.; *Float-Zone silicon for commercial photovoltaic applications - utopian challenge or real alternative?*; 6th Int. Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells (CSSC-6); Aix-les-bains, France; October 2012
- Schmidbauer, M., Schwarzkopf, J., Kopp, V., Kaganer, V.M., Duk, A., Waidick, F., Kwasniewski, A., Remmele, T.; *Layer Disorder in Sodium-Bismuth-Titanate Thin Films grown by Liquid-Delivery Spin MOCVD*; 20th Annual Meeting of the German Crystallographic Society (DGK); Munich, Germany; March 2012
- Schmidbauer, J., Schuette, F., Bansen, R., Teubner, T., Boeck, T.; *Embedding Nanowires by means of Spin Coating*; 76. Jahrestagung der DPG und DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie; Berlin, Germany; March 2012
- Schwarzkopf, J., Schmidbauer, M., Duk, A., Bin Anooz, S., Remmele, T., Kwasniewski, A., Albrecht, M., Fornari, R.; *Strain-modified piezoelectric NaNbO<sub>3</sub> thin films grown by MOCVD*; Workshop on Oxide Electronics XIX; Apeldoorn, Netherlands; October 2012

- Sellmann, J., Schwarzkopf, J. Duk, A., Kwasniewski, A., Schmidbauer, M., Fornari, R.; *Growth of strained piezoelectric NaNbO<sub>3</sub> thin films by pulsed laser deposition*; SuperFOx-2012; Como; Italy; June 2012
- Wagner, G., Gogova, D., Albrecht, M., Schidbauer, M., Irmscher, K., Fornari, R.; *Heteroepitaxy of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films on hexagonal (0001) sapphire*; Workshop on Oxide Electronics XiX; Apeldoorn, Netherlands; October 2012
- Winkler, J., Neubert, M.; *Characterization of system dynamics, proper choice of manipulated variables and controller parameter scheduling in Cz crystal growth*; European Conference on Crystal Growth (ECCG-4); Glasgow, UK; June 2012
- Wünscher, M., Menzel, R., Riemann, H., Lüdge, A.; *Combined 3D and 2.5D Modelling of the Floating Zone Process with Comsol Multiphysics*; 7th Int. Workshop on Modeling in Crystal growth (IWMCG-7); Taipei, Taiwan; October 2012
- Poster and oral contributions at national conferences**
- Bansen, R., Schmidbauer, J., Teubner, T., Heimbürger, R., Boeck, T.; *Growth phenomena of Ge nanowires grown by MBE*; 76. Jahrestagung der DPG und DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie; Berlin; March 2012
- Bansen, R.; *Study Abroad in Hong Kong*; 76. Jahrestagung der DPG und DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie; Berlin; March 2012
- Bertram R. ; *Analyse von Spurenelementen in Kristallen mittels ETV ICP O ES*; 16. Vortragstagung Materialchemie für Energie- und Ressourcennutzung; Darmstadt; September 2012
- Bertram R. ; *Zur Bedeutung der chemischen Analyse in der Kristallzüchtung*; 16. Vortragstagung Materialchemie für Energie- und Ressourcennutzung; Darmstadt; September 2012
- Dropka, N., Frank-Rotsch, Ch., Rudolph, P.; *Comparison of stirring efficiency of different unsteady magnetic fields during unidirectional solidification of large silicon ingots*; 12. Kinetikseminar & 8. Workshop Angewandte Simulation in der Kristallzüchtung; Griebnitzsee bei Berlin; November 2012
- Frank-Rotsch, Ch., Dropka, N., Glacki, A., Juda, U.; *VGF-Einkristallzüchtung von Halbleitermaterialien im Heizer-Magnet-Modul*; Deutsche Kristallzüchtungstagung 2012; Freiberg; March 2012
- Glacki, A., Frank-Rotsch, Ch., Juda, U., Root, O.; *Erste Züchtungsergebnisse von 4"-VGF-GaAs-Kristallen mit kombiniertem Heizer-Magnet-Modul*; Deutsche Kristallzüchtungstagung 2012; Freiberg; March 2012
- Glacki, A., Frank-Rotsch, Ch., Juda, U., Naumann, M., Dropka, N.; *Züchtung und Charakterisierung von 4"-VGF-GaAs im Heizer-Magnet-Modul*; DGKK-Arbeitskreis Herstellung und Charakterisierung von massiven Halbleitern; Freiberg, Germany; October 2012
- Hartmann, C., Wollweber, J., Gugushev, Ch., Dittmar, A., Kwasniewski, A., Tielemann, Ch., Bickermann, M.; *Züchtung und strukturelle Charakterisierung von freistehenden AlN-Volumenkristallen*; Deutsche Kristallzüchtungstagung 2012; Freiberg, Germany; March 2012

