

# Das Vertical Gradient Freeze-Verfahren ohne Tiegelkontakt

von der Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg  
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

Dr.-Ing.

vorgelegt

von Dipl.-Ing. Denise Langheinrich

geboren am 23.01.1982 in Leipzig

Gutachter: Prof. Dr. Michael Stelter, Freiberg  
Prof. Dr. Arne Cröll, Freiberg

Tag der Verleihung: 13.01.2012

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Stand der Technik . . . . .	1
1.2	Zielstellung und Aufgabenformulierung . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Spannungen und Versetzungen bei der VGF-Kristallzuchtung . . . . .	7
2.2	Grenzflächenspannung und Kontaktwinkel . . . . .	14
2.3	Das wandabgelöste VGF-Verfahren . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Versuchsanlagen und numerische Simulation</b>	<b>28</b>
3.1	Die Zuchtungsanlagen und das Ampullenverfahren . . . . .	28
3.2	Die Sessile-Drop-Anlage . . . . .	31
3.3	Eigenschaften und Präparation der verwendeten Materialien . . . . .	35
3.4	Das numerische Simulationsprogramm . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Untersuchung des Kontaktwinkels</b>	<b>41</b>
4.1	Tiegelrauhigkeit und thermodynamische Betrachtungen . . . . .	41
4.2	Sessile-Drop-Messungen . . . . .	44
4.3	Ergebnisse und Auswertung . . . . .	46
<b>5</b>	<b>VGF-Kristallzuchtung ohne Wandkontakt</b>	<b>51</b>
5.1	Prozessentwicklung . . . . .	51
5.2	Präparation und Charakterisierung der gezüchteten Einkristalle . . . . .	58

5.3	Übersicht zu den Züchtungsexperimenten . . . . .	60
5.4	Oberflächen der gezüchteten Ge-Einkristalle . . . . .	62
5.5	Durchbiegung der Phasengrenze . . . . .	68
5.6	Spannungsfelder und Versetzungsdichte . . . . .	70
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>77</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>80</b>
	<b>Anhänge A - C</b>	<b>86</b>
	<b>A Materialdaten</b>	<b>87</b>
	<b>B Abmessungen der Tiegel und Ampullen</b>	<b>89</b>
	<b>C Temperaturen für die passive dVGF-Züchtung (3 Zoll)</b>	<b>91</b>
	<b>Formelzeichen und Abkürzungen</b>	<b>92</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>93</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Stand der Technik

Halbleitermaterialien sind seit der Entdeckung der beiden wichtigsten halbleitenden Elemente Silizium (1823 durch J. J. Berzelius) und Germanium (1886 durch C. Winkler) sowie der Erfindung des Transistors durch Bardeen, Brattain und Shockley im Jahre 1948 als Werkstoffgruppe in der Industrie kaum wegzudenken [BB48, Sho49]. Sie finden aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften vor allem Anwendung im Bereich der Mikroelektronik, Sensorik sowie der Fotovoltaik. Auf diesen Gebieten werden hauptsächlich einkristalline und defektarme Materialien benötigt, deren elektrische Eigenschaften durch das gezielte Einbringen von Dotierstoffen exakt eingestellt werden. Um diese Anforderungen zu erfüllen, etablierte sich in der Halbleiterindustrie bei der Herstellung von Bulkmaterialien die gerichtete Kristallisation aus der Schmelze. Vor allem die Verfahren nach Czochralski und Bridgman sowie das Zonenschmelzverfahren spielen dabei eine wichtige Rolle und werden ständig weiterentwickelt [BW88, Sch03].

Ein spezielles Verfahren zur gerichteten Erstarrung besonders versetzungsarmer Halbleiter-einkristalle ist das Vertical Gradient Freeze (VGF-) Verfahren [BW88]. Es basiert auf dem Vertical Bridgman (VB-) Verfahren, bei dem der Kristall in einem zylindrischen Tiegel aus der Schmelze wächst. Wie beim klassischen VB-Verfahren können an der Phasengrenze relativ geringe, annähernd lineare thermische Gradienten realisiert werden. Dies

führt zur Verminderung der Versetzungsgeneration und -bewegung aufgrund thermischer Spannungen im Kristall. Der Hauptunterschied zum VB-Verfahren besteht darin, dass die Schmelze einem äußeren in Zeit und Ort veränderlichen Temperaturfeld unterliegt und somit die mechanische Bewegung von Tiegel bzw. Ofen vermieden wird [Mon94]. Erstmals ausführlich beschrieben wurde dieses Verfahren 1986 für die Züchtung von III-V-Halbleitern mit industrierelevanten Durchmessern von Gault et al. [GMC86]. Heute wird es hauptsächlich bei der Herstellung von einkristallinen Verbindungshalbleitern wie GaAs, InP und GaP mit einem Durchmesser von bis zu 150 mm angewendet [Mul04, JBB<sup>+</sup>05]. Nachteil des VGF-Verfahrens ist der Kontakt zwischen Tiegel und Schmelze bzw. Kristall. Dadurch kommt es aufgrund inhomogener thermischer und mechanischer Eigenschaften der am System beteiligten Komponenten zu thermischen und thermo-mechanischen Spannungen vor allem am Rand des Kristalls. Dies kann zur Entstehung bzw. Multiplikation von Versetzungen sowie zur Zwillingsbildung und zu polykristallem Wachstum führen. Des Weiteren ist eine Kontamination des Halbleiters mit Verunreinigungen aus dem Tiegelmaterial nicht auszuschließen. Aus diesen Nachteilen resultiert ein verstärktes Interesse an der Entwicklung eines VGF-Verfahrens mit vermindertem Tiegelkontakt.

Wandabgelöstes oder auch detached Wachstum wurde erstmals vor über 35 Jahren bei der Bridgman-Züchtung von Halbleitern unter Mikrogravitation ( $\mu g$ ) beobachtet [YV75]. Dabei kommt es zur Ausbildung eines Meniskus zwischen Tiegel und Schmelze. Bleibt dieser Meniskus während der gesamten Züchtung stabil, so wächst der Kristall ohne Tiegelkontakt, wobei der Abstand bzw. das Gap zwischen Tiegel und Kristall typischerweise im  $\mu m$ -Bereich liegt. Eine exzellente Übersicht der bis dato zum Thema der wandabgelösten Züchtung unter  $\mu g$  publizierten Arbeiten ist in [RW98] zu finden. Weitere Ergebnisse auf diesem Gebiet werden in [DSM<sup>+</sup>98], [SAR99], [NNGH00], [VNGH02] und [FDB<sup>+</sup>04] beschrieben. Bei den ohne Wandkontakt erstarrten Kristallbereichen wurde eine deutliche Verringerung von strukturellen Defekten vor allem im Kristallrandbereich festgestellt [SBC<sup>+</sup>00, DSB02, SCV<sup>+</sup>02, VSR<sup>+</sup>06]. Dold et al. zeigten, dass sich in einem mit Ga-dotierten Ge-Einkristall die so genannte etch pit density (EPD), ein Maß für die Versetzungsdichte, im detached-Bereich im Vergleich zum attached-Bereich um ei-

ne Größenordnung verringerte [DSB02]. In [SCV<sup>+</sup>02] wurde sogar eine Verringerung von  $2 - 4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$  in einem konventionell gezüchteten Ge-Einkristall auf  $2 - 5 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-2}$  in einem detached gewachsenen Kristall demonstriert.

Das wissenschaftliche Interesse an der Erklärung dieses Phänomens ist in den letzten Jahren stark angestiegen. In einer Reihe experimenteller und theoretischer Arbeiten wird der Einfluss verschiedener Parameter ermittelt. Einen wesentlichen Einfluss auf die Wandablösung, die Meniskusform sowie die Gapbreite haben Wachstums- und Kontaktwinkel, wobei letzterer wesentlich von der Wechselwirkung zwischen Schmelze und Tiegel [HDD<sup>+</sup>93, CLK<sup>+</sup>03], der chemischen Zusammensetzung der umgebenden Gasatmosphäre [CSS<sup>+</sup>02, SPV<sup>+</sup>08] sowie der Oberflächenbeschaffenheit des Tiegels abhängt [KCS<sup>+</sup>01]. Es stellte sich heraus, dass unvollständige Benetzung des Tiegels durch die Schmelze primäre Voraussetzung für das Entstehen des Meniskus und somit für detached Wachstum ist [DBDA97, DDP<sup>+</sup>00, Sal02].

In [DBDA97] wurde eine ausführliche Theorie zum Zusammenhang zwischen den Druckverhältnissen im Züchtungsraum und der Stabilität des Meniskus bzw. Gaps unter  $\mu\text{g}$  aufgestellt. Denselben Ansatz verfolgten Duffar et al. sowie Palosz et al. theoretisch und experimentell für die wandabgelöste Kristallzüchtung unter terrestrischen Bedingungen [DDP<sup>+</sup>00, PVC<sup>+</sup>05]. Weitere Resultate dazu wurden in [DSB02] für die Züchtung von Germanium publiziert. Bizet et al. und Sylla et al. stellten in diesem Zusammenhang numerische Berechnungen für die detached Züchtung unter  $\mu\text{g}$  an [BD04, SD07], die später von L. Braescu und L. Balint aufgegriffen und für die Bedingungen unter 1g weiterentwickelt wurden [Bra08, BBS<sup>+</sup>08, Bra09].

Beim VB- bzw. VGF-Verfahren unter terrestrischen Bedingungen wird ein stabiles, wandabgelöstes Wachstum vor allem durch den hydrostatischen Druck der Schmelze verhindert. Dieser Effekt kann durch die Erzeugung einer zusätzlichen Druckdifferenz zwischen den Gasräumen unter dem Meniskus und oberhalb der Schmelze kompensiert werden. Dazu kann eine externe, steuerbare Gasquelle benutzt werden, welche direkt an die Züchtungsampulle angeschlossen ist. Zwar wurde mit diesem Verfahren die wandabgelöste Bridgman-Züchtung von einkristallinen Halbleitermaterialien unter 1g-Bedingungen demonstriert, al-

lerdings ergab sich aufgrund des experimentellen Aufbaus ein erheblicher mess- und steuerungstechnischer Aufwand. Außerdem konnte die Kontamination der Schmelze durch Verunreinigungen aus dem Gas nicht ausgeschlossen werden [DDP<sup>+</sup>00]. Eine andere Variante basiert auf der Druckvariation durch die thermische Beeinflussung eines Inertgasreservoirs innerhalb der geschlossenen Züchtungsanordnung [DDG01, VSK<sup>+</sup>02, DSB02, SCV<sup>+</sup>02]. In [PJSC05] wurde diese Methode erstmals für die wandabgelöste VGF-Züchtung von Germanium mit industrierelevantem Durchmesser gezeigt. Basierend auf diesen Untersuchungen, die in [PJSC05] gezeigt wurden, führten Stelian et al. jüngst weitere Simulationen auf dem Gebiet durch [SYD09, SVD09]. Dabei standen hauptsächlich die thermischen Bedingungen entlang der Tiegelwand im Vordergrund, welche sich günstig auf stabile Wandablösung während des gesamten Züchtungsprozesses auswirken.

Eine weitere Methode zur Erzeugung und Aufrechterhaltung einer Druckdifferenz beim detached VGF-Verfahren ist die Verwendung einer separaten Dampfdruckquelle mit der Möglichkeit der direkten Druckkontrolle über den Partialdruck des Quellenmaterials. Ein Ansatz zu dieser Technologie wurde in [CDGD04] und [FDC<sup>+</sup>04] für die Züchtung von Cadmiumtellurid mit Cd-Quelle erprobt. Allerdings wurde dabei die Dampfdruckquelle in erster Linie zur Stabilisierung der Schmelzstöchiometrie benutzt.

Der gegenwärtige Stand der Forschung auf dem Gebiet der VB-/VGF-Züchtung ohne Wandkontakt lässt sich folgendermaßen zusammenfassen: Es existieren verschiedene Modellvorstellungen über die grundlegenden Effekte, die zur lokalen Ablösung der Schmelze bzw. des Kristalls von der Tiegelwand und zur Ausbildung von stationären Meniskuszuständen beitragen. Die zu erwartenden Abhängigkeiten von den verschiedensten Züchtungs- und Materialparametern wurden intensiv untersucht. Die Überprüfung der theoretischen Ansätze durch systematische Züchtungsexperimente steht dagegen erst am Anfang. Die bisher vorliegenden empirischen Ergebnisse bestätigen lediglich die prinzipielle Realisierbarkeit von detached Wachstum unter terrestrischen Bedingungen. Weiterführende experimentelle Arbeiten, die zu einem vertieften Verständnis der grundlegenden Phänomene beitragen, setzen die genaue und reproduzierbare Kontrolle der Druckverhältnisse im System sowie der thermischen Bedingungen während der Züchtung voraus.

## 1.2 Zielstellung und Aufgabenformulierung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der wissenschaftlich-technologischen Untersuchung des VGF-Verfahrens ohne Tiegelkontakt (detached VGF - dVGF). Das Ziel besteht darin, Methoden und Technologien zu entwickeln und zu erproben, die einerseits ein stabiles dVGF-Wachstum ermöglichen und sich andererseits auf die Züchtung von Halbleiterkristallen mit industrierelevanten Durchmessern übertragen lassen. Die experimentellen Arbeiten sollen maßgeblich zum grundlegenden Verständnis der lokalen Ablösung der Schmelze vom Tiegel und somit zur Verringerung bzw. Vermeidung des Tiegelkontakts im Bereich der Phasengrenze fest-flüssig beitragen. Von besonderem Interesse ist dabei die Untersuchung der Stabilität des Meniskus in Abhängigkeit vom Kontaktwinkel, vom Gasdruck am Meniskus sowie von den thermischen Bedingungen während der Züchtung. Schwerpunkt der Arbeit ist die Durchführung systematischer dVGF-Züchtungsexperimente einschließlich der metallografischen Charakterisierung der Kristalle. Die Arbeiten konzentrieren sich auf die Züchtung von Germaniumeinkristallen mit industrierelevanten Durchmessern. Dazu werden zwei verschiedene dVGF-Varianten basierend auf dem Ampullenverfahren angewendet und hinsichtlich der experimentellen Anordnung sowie der thermischen Prozessführung weiterentwickelt, um während des Züchtungsprozesses bestimmte Temperaturverhältnisse sowie unterschiedliche Meniskusdrücke einzustellen. Zum einen wird die in der Züchtungsanordnung herrschende Druckdifferenz durch ein thermisch manipuliertes Inertgas, welches in der Züchtungsampulle eingefüllt wurde, erzeugt (passives dVGF). Zum anderen wird eine separate Dampfdruckquelle verwendet, die sich unterhalb des Keimkanals befindet und mit deren Hilfe der Gasdruck am Meniskus exakt kontrollierbar ist (aktives dVGF). Für die Durchführung der Experimente werden am Institut für NE-Metallurgie und Reinststoffe vorhandene VGF-Anlagen zur Züchtung von Halbleiterkristallen mit einem maximalen Durchmesser von 2 Zoll bzw. 3 Zoll verwendet.

Die Charakterisierung besteht zunächst aus der Messung des Oberflächenprofils der gezüchteten Kristalle, um die Vermeidung des Tiegelkontakts nachzuweisen und gegebenenfalls die Gapbreite darzustellen. Anhand der metallografischen Untersuchung der Durchbiegung der Phasengrenze sowie der Bestimmung der etch pit density (EPD) als Maß

der Versetzungsdichte wird der Einfluss der Wandablösung auf die radialen thermischen Gradienten sowie auf die Bildung thermischer und thermo-mechanischer Spannungen im Kristall gezeigt.

Die Züchtungsexperimente werden von numerischen Simulationen zum dVGF-Prozess begleitet, um den Einfluss der Vermeidung des Tiegelkontakts auf die thermischen Bedingungen während der Züchtung sowie auf das Spannungsfeld im Kristall zu verdeutlichen. Da das Benetzungsverhalten der Halbleiterschmelzen gegenüber dem Tiegel für die Stabilität des wandabgelösten Wachstums eine wesentliche Rolle spielt, werden im Vorfeld der Züchtungsexperimente Sessile-Drop-Messungen durchgeführt. Die Untersuchungen konzentrieren sich auf das Verhalten von Germanium- und Galliumantimonidschmelzen auf pBN-Substraten. Von besonderem Interesse sind dabei jeweils der Kontaktwinkel und die Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der umgebenden Gasphase sowie der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit der Substrate. Dazu erfolgt die Erweiterung einer bereits vorhandenen Sessile-Drop-Anlage für Hochtemperaturschmelzen um eine separat steuerbare Dampfdruckzone. Diese zusätzliche Heizzone ermöglicht es, bestimmte Partialdrücke und somit definierte Gasatmosphären, welche an die Verhältnisse der Züchtungsexperimente angelehnt sind, während der Kontaktwinkeluntersuchungen zu erzeugen. Neben der Bestimmung des für das dVGF-Verfahren geeigneten Tiegelmaterials soll geklärt werden, welche flüchtige Substanz als Quellenmaterial für die aktive dVGF-Züchtung eingesetzt werden kann.

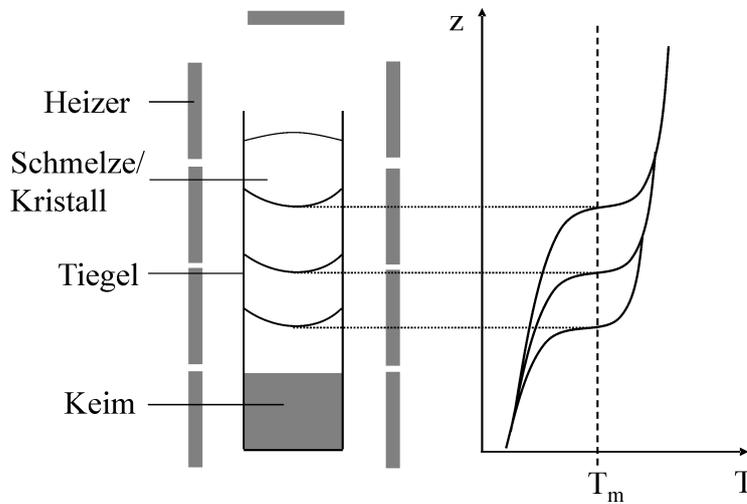
# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Spannungen und Versetzungen bei der VGF-Kristallzucht

Das Vertical Gradient Freeze (VGF-) Verfahren ist eine Methode zur gerichteten Erstarung von Einkristallen aus der Schmelze [BW88]. Es basiert auf dem Vertical Bridgman (VB-) Verfahren, wobei die in einem Tiegel befindliche Schmelze einem äußeren in Zeit und Ort veränderlichen Temperaturfeld unterliegt und somit die mechanische Bewegung von Tiegel bzw. Ofen vermieden wird [Mon94]. Erstmals ausführlich beschrieben wurde dieses Verfahren für die Züchtung von III-V-Halbleitern mit industrierelevanten Durchmessern von Gault et al. im Jahre 1986 [GMC86]. Heutzutage wird es hauptsächlich bei der Herstellung von einkristallinen Verbindungshalbleitern wie GaAs, InP und GaP angewendet [Mul04]. Aufgrund seines niedrigen Dampfdrucks und der im Vergleich zu beispielsweise Silizium ( $T_m = 1414 \text{ °C}$ ) und GaAs ( $T_m = 1238 \text{ °C}$ ) moderaten Schmelztemperatur von  $T_m = 938 \text{ °C}$  kommt auch Germanium in der Forschung und Entwicklung als Modellsubstanz zum Einsatz. Abb. 2.1 zeigt eine schematische Darstellung des VGF-Prinzips.

Der VGF-Ofen besteht aus mehreren separat regelbaren Heizzonen, mit deren Hilfe das äußere Temperaturfeld und somit der axiale Temperaturgradient eingestellt werden. Im Inneren befindet sich der mit dem polykristallinen Ausgangsmaterial bestückte Tiegel. Im unteren Teil des Tiegels sitzt ein einkristalliner Keim, der die kristallografische Orientierung des Kristalls vorgibt. Das Ausgangsmaterial und ein Teil des Keims werden



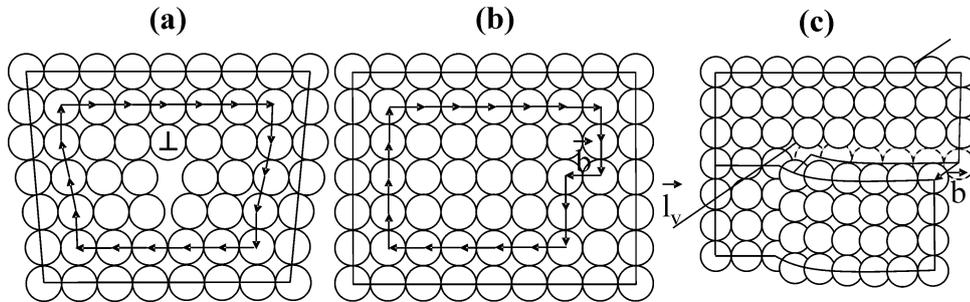
**Abbildung 2.1:** Prinzip des Vertical Gradient Freeze-Verfahrens.

zunächst durch Erhöhung der Temperatur aufgeschmolzen. Es schließt sich eine Homogenisierungsphase mit konstanten thermischen Bedingungen an. Sie sorgt für die Etablierung eines homogenen Temperaturfeldes und die gleichmäßige Verteilung der Dotierstoffe in der Schmelze. Danach folgt der Gradient Freeze (GF-) Prozess, bei dem durch langsames Absenken der Temperatur die Schmelze von unten nach oben erstarrt. Im Anschluss wird der gezüchtete Kristall kontrolliert abgekühlt.

Charakteristisch für das VGF-Verfahren sind ein axialsymmetrisches Temperaturfeld und geringe, annähernd lineare axiale Temperaturgradienten (3-10 K/cm) an der Phasengrenze. Dies führt zwar durch die geringe Wärmeabfuhr zu kleinen Wachstumsgeschwindigkeiten (2-10 mm/h), aber die gezüchteten Kristalle besitzen im Vergleich zu Kristallen, die mit dem Czochralski-Verfahren gezüchtet wurden, eine sehr gute strukturelle Qualität [GMC86]. Bedingt durch den Tiegel kann auf eine Durchmesserkontrolle während der Züchtung verzichtet werden. Durch die Vermeidung mechanisch bewegter Teile, wie sie beim VB-Verfahren notwendig sind, ergibt sich ein kostengünstiger Ofenaufbau.

Nachteil des Tiegelverfahrens ist vor allem der Kontakt zwischen Schmelze bzw. Kristall und Tiegel. Dadurch entstehen aufgrund inhomogener thermischer und mechanischer Eigenschaften des Systems lokale Spannungen im Kristall [DDS95] und es kann zur Entstehung bzw. Multiplikation von Versetzungen sowie zur Zwillingsbildung und zu polykristallem Wachstum kommen.

Versetzungen oder auch Liniendefekte werden durch ihren Linien-  $\vec{l}_V$  und Burgersvektor  $\vec{b}$  sowie deren Lage zueinander charakterisiert. Für die Bestimmung des Burgersvektors wird, wie in Abb. 2.2a für eine Stufenversetzung dargestellt, um die Versetzungslinie im Kristallgitter durch Abtragen beliebiger Gittervektoren ein geschlossener Umlauf durchgeführt und dieser in ein ungestörtes Gitter übertragen. Der Burgersvektor (Abb. 2.2b) ergibt sich dann aus der Größe und Richtung der Wegdifferenz, die zur Schließung des Umlaufs im ungestörten Gitter nötig ist [SW03]. Stufenversetzungen sind zusätzlich eingeschobene Halbebenen im Kristall. Hier stehen Burgersvektor und Versetzungslinie senkrecht zueinander ( $\vec{b} \perp \vec{l}_V$ ). In Abb. 2.2c ist eine Schraubenversetzung schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.2:** (a) Skizze einer Stufenversetzung mit im Uhrzeigersinn markiertem Burgers-Umlauf. (b) In ein ungestörtes Gitter übertragener Burgers-Umlauf zur Bestimmung des Burgersvektors. (c) Schematische Darstellung einer Schraubenversetzung mit Bezeichnung des Burgers- und Linienvektors [SW03].

Sie kann als eine um die Versetzungslinie wendelförmig verlaufende Gitterebene beschrieben werden. Ihr Burgersvektor ist parallel zur Versetzungslinie ( $\vec{b} \parallel \vec{l}_V$ ). Nimmt der Winkel zwischen  $\vec{b}$  und  $\vec{l}$  Werte zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  an, so ergibt sich eine gemischte Versetzung [Sch90]. Liniendefekte müssen im Gitter in sich geschlossen sein oder an einer Grenzfläche enden. Durch eine Versetzung ist das sie umgebende Gitter verzerrt und es entsteht ein Spannungsfeld [SW03].