- Heiden, U., Sölle, J., Weidemann, S., Heimbürger, R., Teubner, T., Boeck, T., Fornari, R., Fischer, S.F.; *p- and n-type Silicon Nanowires from Metal-Assisted Chemical Etching*; 76. Jahrestagung der DPG und DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie; Berlin; March 2012
- Kachel, K.; *GaN growth by pseudo-HVPE method*; Junge Deutsche Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung (DGKK); Freiburg; June 2012
- Kießling, Frank M. ; Projektstand und HR-GM Blöcke; 2. Hj. Treffen SolarWinS; Arnstadt; 2012-01-19
- Miller, W., Popescu, A., Cantù, G.; *Phasenfeld Simulationen zur Erstarrung von multi-kristallinem Silicium*; 12. Kinetikseminar & 8. Workshop Angewandte Simulation in der Kristallzüchtung; Griebnitzsee bei Berlin; November 2011
- Miller, W., Guhl, H., Petrov, P., Reuter, K., Fornari, R.; *Simulationsansätze zum Verständnis des epitaktischen Schichtwachstums bei komplexen Systemen*; Kooperationsforum „Simulationsverfahren für die / in der Oberflächentechnik“; Berlin; May 2012
- Miller, W. , Cantù, G., Popescu, A.; *Study of grain growth by phase field methods*; Deutsche Kristallzüchtungstagung 2012; Freiberg; March 2012
- Naumann, M.; *Optische Charakterisierung von Kristallen bei hohen Temperaturen: Transmissionsspektroskopie und Imaging*; DGKK-Arbeitskreis Herstellung und Charakterisierung von massiven Halbleitern; Freiberg; October 2012
- Petrov, P., Miller, W.; *KMC simulation of strain effects in heteroepitaxial growth*; Deutsche Kristallzüchtungstagung 2012; Freiberg; March 2012
- Petrov, P., Miller, W.; *Fast kinetic Monte Carlo simulation of heteroepitaxial growth*; 12. Kinetikseminar & 8. Workshop Angewandte Simulation in der Kristallzüchtung; Griebnitzsee bei Berlin; November 2012
- Riemann, H., Luedge, A., Rost, H.J.; *Evaluation of crystallization interface and grain structure in single- and multicrystalline bulk silicon by Lateral Photovoltage Scanning (LPS) and Scanning Photoluminescence (SPL) techniques*; Deutsche Kristallzüchtungstagung 2012; Freiberg; March 2012
- Scherer, V., Braun, D., Janowitz, C., Krapf, A., Dwelk, H., Galazka, Z., Manzke, R.; *Band gap states of n-type In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by low energy ARPES and STS*; Fourth Joint BER II and BESSY II Users Meeting; Berlin; December 2012
- Schmidbauer, J., Schütte, F., Bansen, R., Teubner, T., Boeck, T.; *Germanium Nanowire Growth & Embedding*; 1. Workshop Leibniz Nano; Berlin; January 2012
- Sellmann, J., Schwarzkopf, J., Duk, A., Kwasniewski, A., Schmidbauer, M., Fornari, R.; *Growth of strained, ferroelectric NaNbO<sub>3</sub> thin films by pulsed laser deposition*; 76. Jahrestagung der DPG und DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie; Berlin; March 2012
- Wagner, G., Gogova, D., Baldini, M.; *Hetero- und Homoepitaxie von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels MO-CVD*; Sitzung des wiss. Beirates am IKZ; Berlin; September 2012
- Wollweber, J., Hartmann, C., Dittmar, A., Neugut, T., Langhans, F., Kollowa, S., Kwasniewski, A., Bickermann, M.; *Homoepitaktisches Wachstum von AlN-Einkristallen*; DGKK-Arbeitskreis Herstellung und Charakterisierung von massiven Halbleitern; Freiberg; October 2012
- Wünscher, M., Hallmann-Seiffert, H., Lüdge, A., Riemann, H.; *Floating Zone Kristallzüchtung von Germanium*; Deutsche Kristallzüchtungstagung 2012; Freiberg; March 2012
- Wünscher, M.; *Combined 3D and 2.5D Modelling of the Floating Zone Process with Comsol Multiphysics*; 12. Kinetikseminar & 8. Workshop Angewandte Simulation in der Kristallzüchtung; Griebnitzsee bei Berlin; November 2012
- Wünscher, M., Lüdge, A., Riemann, H.; *Wachstumswinkel und Schmelzenoberfläche während der Kristallzüchtung von Silizium und Germanium nach dem Floating Zone Verfahren*; Deutsche Kristallzüchtungstagung 2012; Freiberg; March 2012