Innerhalb des Kristallgitters kann es zu Versetzungsbewegung kommen. Stufenversetzungen können sich durch Gleiten in der Gleitebene, die ihren Burgersvektor enthält, und durch Klettern aus der Gleitebene heraus bewegen. Die Gleitebene und -richtung sind Teil eines Gleitsystems. Sie stellen die kristallografische Ebene bzw. Richtung dar, in der das

Abgleiten stattfindet. Beim Versetzungsklettern lagern sich aufgrund der von der Versetzung verursachten Gitterspannungen Punktdefekte durch Diffusionsprozesse an, die in den Versetzungskern eingebaut werden und dafür sorgen, dass sich die Versetzung senkrecht zur Gleitebene bewegt. Schraubenversetzungen bewegen sich durch Quergleiten fort.

Gleitprozesse und somit auch die Multiplikation von Versetzungen sind eng mit elastischen Spannungen  $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{el}$  im Kristall verknüpft, wobei elastische Verzerrungen des Kristallgitters  $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{el}$  die Ursache solcher Spannungsfelder sind. Der Zusammenhang zwischen beiden Größen wird unter Berücksichtigung des Elastizitätstensors  $\overset{\leftrightarrow}{C}$  über das Hook'sche Gesetz hergestellt und es ergibt sich [SW03]

$$\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_{el} = \overset{\leftrightarrow}{C} \cdot \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{el} \quad (2.1)$$

Wird der Fall eines kubischen Gitters, das sich in einem zylindrischen Koordinatensystem befindet, betrachtet, so gilt für Gl. 2.1 [Lam87]

$$\begin{pmatrix} \sigma_{rr} \\ \sigma_{\varphi\varphi} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{rz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & 0 \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \epsilon_{rr} \\ \epsilon_{\varphi\varphi} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{rz} \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

wobei die Spannungskoeffizienten  $c_{ij}$  in der Voigt'schen Notation [SW03] dargestellt sind. Die Berechnung der elastischen Spannungen in einem Körper erfolgt im Kräftegleichgewicht, das den Ausgleich der auf den Körper pro Volumeneinheit wirkenden Kräfte  $\vec{f}$  betrachtet. Es ergeben sich die folgenden Gleichungen mit  $f_r$  und  $f_z$  als r- und z-Komponente der äußeren Kräfte [Kur98]

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \sigma_{rr}) + \frac{\partial}{\partial z} \sigma_{rz} - \frac{1}{r} \sigma_{\varphi\varphi} + f_r = 0 \quad (2.3)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \sigma_{rz}) + \frac{\partial}{\partial z} \sigma_{zz} + f_z = 0 \quad (2.4)$$

die dazu verwendet werden, um die elastische Dehnung auszudrücken, wobei die folgenden Zusammenhänge berücksichtigt werden

$$\epsilon_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r}, \quad \epsilon_{\varphi\varphi} = \frac{u_r}{r}, \quad \epsilon_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z}, \quad \epsilon_{rz} = \frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \quad (2.5)$$

Die Verrückungen  $u_r$  und  $u_z$  können mit Hilfe des Hook'schen Gesetzes und den Gln. 2.4-2.5 dargestellt und aus den so entstehenden Cauchy-Gleichungen ermittelt werden. Die Verrückungen werden anschließend für die Berechnung der elastischen Dehnungen und Spannungen verwendet [Ban06].

Als charakteristisches Maß für die elastischen Spannungen im Kristall wird oft die von-Mises-Spannung  $\sigma_{vM}$  angegeben, die sich aus den Spannungskomponenten wie folgt berechnen lässt [YMP97]

$$\sigma_{vM} = \left( \frac{(\sigma_{rr} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{\varphi\varphi} - \sigma_{rr})^2 + (\sigma_{\varphi\varphi} - \sigma_{zz})^2 + 6\sigma_{rz}^2}{2} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

Wird die von-Mises-Spannung größer als die kritische Schubspannung  $\sigma_{CRSS}$  im Kristall, so kommt es zu einer ausgeprägten Gleitbewegung von Versetzungen sowie zur Versetzungsmultiplikation und der Kristall wird plastisch verzerrt [SW03]. Der Zusammenhang zwischen den plastischen Verzerrungen  $\epsilon_{pl}$  und der Versetzungsdichte  $N_d$  bzw. -geschwindigkeit  $v_d$ , die bei der Einkristallzüchtung wichtigen Größen, wurde von Alexander und Haasen anhand eines eindimensionalen Modells beschrieben [AH68, Voe94]. Demnach gilt für die Gesamtverzerrung  $\epsilon_{ges}$  im Kristall

$$\epsilon_{ges}(t) = \epsilon_{el}(t) + \epsilon_{pl}(t) \quad (2.7)$$

und für die Verzerrungsrate ergibt sich

$$\frac{d\epsilon_{ges}(t)}{dt} = \frac{d\epsilon_{el}(t)}{dt} + \frac{d\epsilon_{pl}(t)}{dt} \quad (2.8)$$

Im stationären Zustand wird  $d\epsilon_{ges}/dt = 0$  und daher

$$\frac{d\epsilon_{pl}(t)}{dt} = -\frac{d\epsilon_{el}(t)}{dt} \quad (2.9)$$

Mit Hilfe der Orowan-Gleichung kann die plastische Deformationsrate mit der Versetzungsdichte wie folgt in Verbindung gebracht werden

$$\frac{d\epsilon_{pl}(t)}{dt} = N_d(t) \cdot b \cdot v_d(t) \quad (2.10)$$

wobei  $b$  der Betrag des Burgersvektors ist und sich die Versetzungsgeschwindigkeit  $v_d(t)$  aus

$$v_d(t) = v_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \cdot (\tau_{eff})^m \quad (2.11)$$

mit dem Peierls-Potenzial  $Q$ , der Boltzmann-Konstante  $k$ , der Temperatur  $T$  und dem Spannungsexponenten  $m$  ergibt. Die auf die Versetzung wirkende effektive Spannung  $\tau_{eff}$  ist die Differenz aus der Scherspannung  $\tau$  und einer von der Versetzungsdichte abhängigen Hintergrundspannung  $\tau_H$  [Ban06]. Letztere ergibt sich aus der gegenseitigen Behinderung der Versetzungen, was zu einer Verfestigung des Gitters führt und mit dem Verfestigungsfaktor  $a$  dargestellt werden kann [SW03]. Somit gelten folgende Gleichungen

$$\tau_{eff} = \tau - \tau_H \quad (2.12)$$

$$\tau_H = a\sqrt{N_d(t)} \quad (2.13)$$

$$a = \frac{G \cdot b}{2\pi \cdot (1 - \nu)} \quad (2.14)$$

mit  $G$  als Schubmodul und  $\nu$  als Poisson-Konstante. Die zeitliche Änderung der Versetzungsdichte lässt sich aus

$$\frac{dN_d(t)}{dt} = K \cdot \tau_{eff} \cdot N_d(t) \cdot v_d(t) \quad (2.15)$$

berechnen. Dabei wird der Multiplikationsfaktor  $K$  aus Verformungsexperimenten bestimmt. Werden die Gln. 2.10-2.12 und 2.15 unter Berücksichtigung von Gl. 2.13 zusammengeführt, so ergeben sich für die Verzerrungsrate  $d\epsilon_{pl}/dt$  und die zeitliche Änderung der Versetzungsdichte  $N_d$  folgende Beziehungen

$$\frac{d\epsilon_{pl}}{dt} = N_d(t) \cdot b \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \cdot \left(\tau - a\sqrt{N_d(t)}\right)^m \quad (2.16)$$

$$\frac{dN_d(t)}{dt} = K \cdot N_d(t) \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \cdot \left(\tau - a\sqrt{N_d(t)}\right)^{m+1} \quad (2.17)$$

Für die Berechnung der plastischen Deformation  $\epsilon_{pl}$  und der Versetzungsdichte zum Zeitpunkt  $t$  wird die rechte Seite von Gl. 2.16 und 2.17 integriert und es ergibt sich

$$\epsilon_{pl}(t) - \epsilon_{pl}(0) = \int_0^t N_d(t') \cdot b \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \cdot \left(\tau - a\sqrt{N_d(t')}\right)^m dt' \quad (2.18)$$

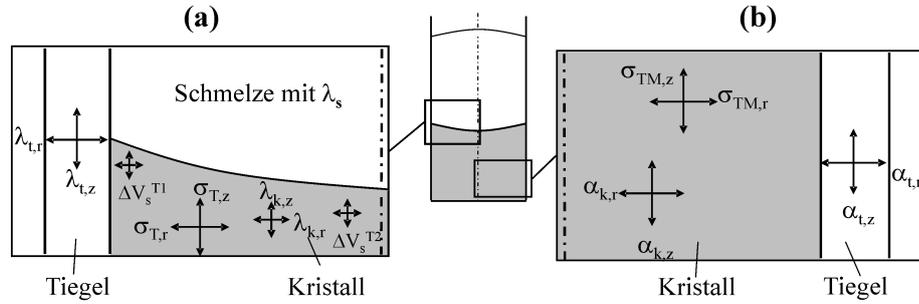
$$N_d(t) - N_d(0) = \int_0^t K \cdot N_d(t') \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \cdot \left(\tau - a\sqrt{N_d(t')}\right)^{m+1} dt' \quad (2.19)$$

Die Spannung  $\tau$  repräsentiert die elastische Spannung unter Berücksichtigung der plastischen Verformung und kann aus den Spannungskomponenten wie folgt ermittelt werden [Ban06]

$$\tau = \frac{1}{6} [(\sigma_{rr} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{\varphi\varphi} - \sigma_{rr})^2 + (\sigma_{\varphi\varphi} - \sigma_{zz})^2 + 6\sigma_{rz}^2] = \frac{1}{3} \cdot \sigma_{vM}^2 \quad (2.20)$$

Die Gln. 2.18 und 2.19 stellen ein gekoppeltes System von Differentialgleichungen zur Bestimmung der plastischen Deformation und der Versetzungsdichte dar, welches nur numerisch gelöst werden kann [Kur98, Ban06].

Eine wesentliche Ursache für das Entstehen von Spannungen bei der konventionellen VGF-Einkristallzüchtung ist der technologisch bedingte enge Kontakt zwischen dem Züchtungstiegel und dem wachsenden Kristall. Die unterschiedlichen axialen Wärmeleitfähigkeiten von Kristall  $\lambda_k$  und Tiegel  $\lambda_t$  führen zu einem radialen Temperaturgradienten in den anliegenden Kristallbereichen. Dies hat wie in Abb. 2.3a dargestellt zur Folge, dass sich Verzerrungen des Kristallgitters aufgrund dessen temperaturabhängiger Ausdehnung ( $\Delta V_s^{T1} \neq \Delta V_s^{T2}$ ) ergeben [Voe94].



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung der Entstehung (a) thermischer und (b) thermo-mechanischer Spannungen.

Dadurch werden so genannte thermische Spannungen  $\sigma_T$  induziert, die bei Annahme einer isotropen Wärmeausdehnung des Kristalls durch das mit einem Temperaturterm ergänzte Hook'sche Gesetz wie folgt beschrieben werden können [KPM99]

$$\begin{pmatrix} \sigma_{T_{rr}} \\ \sigma_{T_{\varphi\varphi}} \\ \sigma_{T_{zz}} \\ \sigma_{T_{rz}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & 0 \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \epsilon_{rr} - \alpha(T - T_{ref}) \\ \epsilon_{\varphi\varphi} - \alpha(T - T_{ref}) \\ \epsilon_{zz} - \alpha(T - T_{ref}) \\ \epsilon_{rz} \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

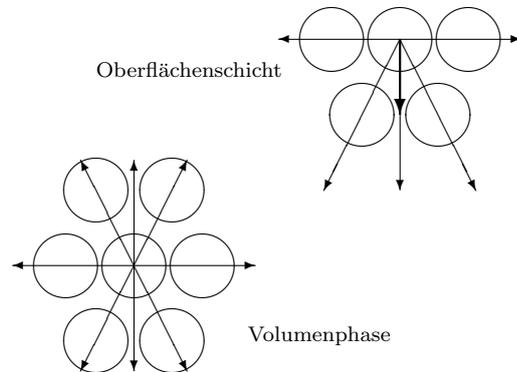
Weiterhin entstehen Spannungen durch den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Kristall  $\alpha_k$  und Tiegel  $\alpha_t$  (siehe Abb. 2.3b). Liegt der Kristall am Tiegel an, ergibt sich wegen  $\alpha_{k,r} \neq \alpha_{t,r}$  bzw.  $\alpha_{k,z} \neq \alpha_{t,z}$  eine stärkere Kontraktion des Tiegels bzw. des Kristalls. Die damit verbundenen lokalen Deformationen des Kristallgitters

führen ebenfalls zu elastischen Spannungen, die entsprechend ihrer Ursache als thermomechanische Spannungen  $\sigma_{TM}$  bezeichnet werden [Voe94].

Damit wird deutlich, dass bei Kontakt zwischen Tiegel- und Halbleitermaterial vor allem der Einfluss der unterschiedlichen thermophysikalischen Eigenschaften der jeweiligen Komponenten für die Entstehung von Spannungsfeldern und als Folge davon von Versetzungsbewegung und -multiplikation verantwortlich ist. Numerische Berechnungen zu diesem Problem wurden u.a. von Rosch und Carlson durchgeführt [RC91]. Es erfolgten Simulationen zum VB-Verfahren nach den oben beschriebenen Gln. 2.4 - 2.5 und 2.21. Dabei wurden Vergleiche zwischen den zur Versetzungsbewegung beitragenden elastischen Spannungen im Kristall mit und ohne Tiegelkontakt angestellt. Der Tiegel wurde bei den Berechnungen einbezogen. Die Ergebnisse zeigten, dass sich durch die Vermeidung des Tiegelkontakts nicht nur die Größenordnung der plastischen Verformung reduziert, sondern sich bei bestimmten thermischen Bedingungen auch ein Minimum an Spannungen am Kristallrand einstellt.

## 2.2 Grenzflächenspannung und Kontaktwinkel

Eine Grenzfläche ist im mathematischen Sinne die Berührungsfläche zweier nicht mischbarer Phasen, wobei der Grenzflächentyp von den Aggregatzuständen der beteiligten Phasen abhängt. Sie ist ein Ort spezifischer Eigenschaften, die sich von der Volumenphase unterscheiden [Dö02]. Im Inneren einer Phase herrschen zwischen den Teilchen überwiegend anziehende Wechselwirkungen. Diese Kohäsionskräfte kompensieren sich, da sie von allen Seiten wirken und in alle Richtungen gleich groß sind. Auch auf der Oberfläche herrscht ein Kräftegleichgewicht, sonst würde sich die Oberfläche bewegen. Bei Unterteilung der auf die Oberfläche wirkenden Kräfte in kurz- und langreichweitige Kräfte ergibt sich jedoch eine resultierende langreichweitige Kraft. Als Folge daraus besitzen die oberflächennahen Moleküle gegenüber den Molekülen im Volumen eine potenzielle Energie. Die vektorielle Darstellung der Wechselwirkungskräfte ist in Abb. 2.4 zu sehen. Eine flüssige Phase hat somit immer das Bestreben eine möglichst kleine Oberfläche zu bilden, um die Oberflächenenergie zu minimieren.



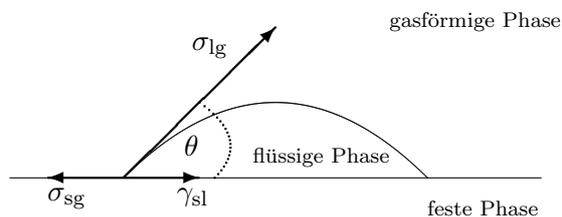
**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung der zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte im Inneren und an der Oberfläche einer flüssigen oder festen Phase [BM93].

Wird die Oberfläche um ein Flächensegment vergrößert, so muss die Arbeit  $w_A$  gegen die resultierende Kraft aufgewendet werden [Kuc96, Teg95]. Diese pro Flächensegment  $A$  zu verrichtende Arbeit wird Grenzflächenspannung  $\gamma$  genannt und ergibt sich aus

$$\gamma = \frac{dw_A}{dA} \quad (2.22)$$

Die Grenzflächenspannung ist eine wichtige Größe zur Darstellung der Phasengrenze. Wird ein Festkörper oder eine Flüssigkeit im Gleichgewicht mit einer Gas- oder Dampfphase betrachtet, so wird von der Oberflächenspannung  $\sigma_{sg}$ ,  $\sigma_{lg}$  (l-liquid, s-solid, g-gasous) gesprochen.

Ein Flüssigkeitstropfen, der auf einer festen Unterlage ruht, bildet gegenüber diesem Festkörper den Kontaktwinkel  $\theta$  aus. In Abb. 2.5 sind der Kontaktwinkel sowie die Ober- und Grenzflächenspannungen an einem Tropfen skizziert.



**Abbildung 2.5:** Darstellung der Grenzflächenspannungen und des Kontaktwinkels eines Tropfens auf einer festen Unterlage.

Im Allgemeinen werden zwei Fälle unterschieden. Sind die im Inneren des Tropfens wirkenden Kohäsionskräfte kleiner bzw. größer als die Adhäsionskräfte zwischen der Flüssigkeit und dem Festkörper, so ist der Tropfen bestrebt eine möglichst große bzw. kleine

Grenzfläche gegenüber seiner Unterlage zu bilden und der Kontaktwinkel wird kleiner bzw. größer  $90^\circ$ . Bei vollständiger Benetzung wird diese Grenzfläche maximal und  $\theta = 0^\circ$  [Kro77]. Für einen Tropfen, der auf einer festen, nicht-deformierbaren und ideal glatten Oberfläche ruht, gilt im Kräftegleichgewicht die Young'sche Gleichung (l-liquid, s-solid, g-gasous) [BM93]

$$\frac{\sigma_{sg} - \gamma_{sl}}{\sigma_{lg}} = \cos \theta \quad (2.23)$$

Die Grenzflächenspannungen zwischen fest/flüssig ( $\gamma_{sl}$ ) und fest/gasförmig ( $\sigma_{sg}$ ) sind nicht direkt messbar. Die Charakterisierung eines Dreiphasensystems basiert somit nur auf der Bestimmung der Oberflächenspannung  $\sigma_{lg}$  und des Kontaktwinkels  $\theta$ . Die Oberflächenspannung einer Schmelze ist vor allem von den stoffspezifischen Komponenten, der Zusammensetzung der Atmosphäre, den Verunreinigungen innerhalb des Systems, der Temperatur und dem äußeren Druck abhängig [Dö02, BM93]. Die Größe des Kontaktwinkels der Schmelze wird außerdem vom Material und der Oberflächenbeschaffenheit des Festkörpers, auf dem die Schmelze ruht, bestimmt. In der Wenzel-Theorie [Wen36] wird die Rauigkeit der Substratoberfläche über einen  $RF$ , der sich aus

$$RF = \frac{\text{effektive Oberfläche}}{\text{geometrische Oberfläche}} \quad (2.24)$$

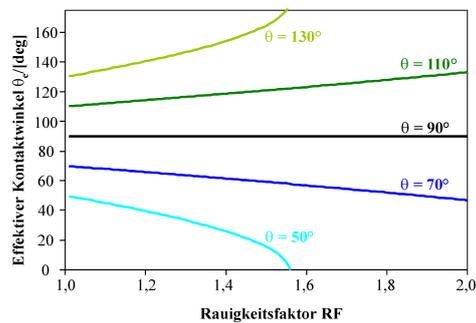
ergibt, in die Betrachtung des Kräftegleichgewichts mit einbezogen. Die effektive Oberfläche setzt sich zusammen aus der geometrischen Oberfläche und deren Rauigkeit. Für Gl. 2.23 ist  $RF = 1$ . Wird  $RF \neq 1$ , so gilt

$$RF \cdot \frac{\sigma_{sg} - \gamma_{sl}}{\sigma_{lg}} = \cos \theta_e \quad (2.25)$$

mit  $\theta_e$  als effektivem Kontaktwinkel. Aus den Gln. 2.23 und 2.25 wird durch die Annahme, dass der Term  $(\sigma_{sg} - \gamma_{sl})/\sigma_{lg}$  nur von der Chemie und den Umgebungsbedingungen (Temperatur, Druck) des Systems abhängt, die folgende Beziehung abgeleitet

$$RF \cdot \cos \theta = \cos \theta_e \quad (2.26)$$

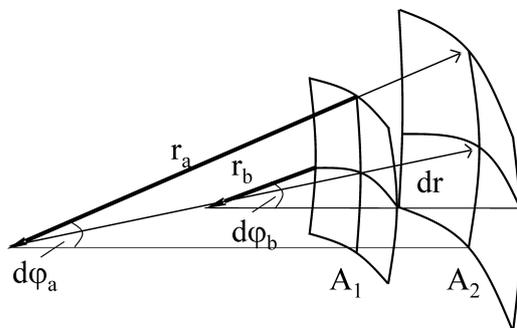
In Abb. 2.6 ist dieser Sachverhalt grafisch für verschiedene Kontaktwinkel  $\theta$  (Young-Winkel) dargestellt. Es wird deutlich, dass sich das Benetzungsverhalten einer Flüssigkeit auf einem Festkörper durch dessen Rauigkeit verstärkt.



**Abbildung 2.6:** Berechneter Verlauf des effektiven Kontaktwinkels  $\theta_e$  in Abhängigkeit des Rauigkeitsfaktors RF.

Ein Tropfen, der auf einem ideal glatten Substrat einen Kontaktwinkel größer bzw. kleiner  $90^\circ$  ausbildet, würde unter gleichen Bedingungen auf einer Oberfläche gleicher Zusammensetzung, aber mit einer höheren Rauigkeit, eine kleinere bzw. größere Grenzfläche gegenüber seiner Unterlage bilden und seinen Kontaktwinkel somit vergrößern bzw. verkleinern. Die beiden Parameter  $\theta_e$  und  $\sigma_{lg}$  können indirekt über die Geometrie eines Flüssigkeitstropfens, der auf einer festen Unterlage liegt, bestimmt werden [BM93]. Dieser wird durch die Schwerkraft und die Oberflächenspannung geformt. Die Schwerkraft ist bestrebt, den Tropfen auf seine Unterlage zu drücken, im Gegensatz dazu erzeugt die Oberflächenspannung eine möglichst kleine kugelförmige Oberfläche. Beide Kräfte stehen miteinander im Gleichgewicht. Es entsteht eine ausgebauchte Tropfenform. Diese Form kann mit der Tropfengleichung beschrieben werden, die im Folgenden abgeleitet wird [Teg95].

Ein beliebiges Flächensegment des Tropfens kann durch zwei darauf senkrecht stehende Krümmungsradien,  $r_a$  und  $r_b$ , charakterisiert werden. Das in Abb. 2.7 dargestellte Flächensegment wird dabei durch eine Fläche beschrieben, die durch Kombination der entsprechenden, senkrecht zueinander verlaufenden Kreisbögen entsteht.



**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung zweier kongruenter Flächen [Son77].

Zur Orientierung der Krümmungsradien wird der Kreisbogen so gelegt, dass die zugehörige Kreisfläche parallel zur  $z$ -Achse steht. Es gilt

$$dr \ll r_a, r_b \text{ und } d\varphi_a, d\varphi_b \ll 1 \quad (2.27)$$

Die Änderung der Energie einer Fluidoberfläche geht mit der Verschiebung der Oberfläche einher. Es müssen die Arbeit  $dw_{\sigma_{lg}}$ , die zur Vergrößerung der Oberfläche benötigt wird, und die Arbeit  $dw_p$ , die bei der Verschiebung der Fläche gegen die negative Druckdifferenz  $\Delta p$  zwischen Flüssigkeit und Gas gewonnen wird, berücksichtigt werden. Es gilt

$$dw_{\sigma_{lg}} = dw_p \quad (2.28)$$

Die beiden Flächen aus Abb. 2.7 sind wie folgt definiert

$$A_1 = r_a \cdot r_b \cdot d\varphi_a \cdot d\varphi_b \quad (2.29)$$

$$A_2 = (r_a + dr)(r_b + dr)d\varphi_a d\varphi_b \quad (2.30)$$

Für  $dw_{\sigma_{lg}}$  und  $dw_p$  gilt dann Folgendes

$$dw_{\sigma_{lg}} = \sigma_{lg} (A_1 + A_2) = \sigma_{lg} (r_a + r_b)dr d\varphi_a d\varphi_b \quad (2.31)$$

$$dw_p = \Delta p \cdot A_1 \cdot dr = \Delta p \cdot r_a \cdot r_b \cdot d\varphi_a \cdot d\varphi_b \cdot dr \quad (2.32)$$

Der quadratische Term wurde vernachlässigt. Mit den Gln. 2.31 und 2.32 folgt aus Gl. 2.28 die Laplace-Gleichung

$$\Delta p = \sigma_{lg} \left( \frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right) \quad (2.33)$$

Im Spezialfall eines kugelförmigen Tropfens gilt  $r_a = r_b = r$ . Dann ergibt sich für die Druckdifferenz

$$\Delta p = \frac{2\sigma_{lg}}{r} \quad (2.34)$$

Im allgemeinen Fall eines axialsymmetrischen Tropfens sind die Krümmungsradien  $r_a$  und  $r_b$  Funktionen der Koordinaten  $x$  und  $z$  bzw.  $s$  und  $\varphi$  und ergeben sich aus

$$\frac{1}{r_a} = -\frac{d\varphi}{ds}, \quad \frac{1}{r_b} = \frac{\cos \varphi}{x} \quad (2.35)$$

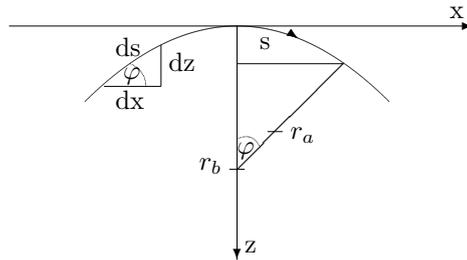
wobei für  $\varphi$  gilt

$$\sin \varphi = \frac{dx}{ds}, \quad \cos \varphi = \frac{dz}{ds} \quad (2.36)$$

Für  $s = 0$  ergibt sich

$$r_a(0) = r_b(0) = r_0, \quad z(0) = x(0) = \varphi(0) = 0 \quad (2.37)$$

In Abb. 2.8 ist der allgemeine Fall schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.8:** Koordinatendarstellung eines axial-symmetrischen Tropfens.