## 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®

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

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

**Verfahren zum Erstarren einer Nichtmetall-Schmelze**

DE 10 2008 059 521.7

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**

08 161 254.1 (DE, PL, FR, GB, SE)

U. Bülesfeld, N. Dropka, W. Miller, U. Rehse, P. Rudolph, U. Sahr

**Verfahren zum Erstarren einer Nichtmetall-Schmelze**

**Method for the solidification of a non-metal melt**

09749132.8 (DE, ES, IT, NO, FR, GB)

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

**Vorrichtung zur Herstellung von Siliziumblöcken**

DE 10 2009 045 680.5

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

P. Lange, M. Ziem, N. Dropka, Ch. Frank-Rotsch

**Verfahren und Vorrichtung zur gerichteten Kristallisation von Kristallen aus elektrisch leitenden Schmelzen**

DE 10 2012 204 313.6

## Pending

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

**Method for the solidification of a non-metal melt**

WO002012060802A3 (EP, CN, US, TW)

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

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

10801372.3 (EP), 13/511,751 (US), 2012-540285 (JP)

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

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

DE 10 2010 041 061.6

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

Z. Galazka, R. Uecker, R. Fornari

**Method and apparatus for growing indium oxide (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) single crystals and indium oxide (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) single crystal**

PCT/EP2012/057447

M. Wünscher, N. Werner

**Modellprädikative Regelung des Zonenschmelzverfahrens**

DE 10 2012 108 009.7

M. Wünscher, H. Riemann

**Vorrichtung für das tiegelfreie Zonenziehen von Kristallstäben**

DE 10 2012 022 958.8

## Registered Trademark

KRISTMAG®

# Teaching and Education

## Academic lectures

### Prof. Dr. Roberto Fornari

Grundlagen und Methoden der modernen Kristallzucht; Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Physik, SS 2012

Crystal growth from the melt; International Summer School on Crystal Growth and Photovoltaic Materials, Brasov, RO, September 2012

### Prof. Dr.-Ing. Matthias Bickermann

Kristallzucht I: Methoden und Anwendungen; Technische Universität Berlin, Institut für Chemie, SS 2012

Kristallzucht II: Methoden und Anwendungen; Technische Universität Berlin, Institut für Chemie, WS 2012/13

### PD Dr. habil. Detlef Klimm

Phasendiagramme; Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie, WS 2012/13

### PD Dr. habil. Martin Schmidbauer

Röntgenstreuung: Grundlagen und Anwendungen in der Materialwissenschaft; Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Physik, SS 2012, WS 2012/13

## 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

### Carsten Hartmann

Untersuchungen zu Tiegelmaterialeien und Quellpulverpräparation bei der AlN-Gasphasenzüchtung

### Krzysztof Kachel

GaN-Kristallzucht aus der Gasphase ohne chemischen Ga-Transport

### Maryam Khazaee

Structure and properties of III-Nitride heterostructures on silicon studied by quantitative scanning transmission electron microscopy