Der Druckunterschied zwischen Flüssigkeit und Gas bei  $s = 0$  wird wie folgt definiert

$$\Delta p = \Delta p_0 + \Delta \rho g z \quad \text{mit} \quad \Delta p_0 = \frac{2\sigma_{lg}}{r_0} \quad (2.38)$$

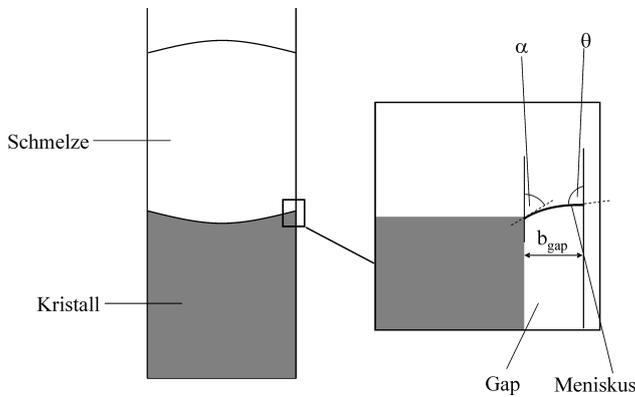
Werden die in Gl. 2.35 beschriebenen Ausdrücke für  $r_a$  und  $r_b$  sowie Gl. 2.38 in die Laplace-Gleichung (Gl. 2.33) eingesetzt und dann nach  $d\varphi/ds$  aufgelöst, so ergibt sich die so genannte Tropfengleichung [Teg95]

$$\frac{d\varphi}{ds} = \frac{2}{x} + \frac{\Delta \rho g z}{\sigma_{lg}} - \frac{\cos \varphi}{x} \quad (2.39)$$

Die Dichte des Gases kann vernachlässigt werden, somit gilt  $\Delta \rho = \rho_l$ . Gl. 2.39 bildet mit den Ausdrücken für  $dx/ds$  und  $dz/ds$  in Gl. 2.36 und den Bedingungen aus Gl. 2.37 die Grundlage für die Beschreibung einer Tropfengeometrie.

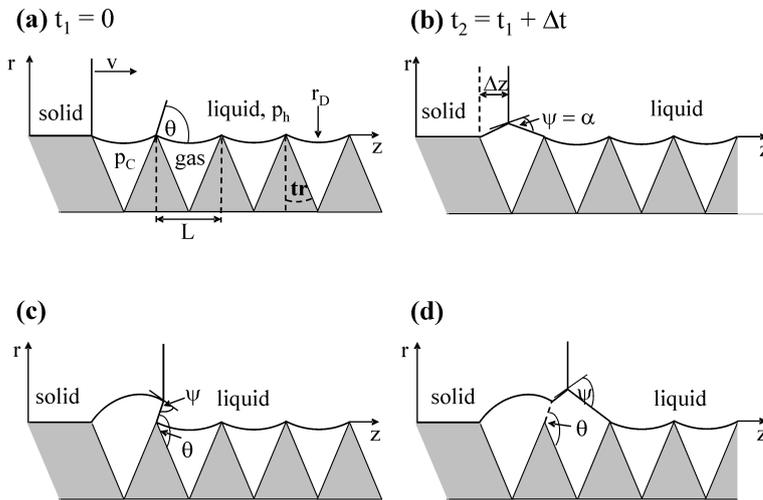
### 2.3 Das wandabgelöste VGF-Verfahren

Beim wandabgelösten bzw. detached Vertical Gradient Freeze (dVGF-) Verfahren entsteht am Tripelpunkt der Grenzfläche zwischen Kristall, Schmelze und Tiegel, ein Schmelzmeniskus, der sich von der Kontaktfläche Kristall-Schmelze zum Berührungspunkt Schmelze-Tiegel erstreckt. In Abb. 2.9 ist eine Skizze dazu dargestellt.



**Abbildung 2.9:** Skizze des Prinzips der Wandablösung beim dVGF-Verfahren mit  $\alpha$  - Wachstumswinkel,  $\theta$  - Kontaktwinkel der Schmelze.

Die Schmelze über dem Meniskus bleibt in Kontakt mit dem Tiegel. Ist der Meniskus während des gesamten Züchtungsprozesses stabil, so entsteht zwischen Kristall und Tiegel ein Gap mit der Breite  $b_{gap}$ . Für die Entstehung des Schmelzmeniskus spielen die Benetzungsbedingungen und die Druckverhältnisse im System eine wesentliche Rolle. Bei einem ausreichend großen Kontaktwinkel der Schmelze kann es zu spontaner Wandablösung kommen [DPHD90]. Weiterhin ist die Beschaffenheit der Tiegeloberfläche von großer Bedeutung [DBDA97]. Der in Abb. 2.10 dargestellte Mechanismus zur Entstehung des Meniskus wurde in [DPHD90] erstmals präsentiert und wird im Folgenden beschrieben.



**Abbildung 2.10:** Schematische Darstellung zur Entstehung des Meniskus bei rauer Tiegeloberfläche.

In dem Modell besitzt die Tiegeloberfläche eine mikroskopische Rauheit  $tr$ , die durch regelmäßig angeordnete Spitzen mit einem jeweiligen Abstand  $L$  zueinander repräsentiert wird. Makroskopisch erscheint die Oberfläche glatt. Die Durchbiegung der Schmelze  $r_D$

zwischen zwei Spitzen kann über die Laplace-Gleichung (Gl. 2.33) unter Berücksichtigung des hydrostatischen Schmelzdruckes  $p_h = h g \rho$  ( $h$  - Höhe der Schmelze,  $g$  - Fallbeschleunigung,  $\rho$  - Dichte der Schmelze) und des Drucks des Gases zwischen den Spitzen  $p_C$  definiert werden als

$$r_D = \frac{\sigma_{lg}}{(hg\rho) - p_C} \quad (2.40)$$

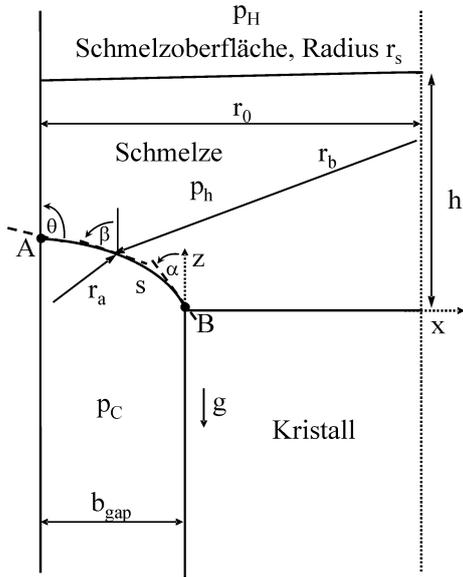
Sie darf nicht zu groß sein, damit die Schmelze nicht zwischen zwei Spitzen läuft und das Gas (gas) verdrängt. Dafür muss  $p_h$  durch  $p_C$  ausgeglichen werden. Zum Zeitpunkt  $t_1 = 0$  (Abb. 2.10a) liegt die Schmelze am Tiegel an. Die Phasengrenze solid/liquid bewegt sich mit der Geschwindigkeit  $v$  in  $z$ -Richtung und hat zur Zeit  $t_2 = t_1 + \Delta t$  den Weg  $\Delta z$  zurückgelegt (Abb. 2.10b). Dabei ist der Winkel  $\psi$  zwischen Kristall und Schmelze gleich dem Wachstumswinkel  $\alpha$ . Die Schmelze bleibt solange in Kontakt mit dem Tiegel bis der Winkel zwischen ihr und der zweiten Spitze (Abb. 2.10c) gleich dem Benetzungswinkel  $\theta_e$  wird, dann löst sich die Schmelze vom Tiegel ab und wandabgelöstes Wachstum beginnt (Abb. 2.10d). Bei einem ausreichend großen Druck im Bereich der Tiegeloberfläche bleibt dieser Prozess stabil und ein Schmelzmeniskus entsteht.

Für die Stabilität des wandabgelösten Wachstums und die Form des Meniskus ist die Druckdifferenz entlang des Meniskus  $p_m$  ausschlaggebend. Diese wird von dem Druck im Gap bzw. unterhalb des Keimes ( $p_C$ ) und über der Schmelze ( $p_H$ ) bestimmt. Ebenso muss der hydrostatische Schmelzdruck ( $p_h$ ) berücksichtigt werden. Die folgenden theoretischen Betrachtungen basieren auf den in Abb. 2.11 schematisch dargestellten Verhältnissen am Meniskus und den in Kap. 2.2 beschriebenen Grundlagen zur Tropfengleichung (Gl. 2.39) [DDP<sup>+</sup>00, PVC<sup>+</sup>05], wobei die Rauigkeit der Tiegeloberfläche abstrahiert wird. Mit den Bezeichnungen aus Abb. 2.11 ergibt sich aus der Laplace-Gleichung die Druckdifferenz

$$\Delta p = \sigma_{lg} \left( \frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right) \quad (2.41)$$

wobei  $\sigma_{lg}$  die Oberflächenspannung sowie  $r_a$  und  $r_b$  die Meniskusradien darstellen. Für  $p_m$  wird mit  $p_C$  und  $p_H$  sowie unter Berücksichtigung des hydrostatischen Schmelzdruckes  $p_h = \rho g(h - z)$  Folgendes angenommen

$$p_m = p_C - p_H - p_h \quad (2.42)$$



**Abbildung 2.11:** Schematische Darstellung des Schmelzmeniskus und das Gaps zwischen Tiegel und Kristall.

Aus den Gl. 2.41 und Gl. 2.42 sowie der Gl. 2.35 für die Definition der Meniskusradien folgt

$$p_m = p_C - p_H - p_h = \sigma_{lg} \left( \frac{\cos \beta}{r_0 - x} - \frac{d\beta}{ds} \right) \quad (2.43)$$

Durch Auflösung nach  $d\beta/ds$  ergibt sich

$$\frac{\cos \beta}{r_0 - x} - \frac{p_m}{\sigma_{lg}} = \frac{d\beta}{ds} \quad (2.44)$$

mit

$$\sin \beta = \frac{dx}{ds}, \quad \cos \beta = \frac{dz}{ds} \quad (2.45)$$

Die Randbedingung für Punkt A in Abb. 2.11 ist wie folgt definiert [DBDA97, PVC<sup>+</sup>05, BBS<sup>+</sup>08]

$$\beta(r_0) = \pi - \theta \quad (2.46)$$

und für Punkt B (siehe Abb. 2.11) gilt

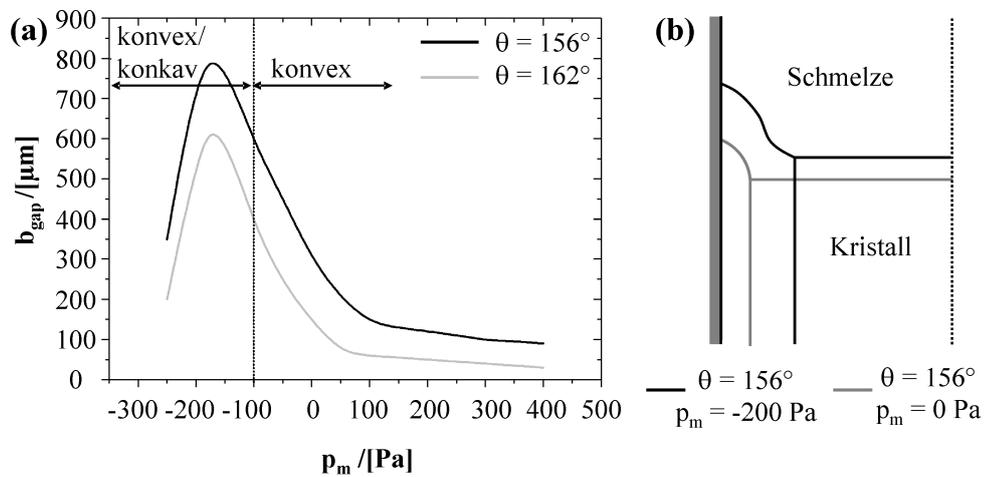
$$\beta(r_0 - b_{\text{gap}}) = \alpha \quad (2.47)$$

wobei sich der Wachstumswinkel  $\alpha$  ergibt aus

$$\alpha = \arccos \left( \frac{\gamma_{sg}^2 + \sigma_{lg}^2 - \sigma_{sl}^2}{2 \cdot \gamma_{sg} \cdot \sigma_{lg}} \right) \quad (2.48)$$

Der Meniskuswinkel  $\beta$  und die resultierende Gapbreite  $b_{gap}$  im Punkt B kann so mit dem System aus den Differentialgleichungen 2.44 und 2.45 iterativ berechnet werden.

In [PVC<sup>+</sup>05] wurden die Meniskusform und die Gapbreite in Abhängigkeit von  $p_m$  und  $\theta$  numerisch berechnet, wobei der Ampullenradius mit  $r_0 = 6$  mm, die Oberflächenspannung mit  $\sigma_{lg} = 0,5969$  N/m und der Wachstumswinkel mit  $\alpha = 11^\circ$  angegeben wurde. Es wurden die zwei Fälle,  $(\theta + \alpha < \pi)$  und  $(\theta + \alpha > \pi)$ , betrachtet. Für den Fall  $(\theta + \alpha < \pi)$  ergaben sich die in Abb. 2.12 dargestellten Resultate.

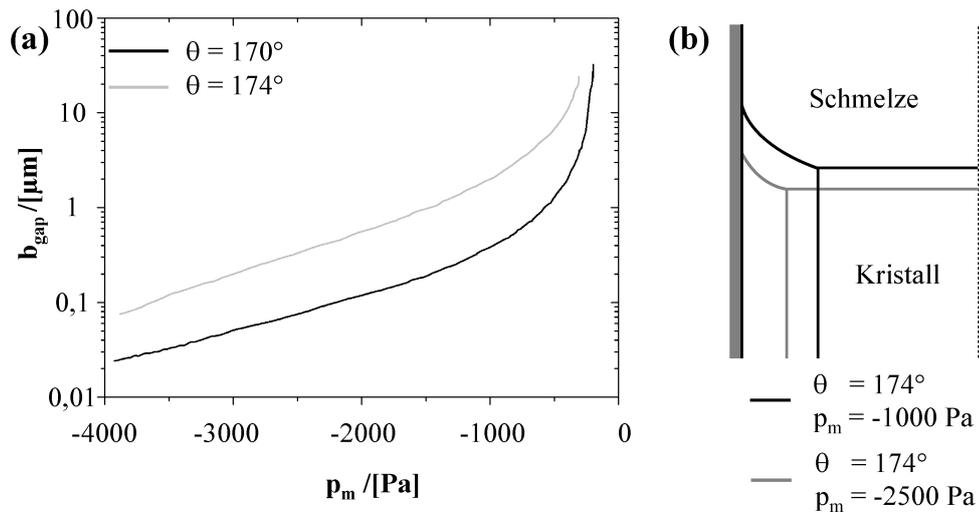


**Abbildung 2.12:** (a) Gapbreite in Abhängigkeit von der Druckdifferenz am Meniskus und (b) Meniskusform für den Fall  $(\theta + \alpha < \pi)$  [PVC<sup>+</sup>05] mit  $\alpha = 11^\circ$  [CV09].

Der Bereich der Druckdifferenz für ein stabiles wandabgelöstes Wachstum umfasst nur einige hundert Pascal [DBDA97]. Höhere Druckdifferenzen haben eine Gapbreite zur Folge, die in der Größenordnung der Tiegelrauigkeit liegt. Die Form des Meniskus trägt ebenfalls zur Stabilität des wandabgelösten Wachstums bei. Das Stabilitätskriterium nach Lyapunov [Tar93] besagt, dass für stabiles wandabgelöstes Wachstum die Bedingung  $\delta\beta/\delta r < 0$  (siehe Abb. 2.11) erfüllt sein muss, was für einen konkav geformten Meniskus (von der Schmelze aus gesehen) am Tripelpunkt der Phasengrenze fest/flüssig gegeben ist. Wie Abb. 2.12 zeigt, wäre dazu eine Druckdifferenz von  $p_m = -100$  Pa nötig und es würde sich eine große Gapbreite ergeben. Aufgrund des hydrostatischen Schmelzdrucks könnte dabei Schmelze in das Gap gelangen und es käme zum Tiegelkontakt [PVC<sup>+</sup>05, CV09]. Deshalb

wären für stabiles wandabgelöstes Kristallwachstum in diesem Fall eine konkav/konvexe Meniskusform und Druckdifferenzen kleiner  $p_m = -200$  Pa von Vorteil.

Ein anderes Bild zeigt sich in Abb. 2.13 für die Berechnung zum Fall  $\theta + \alpha > \pi$ , bei dem das Lyapunov-Stabilitätskriterium über den gesamten Druckbereich erfüllt wird und der Meniskus eine konkave Form mit geringer Durchbiegung besitzt.

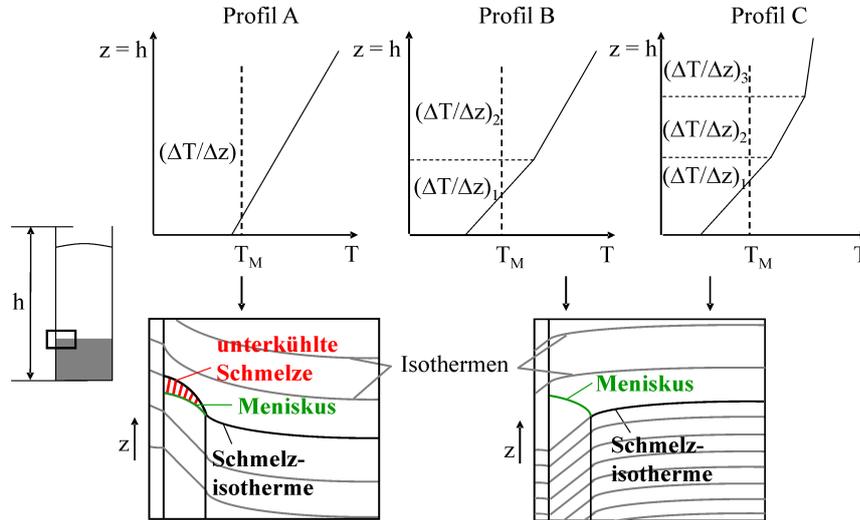


**Abbildung 2.13:** (a) Gapbreite in Abhängigkeit von der Druckdifferenz am Meniskus und (b) Meniskusform für den Fall ( $\theta + \alpha > \pi$ ) [PVC<sup>+</sup>05] mit  $\alpha = 11^\circ$  [CV09].

Die Gapbreite liegt bei großen negativen Druckdifferenzen im Bereich der Tiegelraugigkeit, was wie für den Fall  $\theta + \alpha < \pi$  bereits beschrieben zu Tiegelkontakt führt [CV09]. Für Werte  $p_m \approx 0$  Pa wird die Gapbreite größer  $10 \mu\text{m}$ . Die kleine Durchbiegung des Meniskus (siehe Abb. 2.13b) hat zur Folge, dass Störungen des Gleichgewichts, wie z.B. thermische Schwankungen oder Änderungen der Druckdifferenz, nur langsam ausgeglichen werden und es zu Wandkontakt kommt [PVC<sup>+</sup>05].

In [SYD09] wird ein Modell zu den bisher nicht betrachteten thermischen Bedingungen, die zum stabilen wandabgelösten Wachstum beitragen, erstellt. Ausgehend von der Züchtung eines CdTe-Kristalls mit 70 mm Durchmesser (Fall:  $\theta + \alpha < \pi$ ) unter Argonatmosphäre wurden in [SYD09] Simulationen des Kristallwachstums ohne Tiegelkontakt bei Annahme unterschiedlicher axialer Temperaturprofile am Rand der Ampulle bzw. des Tiegels bei einer konstanten Abkühlgeschwindigkeit durchgeführt. Es wurde eine konstante Menis-

kusbreite von  $100 \mu\text{m}$  festgelegt. In Abb. 2.14 sind drei unterschiedliche thermische Profile und die entsprechenden zum Beginn des Züchtungsprozesses ( $t_1$ ) berechneten Temperaturfelder am Tripelpunkt der Phasengrenze zu sehen.



**Abbildung 2.14:** Oben: Unterschiedliche thermische Profile mit einem (Profil A), zwei (Profil B) sowie drei (Profil C) thermischen Gradienten. Unten: Schematische Darstellung der zugehörigen thermischen Verhältnisse am Tripelpunkt der Phasengrenze zum Beginn des berechneten Züchtungsprozesses ( $t_1$ ) [SYD09].

Profil A auf der oberen Hälfte von Abb. 2.14 zeigt eine lineare Änderung der Temperatur entlang der Ampulle. Es gibt nur einen vertikalen Temperaturgradienten  $\Delta T/\Delta z$ , was sich wie in Abb. 2.14, untere Hälfte, dargestellt durch den konstanten Abstand zwischen den einzelnen Isothermen widerspiegelt. Die Phasengrenze hat eine konkave Form. Der Meniskus ist aufgrund des angenommenen Drucks von  $p_m = -100 \text{ Pa}$  konvex.

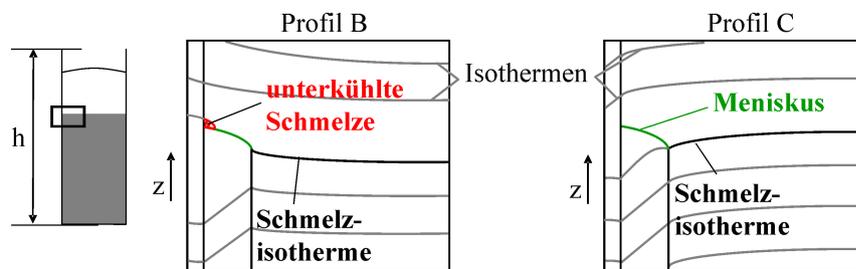
Die Krümmung der Isothermen ist Folge der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten der am System beteiligten Phasen. Im Bereich des Gaps wurde ein thermischer Widerstand angenommen, da die thermische Leitfähigkeit des Gases wesentlich kleiner ist als die seiner Umgebung. Auffallend ist die Lage des Meniskus, der sich unterhalb der Schmelz-isotherme befindet. Dies würde zu einer unterkühlten Schmelze zwischen Meniskus und Schmelz-isotherme und zum Re-Attachment führen.

Das zweite und dritte Profil in Abb. 2.14 (Profil B und C) besitzen zwei bzw. drei ver-

schiedene vertikale Temperaturgradienten, die sich wie folgt zueinander verhalten:

$$(\Delta T/\Delta z)_1 > (\Delta T/\Delta z)_2 \text{ bzw. } (\Delta T/\Delta z)_1 > (\Delta T/\Delta z)_2 > (\Delta T/\Delta z)_3.$$

Die Form der Phasengrenze ist konvex. Die Krümmung des Meniskus unterscheidet sich nicht von Profil A, da der gleiche Druck am Meniskus angenommen wurde. Die Isothermen haben aufgrund der Temperaturverteilung im unteren Teil der Ampulle einen kleineren Abstand zueinander als über der Phasengrenze. Die Schmelzisotheime liegt in beiden Fällen unter dem Meniskus, so dass es keinen Bereich unterkühlter Schmelze gibt. Im späteren Verlauf des simulierten Züchtungsprozesses ( $t_2$ ) zeigt sich das in Abb. 2.15 dargestellte Temperaturfeld für Profil B und C.



**Abbildung 2.15:** Temperaturfeld am Tripelpunkt der Phasengrenze zum Zeitpunkt  $t_2 > t_1$  für die Profile B und C [SYD09].