### Sandro Kollowa

Dotierung und Kompensation bei der Sublimationszucht von AlN-Volumenkristallen

### Frank Langhans

Untersuchung zur Wachstumskinetik und Oberflächenmorphologie bei der Sublimationszucht von AlN-Volumenkristallen

### Toni Markurt

Elektronenmikroskopische Charakterisierung von InGaN-basierten Quantenstrukturen

### Stefan Mohn

Elektronenmikroskopische Charakterisierung von heteropolaren Nitrid-Nitrid- und Nitrid-Oxidgrenzflächen

### Tom Neugut

Entwicklung eines Verfahrens für die Epitaxie-taugliche Oberflächenpräparation

### Jan Philippen

Züchtung und Charakterisierung von Ce-dotierten  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$ -Einkristallen und verwandten hochschmelzenden Oxiden

### Robert Schewski

Wachstum und Relaxation von Gruppe III Sesquioxiden

### 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) Kristallzucht von Silicium

### Radoslaw Zwierz

Plasma-supported vapour phase growth of single-crystalline galliumnitride (GaN)

### Doctoral theses (completed)

**Christo Gugushev**

In situ Untersuchungen von Kristallwachstums- und Reinigungsprozessen im Al-N-O-C-H

**Robert Menzel**

Theoretical and experimental investigation of an advanced concept for the floating zone growth of silicon ingots with reduced HF voltage

### Diploma, Master and Bachelor theses (completed)

**Robert Schewski (Dipl.)**

Herstellung und Charakterisierung kristalliner Halbleiternanostrukturen

**Christopher Tielemann (B. Sc.)**

Einfluss von Sauerstoff-Gettermaterialien auf die AlN-Sublimationszüchtung

**Franziska Schütte (B. Sc.)**

Wachstums- und Relaxationsprozesse von AlN/SiC

**Florian Waidick (Dipl.)**

MOCVD Abscheidung und Charakterisierung von Alkali-Niobat-Schichten

# 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
- Vorstand des Forschungsverbunds Berlin e.V

### Dr. Christiane Frank-Rotsch

- DGKK-Vorstand, secretary
- European Network of Crystal Growth (ENCG), member of the council
- International Organization for Crystal Growth (IOCG), member of the council

### 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
- European Network of Crystal Growth (ENCG), member of the executive committee

## Editorial committees

### Prof. Roberto Fornari

- Journal of Crystal Growth, Elsevier Science, associate editor
- Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (Romania), associate editor
- Crystal Research and Technology, Wiley Interscience, editorial board member

### Dr. Wolfram Miller

- DGKK-Mitteilungsblatt, editor

### Dr. Uwe Rehse

- DGKK-Mitteilungsblatt, editor

### apl. Prof. Dietmar Siche

- Crystal Research and Technology, advisory board member

## Conference committees

### **Prof. Matthias Bickermann**

- Romanian Conference on Advanced Materials (ROCAM), Brasov, Romania, August 2012
- International Workshop on Nitride Semiconductors IWN 2012, Sapporo, Japan, October 2012, program committee

### **Prof. Roberto Fornari**

- European Conference on Crystal Growth ECCG-4, Glasgow, UK, June 2012, international advisory board
- Romanian Conference on Advanced Materials ROCAM, Brasov, Romania, August 2012, international advisory committee
- International Summer School on Crystal Growth and Photovoltaic Materials, Brasov, Romania, August 2012, international programme committee

### **PD Dr. habil. Detlef Klimm**

- Romanian Conference on Advanced Materials ROCAM, Brasov, Romania, August 2012, co-chairman, international advisory committee

### **Dr. Wolfram Miller**

- DGKK Jahrestagung, Freiburg, Germany, March 2012, programme committee
- European Conference on Crystal Growth ECCG-4, Glasgow, UK, June 2012, international advisory board
- Romanian Conference on Advanced materials ROCAM, Brasov, Romania, August 2012, international advisory committee
- International Summer School on Crystal Growth and Photovoltaic Materials, Brasov, Romania, August 2012, international programme committee
- Workshop on Modeling in Crystal Growth IWMCG-7, Taipei, Taiwan, October 2012, international advisory committee

## Guest Scientists at IKZ

**Maria Fernanda Acosta Garcia**

01.02. - 31.03.2012  
 Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Zaragoza,  
 Spain

**Dr. Michele Baldini**

01.09. 2012 – 28.02.2013  
 IMEM-CNR, Parma, Italy

**Dr. Sonia L. Baldochi**

31.07. – 12.08.2012  
 Centro de Lasers e Aplicacoes des IPEN, Sao Paulo, Brazil

**Mattia Capriotti**

15.11. 2011 – 31.03.2012  
 University Parma, Italy

**Gerson de Godoy Nakamura**

01.04.2011 – 10.02.2012  
 Centro de Lasers e Aplicacoes des IPEN, Sao Paulo, Brazil

**Jair Ricardo de Moraes**

01.03. – 31.10.2012  
 Centro de Lasers e Aplicacoes des IPEN, Sao Paulo, Brazil

**Prof. Dr. Karen Gambaryan**

13.08. – 25.08.2012  
 Yerevan State University, Armenia

**Dr. Vincenzo Grillo**

05.03. – 07.03.2012  
 CNR-NANO S3, Department of Physics, University of  
 Modena & Reggio Emilia, Modena, Italy

**Prof. Dr. Anatoli Gusev**

21.05. – 25.05.2012  
 Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the  
 Russian Academy of Science, Russia

**Dr. Vera Mazzocchi**

31.07. – 12.08.2012  
 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Sao  
 Paulo, Brazil

**Ignat Moskalenko**

06.08. – 28.09.2012  
 Moscow Engineering Physics Institute, Vladivostok, Russia

**Dr. Carlos Parente**

31.07. – 12.08.2012  
 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Sao  
 Paulo, Brazil

**Alexandra Popescu**

14.05. – 08.06.2012  
 West University of Timisoara, Romania

**Enzo Rotunno**

05.03. – 07.03.2012  
 01.10. – 31.10.2012  
 Istituto dei Materiali per l' Elettronica ed il Magnetismo  
 (IMEM-CNR), Parma, Italy

**Ricardo Pinedo Sánchez**

16.04. – 22.07.2012  
 University of The Basque Country, Spain

**Marta Sawicka**

01.08. – 30.09.2012  
 TopGaN Ltd., Warsaw, Poland

**Prof. Dr. Petr G. Sennikov**

16.12.2011 – 16.01.2012  
 27.03. – 03.04.2012  
 16.07. – 28.08.2012  
 Institute of Applied Physics of the Russian Academy of  
 Science. Russia

**Dr. Czeslaw Skierbiszewski**

01.01. – 29.02.2012  
 Institute for High Pressure Physics, Academy of Sciences,  
 Warsaw, Poland

**Dr. Alexander Vodopyanov**

05.01. – 28.01.2012  
 Institute of Applied Physics of the Russian Academy of Sci-  
 ence. Russia

**Prof. Dr. Jianxiu Zhang**

01.03.2012 – 31.12.2012  
 Chinese Academy of Sciences, Technical Institute of Phys-  
 ics and Chemistry Beijing, VR China  
 Alexander von Humboldt Foundation

## Colloquia at IKZ

### **Prof. Czeslaw Skierbiszewski**

Institute of High Pressure Physics of the Polish Academy of Sciences, Warschau, Poland

"Growth of III-nitrides on polar and non-polar GaN substrates by Plasma Assisted MBE", January 2012

### **Prof. Dr. Mikael Syväjärvi**

IFM / Semiconductor Materials Group University of Linköping, Sweden

"Fluorescent SiC for LED and Solar Cell Applications", January 2012

### **Dr. Philip Hens**

IFM / Semiconductor Materials Group University of Linköping, Sweden

"Freestanding (001) 3C-SiC by Sublimation Epitaxy", January 2012

### **Dr. Wei Guo**

Universität Bayreuth

"Multi-scale modeling to understand the faceting and the orientation-dependent growth of AlN bulk crystals by physical vapor transport", January 2012