Bei Profil B sind die Isothermen im oberen Ampullenbereich nahezu flach, was zu einer Phasengrenze mit kleiner konkaver Durchbiegung führt. An dieser Stelle kommt es zum Re-Attachment, da ein Teil der Schmelzisotheime über dem Meniskus liegt und sich dazwischen eine unterkühlte Schmelze bildet. Experimentell wurde dieser Vorgang von Fiederle et al. bei der Züchtung von CdTe gezeigt [FDC<sup>+</sup>04]. Dabei konnte beobachtet werden, dass es bei der Änderung der Phasengrenzdurchbiegung von konvex zu konkav zum Kontakt zwischen Kristall und Tiegel kam.

Die thermischen Bedingungen bei Profil C zeigen, dass aufgrund des kleineren Temperaturgradienten im oberen Ampullenbereich ein verstärkter Wärmeaustausch in radialer Richtung stattfindet und die Isothermen eine konvexe Form besitzen. Dadurch bleibt die Phasengrenze ebenfalls konvex gekrümmt und der Meniskus befindet sich immer über der Schmelzisotheime.

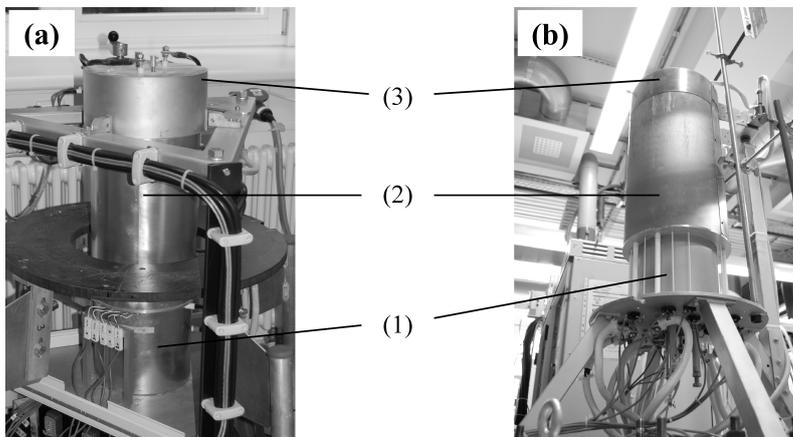
Insgesamt zeigen diese theoretischen Betrachtungen zum stabilen wandabgelösten Kristallwachstum einen komplexen Zusammenhang zwischen Meniskusform bzw. Gapbreite und den Druckverhältnissen am Meniskus bzw. den lokalen thermischen Bedingungen. Hinzu kommt, dass der Kontakt- sowie Wachstumswinkel eine wesentliche Rolle spielen, wobei vor allem für die Bedingung  $(\theta + \alpha \geq \pi)$  stabiles wandabgelöstes Wachstum prognostiziert wird. Die Druckdifferenz  $(p_C - p_H)$  sollte laut den Berechnungen zur Gapbreite im Bereich des hydrostatischen Drucks  $p_h$  liegen. Wird der hydrostatische Druck sehr stark überschritten, so kann es zum Druckausgleich unter Blasenbildung kommen [DDG01, SYD09]. Vorteilhaft für wandabgelöstes Wachstum ist außerdem eine geringe Durchbiegung der Isothermen des Temperaturfeldes und der Phasengrenze sowie variierende Abstände zwischen den Isothermen, so dass sich der Meniskus immer unterhalb der Schmelzisoothermen befindet und ein Re-Attachment während der Züchtung vermieden wird.

## Kapitel 3

# Versuchsanlagen und numerische Simulation

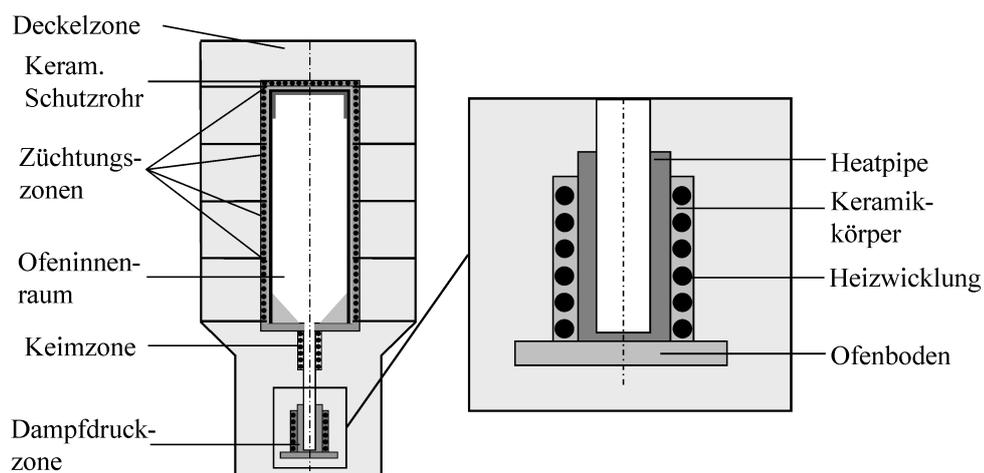
### 3.1 Die Züchtungsanlagen und das Ampullenverfahren

Für die Durchführung der Züchtungsexperimente standen zwei ähnlich aufgebaute Kristallzuchtöfen nach dem VGF-Prinzip zur Verfügung. Sie ermöglichen die VGF-Einkristallzuchtung unter Atmosphärendruck und Temperaturen bis 1300 °C. Es können Kristalle mit einem Durchmesser von maximal 2 Zoll bzw. 3 Zoll gezüchtet werden. In Abb.3.1 sind beide Laboröfen zu sehen. Sie wurden in [Wun06] und [Lan09] bereits ausführlich beschrieben wurden.



**Abbildung 3.1:** VGF-Anlagen für Kristalldurchmesser von max. (a) 2 Zoll und (b) 3 Zoll.

Die Öfen besitzen einen modularen, axialsymmetrischen Aufbau. Die Einstellung und Aufrechterhaltung des eingestellten thermischen Regimes wird durch sieben separat voneinander regelbare Heizzonen gewährleistet. Es können drei verschiedene Bereiche unterschieden werden. Im unteren Teil befindet sich die Dampfdruckzone (1), es folgen die Keimheizung bzw. -zone und der Züchtungsteil mit vier Heizzonen (2) sowie der Deckelheizer (3). Die Zonen bestehen aus einem Trägermaterial aus gesintertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Kanthal-Heizwicklungen ( $\text{FeCrAl}$ -Legierung) mit unterschiedlichen Durchmessern. Der Deckelheizer ist zur Stabilisierung der Temperaturen im oberen Teil des Ofens vorgesehen. Über DC-Netzgeräte erfolgt die Stromversorgung für die Ofenheizung. Als Wärmedämmstoff im Ofen wurde KVS 164-Material ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramikfasern) eingesetzt. Die äußere Ofenhülle besteht aus einem dünnen Edelstahlblech. Abb. 3.2 zeigt den schematischen Querschnitt der gesamten Anlagen sowie der Dampfdruckzone.

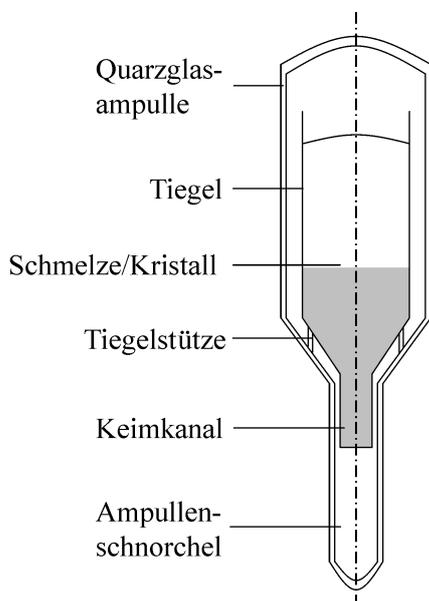


**Abbildung 3.2:** (a) Schematische Darstellung der VGF-Anlagen und (b) der Dampfdruckzone in der Vergrößerung.

Die experimentelle Züchtungsanordnung wird im Ofeninnenraum, der von einem keramischen Schutzrohr umgeben ist, platziert. Das Schutzrohr dient dem Ausgleich von Temperaturschwankungen an den Stoßstellen der Züchtungszonen und dem Schutz der Heizzonen bei einem Bruch der Versuchsanordnung. Die Temperaturmessung in den einzelnen Heizzonen erfolgt über jeweils ein Regelungs- und ein Kontrollthermoelement, die nach außen

über Ausgleichsleitungen zu der Vergleichsstelle eines Smartlinks<sup>®</sup> (Keithley Instruments Inc., KMN-TC42-RS485-C) geführt werden. Diese Smartlinks<sup>®</sup> verstärken und digitalisieren das Signal, welches in Intervallen von ca. 3 s von einem Steuerrechner abgefragt wird. Für die Prozessregelung werden für jede Heizzone Temperatur-Zeit-Programme vorgegeben. PID-Softwareregler im Steuerrechner und A/D-Wandler an den DC-Netzgeräten übertragen die Ofenleistung über die Ausgabe einer Sollspannung an die Heizzonen. Zur Kontrolle werden Ist-Spannung und -Strom an den Rechner zurückgesandt. Die Prozessregelung ist gut reproduzierbar und mit einer Regelabweichung von weniger als  $\pm 0,1$  K im Hochtemperaturbereich sehr genau und zuverlässig.

Jede Anlage ist mit einer Dampfdruckzone ausgestattet, welche aufgrund des großen geometrischen Abstandes zu den anderen Heizzonen thermisch separiert ist. Somit ist es möglich, innerhalb der Versuchsanordnung durch die lokale thermische Manipulation eines flüchtigen Materials (Dampfdruckquelle) bestimmte Partialdrücke zu erzeugen. Der Aufbau der experimentellen Anordnung ist in Abb. 3.3 dargestellt.



**Abbildung 3.3:** Skizze einer experimentellen Versuchsanordnung nach dem Ampullenverfahren.

Es wird das Ampullenverfahren angewendet, bei dem der Tiegel mit Hilfe einer Tiegelstütze in einer geschlossenen Quarzglasampulle platziert wird. Der Tiegel besteht aus einem Zylinder, einem Konus und einem schmalen Keimkanal im unteren Bereich. Die Länge

des Schnorchels der Quarzglasampulle kann so gewählt werden, dass sich sein Boden im Bereich des Dampfdruckofens befindet. Wird eine Dampfdruckquelle dort platziert, so kann bei der Züchtung von Verbindungshalbleitern der Dissoziationsdruck einer flüchtigen Komponente in der Schmelze kompensiert werden. Dieses Verfahren kommt z.B. bei der Einkristallzüchtung von GaAs mit As-Quelle zum Einsatz, um das Ausdampfen des As zu verhindern und die Stöchiometrie der Schmelze und des Kristalls konstant zu halten [AKJ<sup>+</sup>87]. Durch den geringen Zonendurchmesser und die integrierte aus Edelstahl gefertigte Heatpipe entsteht innerhalb der Zone über einen axialen Bereich von ca. 4 cm ein Plateau konstanter Temperatur. Somit ist eine exakte und reproduzierbare Einstellung des Partialdruckes möglich.

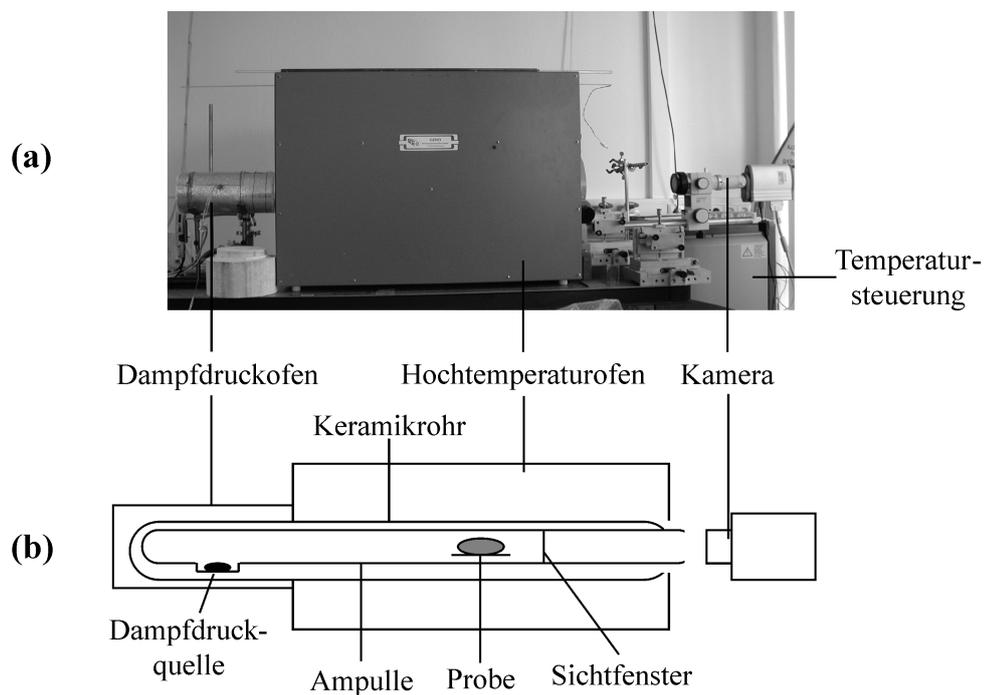
Für die thermische Charakterisierung der Anlagen wurden axiale Temperaturprofile bei den für die Züchtungsexperimente erforderlichen Temperaturen aufgenommen. Dafür wurde eine Quarzglasampulle mit Graphit-Testkörper präpariert, evakuiert und eingesetzt. Mit Hilfe eines Thermoelementes erfolgte die Temperaturentnahme entlang der z-Achse des Testkörpers, der die Form eines VGF-Kristalls mit einer schmalen Bohrung entlang der Symmetrieachse besitzt. In Kap. 5.1 sind diese Messungen für die durchgeführten Züchtungsexperimente dargestellt.