### **Dr. Ulrike Wunderwald**

Fraunhofer Technologiezentrum Halbleitermaterialien (THM), Freiberg

„Das Fraunhofer THM – ein neuer leistungsstarker Forschungspartner im Bereich Kristallzüchtung und Wafering“, January 2012

### **Prof. Jiyang Wang**

State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan, China

"Progress in growth of Photoelectronic Functional Crystals in China", February 2012

### **Dr. Eugen Speiser**

Forschungsbereich Material- und Grenzflächenanalytik, Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften ISAS

"Optical spectroscopy of surface excitations: a promising approach to study nanostructured surfaces", February 2012

### **Prof. Dr. Allen C. Caldwell**

Max-Planck-Institut für Physik, München

"Uncovering the Nature of Neutrinos via Double Beta Decay: the important role of solid-state detectors", March 2012

### **Dr. Andrei Kholkin**

Center for Research in Ceramic and Composite Materials (CICECO) & Department of Ceramics and Glass Engineering, University of Aveiro, Portugal

"Nanoscale properties of ferroelectrics: a Piezoresponse Force Microscopy approach", April 2012

### **Dr. Ulrich Steegmüller**

Advanced Concepts and Engineering Osram Opto Semiconductors GmbH, Regensburg

"Future trends in LED research and applications at Osram Opto Semiconductors", April 2012

### **Prof. Dietmar Siche**

IKZ

"Erforschung einer Plasmaquelle zum Einsatz in einer plasma-gestützten Züchtung perfekter GaN-Kristalle (Schlussbericht zum ProFIT-geförderten Projekt PlasmaGaN)", April 2012

### **Dr. Peter Stauss**

Osram Opto Semiconductors GmbH, Regensburg

"ThinGaN® HB-DEDs with buried n-contact grown on Si (111)", April 2012

### **Prof. Josep Fontcuberta**

Institut de Ciència de Materials de Barcelona, Universitat Autònoma de Barcelona, Catalunya, Espanya

"Strain effects, phase separation and orbital filling in manganese thin films", May 2012

### **Alexandra Popescu**

Faculty of Physics, West University of Timisoara, Romania

"Some numerical investigations on the directional solidification process of multicrystalline silicon", June 2012

### **Dr. Lutz Geelhaar**

Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik (PDI), Abteilungsleiter Epitaxie, Berlin

"Nucleation and growth mechanisms of III-As and III-N nanowires", June 2012

### **Dipl.-Chem. Andre Renelt**

TU Berlin, Institut für Chemie

„Kristallzüchtung und Forschung im AK Lerch am Institut für Chemie der TU Berlin“, June 2012

### **Dr. Oleg Weinstein**

Technion - Israel Institute of Technology

"Efficient numerical analysis of oxide single crystal growth via the Czochralski technique: The challenge of modeling capillarity in an anisotropic system", July 2012

**Dipl.-Phys. Jan Sellmann**

IKZ

"Growth of strained piezoelectric  $\text{NaNbO}_3$  thin films by pulsed laser deposition", July 2012

**Prof. Mitch M.C. Chou**

Department of Materials & Optoelectronic Science, National Sun Yat-Sen University, Kaohsiung, Taiwan

"Growth and characterization of non-polar nitride and ZnO compound semiconductors", July 2012

**Prof. Dr. Karen Gambaryan**

Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Yerevan State University, Armenia

"Growth and Investigation of Structural, Opto- and Magneto-Electronic Properties of InAsSbP-based Nanostructures and QD-Photodetectors for Mid-Infrared Applications", August 2012

**MSc Krzysztof Kachel**

IKZ

"Cyano based GaN growth", October 2012

**Prof. Alexander Ezhevskii**

Lobachevsky State University, Nizhnii Novgorod, Russian Federation

"Monoisotopic silicon  $^{28}\text{Si}$  in spin resonance spectroscopy of electrons localized on donors and conduction electrons", November 2012

**Dr. Tobias Schulz**

IKZ

"Alloy fluctuations in III-Nitrides revisited by aberration corrected transmission electron microscopy", November 2012

**Dipl.-Phys. Alexander Glacki**

IKZ

"Growth and Characterization of  $4''$ -VGF-GaAs single crystals in a Heater-Magnet-Module", December 2012

# Cooperations

## International universities

Cornell University (US)  
 Dublin City University (IE)  
 Ecole Polytechnique Federale de Lausanne (CH)  
 Lund University (SE)  
 McMaster University (CA)  
 North Carolina State University (US)  
 Simon Fraser University (CA)  
 TU Wien (AT)  
 Universidad del País Vasco, Vitoria-Gasteiz (ES)  
 Universite de Montpellier II (FR)  
 Universite Paris Sud (FR)  
 University of Arkansas (US)  
 University of California Santa Barbara (US)  
 West University of Timisoara (RO)  
 Yerevan State University (AM)

## National universities

Brandenburgische Technische Universität Cottbus  
 Ernst-August-Universität Göttingen  
 Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
 Hochschule Karlsruhe  
 Hochschule Lausitz (Senftenberg)  
 Humboldt Universität zu Berlin  
 Justus-Liebig-Universität Gießen  
 Leibniz-Universität Hannover  
 Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg  
 Ruhr-Universität Bochum  
 Technische Universität Bergakademie Freiberg  
 Technische Universität Berlin  
 Technische Universität Chemnitz  
 Technische Universität Clausthal-Zellerfeld  
 Technische Universität Dresden  
 Universität Bayreuth  
 Universität Bremen  
 Universität Freiburg, Freiburger Materialforschungszentrum  
 Universität Hamburg  
 Universität zu Köln  
 Universität Leipzig  
 Universität Ulm

## International research institutions

Center of Fundamental and Advanced Technical Researches Center of the Romanian Academy (RO)  
 Centre National de la Recherche Scientifique CNRS, Centre de Recherche sur l' Hétéro-Epitaxie et ses Applications, Valbonne (FR)  
 Centro de Lasers e Aplicacoes des IPEN, Sao Paulo (BR)

CNR-Nano, Modena (IT)  
 Commissariat à l'énergie atomique et aux energies alternatives CEA, Grenoble (FR)  
 Ecole Centrale Paris (FR)  
 Institut de Ciencia de Materials de Barcelona ICMAB (ES)  
 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)  
 Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid CSIC , Madrid (ES)  
 Ioffe Physico Technical Institute, Russian Academy of Sciences (RU)

## National research institutions

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung BAM, Berlin  
 Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt DLR, Berlin  
 Ferdinand-Braun-Institut für Höchstfrequenztechnik FBH, Berlin  
 Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik CSP, Halle  
 Fraunhofer-Institut für Integrierte Systeme und Bauelementetechnologie IISB, Erlangen  
 Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg  
 Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin  
 Geoforschungszentrum Potsdam, Potsdam  
 Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf HZD, Dresden  
 Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie, Berlin  
 IAP Institut für Angewandte Photonik e.V., Berlin  
 IHP/BTU Joint Lab, Cottbus  
 Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften ISAS, Berlin/Dortmund  
 Leibniz-Institut für innovative Mikroelektronik IHP, Frankfurt (Oder)  
 Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. INP, Greifswald  
 Max-Born-Institut, Berlin  
 Max-Planck-Institut für Physik, München  
 Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik PDI, Berlin  
 Physikalisch-Technische Bundesanstalt PTB, Braunschweig

## International industry

Elkem A/S (NO)  
 Kistler Instrumente AG, Winterthur (CH)

REC Solar Grade Silicon Inc. (US)  
TOPGaN (PL)  
Topsil A/S (DK)

### National industry

Auteam Industrieelektronik GmbH  
AZZURRO Semiconductors  
CrysTec GmbH  
Dr. Eberl MBE-Komponenten GmbH  
FCT Ingenieurkeramik GmbH  
Forschungsinstitut für mineralische und metallische Werkstoffe-Edelsteine/Edelmetalle-GmbH (FEE)  
Freiberger Compound Materials GmbH  
Haldenwanger Technische Keramik GmbH & Co. KG  
Institute for Scientific Instruments IfG GmbH, Berlin  
OSRAM Opto Semiconductors GmbH  
PV Crystalox Solar Silicon PLC  
Roth & Rau AG  
SCHOTT JENAer GLAS GmbH  
Schott Solar Wafer GmbH  
Siltronic AG  
SolarWorld Innovations GmbH  
Steremat Elektrowärme GmbH  
Struers GmbH  
Wacker Chemie AG

## External Funding

### Joint Initiative for Research and Innovation

**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

**Homo- and heteroepitaxy of transparent semiconducting oxide layers of the  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  ternary system on beta- $\text{Ga}_2\text{O}_3$  and  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Substrates;** 2012-2015

### International programs

**Engineered Self-organized Multicomponent structures with novel controllable Electromagnetic functionalities (ENSEMBLE);** 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)

**Phase diagram studies and crystal growth in rare earth fluoride systems (PROBAL);** DAAD; 2011-2012

**Surface engineered InGaN heterostructures on N-polar and nonpolar Substrates for green light emitters (SINO-PLE);** 2009-2013; Industry-Academia Partnerships and Pathways (EU RP7)

### Programs of Federal Ministry of Education and Research (BMBF) and Federal Ministry of Economics and Technology (BMWt)

**Elektronenmikroskopische Charakterisierung und Modellierung von Versetzungsprozessen von InGaN-Lichtquellen auf Silizium-Substraten;** 2009-2012

**FloatZone-Technologie für Hocheffizienz-Zellen aus einkristallinem Silizium (FZSil);** Exzellenzcluster Solarvalley Mitteldeutschland; 2009-2013

**Wachstumskern WideBase: Sublimationszüchtung von AlN-Einkristallen;** 2010-2013

**Investigations 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

**SolarWinS: Einfluss nichtdotierender Verunreinigungen auf die elektrische Aktivität von Kristalldefekten;** 2011-2014

**Entwicklung, Umsetzung und Professionalisierung eines Verwertungskonzepts am Leibniz-Institut für Kristallzüchtung;** 2011-2014

**Alternative Wärmequellen zur Herstellung von Kapillaroptiken für röntgenanalytische Verfahren mit Ortsauflösung im Nanometerbereich (AlWaQ);** AiF (Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand ZIM); 2012-2013

**Entwicklung hochtemperaturstabiler Tiegelkomponenten für die einkristalline Züchtung nitridischer Halbleiter (N-Keramik);** BMWi (Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand ZIM); 2012-2014

## DFG

**Züchtung und Untersuchung von Volumenkristallen und Epitaxieschichten von beta-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> 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

**Science of polar homo- and heterointerfaces;** 2012-2015

## Funding by partners from industry and other institutions

**Growth and characterization of new oxide single crystals;** CrysTec GmbH, Berlin, DE; 2005-2013

**Growth and characterization of new oxide crystals for piezoelectric sensors;** Kistler Instrumente AG, Winterthur, CH; 2005-2014;

**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

**Polysilicon Analysis;** REC Silicon Inc. (US), 2010-2013

**Einfluss des Heizer-Magnet-Moduls auf die Klebestellen bei der VGF-Züchtung;** Freiburger Compound Materials GmbH, Freiberg, DE; 2011-2012

**Asymmetrisch geschnittene Siliziumkristalle für Blazegitter;** Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, DE; 2011-2014

**KILOGRAMM-2;** Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, DE; 2011-2015

**Entwicklung einer 200mm GaN auf Silizium-Wafer-Technologie für die Herstellung von Leuchtdioden und Leistungselektronikbauelementen;** Azzurro Semiconductors AG, DE; 2012-2014

**Growth and characterization of silicon crystals;** Elkem Solar A/S, NO; 2012-2013

**Züchtungsexperimente zur Validierung der GFZ-Modellierung;** Siltronic AG, Burghausen, DE; 2012-2014



Leibniz-Institut für Kristallzuchtung  
Max-Born-Str. 2  
12489 Berlin  
Germany

Phone +49 (0)30 6392 3001  
Fax +49 (0)30 6392 3003  
Email [cryst@ikz-berlin.de](mailto:cryst@ikz-berlin.de)

[www.ikz-berlin.de](http://www.ikz-berlin.de)