### 3.2 Die Sessile-Drop-Anlage

Wie in Kap. 2.3 erwähnt, spielt bei der wandabgelösten VGF-Kristallzüchtung u. a. der Kontaktwinkel zwischen Schmelze und Tiegelmaterialeine wichtige Rolle. Für die Aufrechterhaltung eines stabilen Kristallwachstums ohne Tiegelkontakt sollte der Kontaktwinkel möglichst Werte größer  $150^\circ$  annehmen und die Bedingung  $(\theta + \alpha \geq \pi)$  erfüllt sein. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen zum Benetzungsverhalten von Halbleiterschmelzen auf verschiedenen Substraten und unter Einfluss unterschiedlicher Gasatmosphären mit Hilfe der Sessile-Drop-Methode durchgeführt. Dabei sollte geklärt werden, inwieweit die Oberflächenbeschaffenheit des Tiegelmateriale und die Zusammensetzung der umgebenden Atmosphäre den Kontaktwinkel der Halbleiterschmelzen beeinflussen.

Das Sessile-Drop-Verfahren beruht auf der fotografischen Profilaufnahme eines Flüssigkeits-

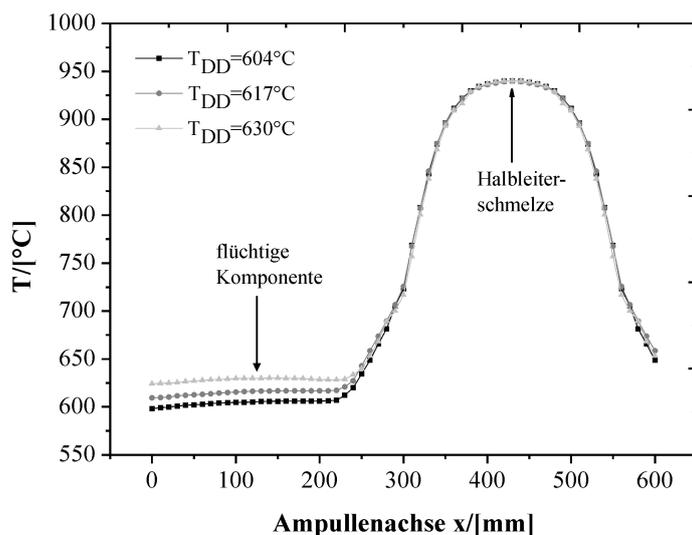
tropfens, der auf einer festen Oberfläche sitzt. Dazu wurde eine Sessile-Drop-Anlage für Hochtemperaturschmelzen verwendet. Die Anlage wurde mit einem zusätzlichen Dampfdruckofen ausgestattet, in dem sich das Quellenmaterial zur Erzeugung der Gasatmosphären befindet. Eine ähnliche Anordnung wurde bereits in der Literatur für die Bestimmung der Oberflächenspannung von GaAs unter verschiedenen As-Dampfdrücken beschrieben [RM91]. In Abb. 3.4 ist die um die Dampfdruckzone erweiterte Anlage dargestellt.



**Abbildung 3.4:** (a) Foto und (b) schematischer Aufbau der Sessile-Drop-Anlage mit Spezialampulle.

Sie besteht im Wesentlichen aus dem Hochtemperaturofen und dem Dampfdruckofen, in denen sich eine Ampulle mit der zu untersuchenden Halbleiterprobe und der Dampfdruckquelle befindet. Die fotografische Aufnahme der Tropfen erfolgte mit einer CCD-Kamera, die mit der Steuer- und Auswertesoftware eines angeschlossenen Computers kommuniziert. Für die exakte Platzierung der Halbleiterprobe und des Quellenmaterials wurde für die modifizierte Anlage eine entsprechende Quarzglasampulle entwickelt, die ebenfalls in Abb. 3.4b als Skizze zu sehen ist.

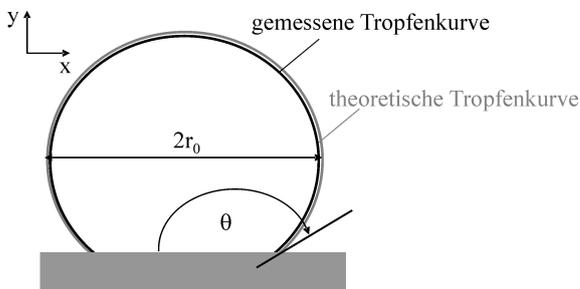
Der Hochtemperaturofen ist ein Rohrofen mit drei separat voneinander regelbaren Heizzonen. Die Heizkassetten bestehen aus Kanthal-Super-Heizelementen und einer in ein Edelstahlblech eingefassten Isolierung. Die Regelungsanlage befindet sich in einem externen Gehäuse. Das Gerät gewährleistet eine maximale Temperatur von 1600 °C. Die separat regelbare Dampfdruckzone ermöglicht die Einstellung eines Temperaturplateaus in dem für praktische Fälle interessanten Temperaturbereich von 450 bis 630 °C. Durch die Integration der zusätzlichen Heizzone in die vorhandene Anlage kann der Dampfdruck einer flüchtigen Komponente in der Ampulle definiert eingestellt und verändert werden. Zur Verdeutlichung der thermischen Bedingungen in der Sessile-Drop-Anlage sind in Abb. 3.5 ausgewählte Temperaturprofile, die in einer Dummy-Ampulle mit Hilfe eines Thermoelementes gemessen wurden, dargestellt.



**Abbildung 3.5:** Ausgewählte Temperaturprofile in der Sessile-Drop-Anlage.

Im Hochtemperaturofen zeigt sich ein reproduzierbarer, symmetrischer Temperaturverlauf mit einem ausgedehnten Plateaubereich in der Ofenmitte, wo die Halbleiterprobe platziert wird. Ebenfalls reproduzierbare thermische Bedingungen können im Dampfdruckofen eingestellt werden. Auch hier ergibt sich ein Temperaturplateau, in dessen Mitte die Dampfdruckquelle positioniert wird. Der Hochtemperaturofen hat, wie aus dem Kurvenverlauf ersichtlich ist, keinen Einfluss auf die thermischen Bedingungen im Dampfdruckofen. Aus dem aufgenommenen Tropfenprofil kann mit Hilfe eines in Microsoft Visual Studio® und

Mathematica<sup>®</sup> erstellten Programms, welches auf einem von A. Tegetmeier [Teg95] entwickelten Verfahren basiert und im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt wurde, die Oberflächenspannung  $\sigma_{lg}$  und der Kontaktwinkel  $\theta_e$  in einem Schritt bestimmt werden. Die in Abb. 3.6 dargestellte theoretische Tropfenform wird auf der Grundlage der Gln. 2.35 und 2.39 in entdimensionalisierter Form berechnet. Neben dem Radius  $r_0$  tritt dabei die statische Bondzahl  $B$  als weiterer wichtiger Parameter auf. Sie stellt das Verhältnis der durch die Schwerkraft hervorgerufenen Spannung zur Oberflächenspannung dar [Teg95] und ergibt sich aus  $B = (\rho_l g)/(\sigma_{lg} r_0^2)$ .



**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung der Anpassung einer theoretischen Tropfenform an das gemessene Tropfenprofil zur Berechnung von  $\sigma_{lg}$  und  $\theta$ .

Die Parameter  $B$  und  $r_0$  werden mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt und die sich dabei ergebenden Kurven können direkt in das Bild eines Tropfens eingeblendet werden. Die grafische Oberfläche des Auswerteprogramms ermöglicht es, manuelle Änderungen von  $r_0$  und der Kurvenposition direkt im Bild vorzunehmen. Der Abbruch erfolgt, sobald eine befriedigende Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und berechneten Profil vorliegt.

Der Kontaktwinkel kann wie in Abb. 3.6 zu sehen anhand der berechneten Tropfenform durch Anlegen einer Tangente im Berührungspunkt des Tropfens mit seiner Unterlage ermittelt werden. Die Bestimmung der Schmelzdichte erfolgt aus der Integration des Tropfenprofils. Voraussetzung für die Berechnung sind neben einer Datentabelle mit den Pixelkoordinaten der gemessenen Kurve die Kenntnis der Masse und der Höhe (in Pixeln) des realen Tropfens. Letzteres wird vom Programm aus der Datentabelle selbst ermittelt. Aus diesen Werten werden das Volumen und die Dichte des Schmelztropfens berechnet. Die Anpassung der Größe des theoretisch berechneten Tropfens wird durch einen Skalierungsfaktor vorgenommen. Er wird durch Vergleich der berechneten Dichte mit Tabellenwerten

vom Auswerteprogramm ermittelt. Der Skalierungsfaktor entspricht der Vergrößerung des aufgenommenen Tropfenbildes verglichen mit dem realen Tropfen.

Vorteil der Sessile-Drop-Methode ist die hohe Messgenauigkeit auch bei hohen Temperaturen. Des Weiteren können die Messbedingungen, wie Atmosphäre und Druck, genau kontrolliert werden, da sich die zu messenden Substanzen in einem geschlossenen System befinden. Das entwickelte Programm vereinfacht die numerischen Berechnungen und ermöglicht die gleichzeitige Bestimmung der Oberflächenspannung und des Kontaktwinkels.

### 3.3 Eigenschaften und Präparation der verwendeten Materialien

Bei den hier durchgeführten experimentellen Arbeiten wurden die Halbleitermaterialien Germanium (Ge) und Galliumantimonid (GaSb) eingesetzt. Beide Materialien eignen sich wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes besonders gut für die Züchtung in geschlossenen Quarzglasampullen. Aufgrund seines inerten Verhaltens und der thermischen Stabilität auch bei hohen Temperaturen kam pyrolytisches Bornitrid (pBN) bei der Kristallzüchtung und den Sessile-Drop-Untersuchungen als Tiegel- bzw. Substratmaterial zum Einsatz. Die bei allen Experimenten verwendeten Quarzglasampullen (QSil, Quarzschmelze Ilmenau GmbH) wurden vor den Experimenten entfettet, gespült und für drei Stunden bei 900 °C unter Vakuum ausgeglüht. Die Präparation der Materialien und die Bestückung des Tiegels und der Ampulle erfolgte in einem Reinraum der Klasse 10.

#### *Pyrolytisches Bornitrid*

Die verwendeten Tiegel aus pyrolytischem Bornitrid waren Spezialanfertigungen. Auf die besondere Geometrie wird in Kap. 5.1 ausführlich eingegangen. pBN wird mittels eines Heißwandreaktor-CVD-Verfahrens hergestellt [Moo90]. Seine Kristallstruktur ist hexagonal mit sich abwechselnden B- und N-Atomen in a- und c-Richtung, wodurch es stark anisotrope Eigenschaften besitzt. So ist der thermische Ausdehnungskoeffizient senkrecht zur Abscheiderichtung bzw. parallel zur c-Achse mit  $36 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  größer als parallel zur a-Achse mit  $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [NH98]. Ebenfalls unterschiedlich ist die Wärmeleitfähigkeit, 63 W/mK in a-Richtung und 3 W/mK in c-Richtung. Aufgrund der Kristallstruktur und der durch

den Abscheidprozess gewährleisteten hohen Reinheit des Materials ist es chemisch und thermisch sehr stabil. Gegenüber Halbleiterschmelzen verhält es sich inert, da keine Reaktion mit Sauerstoff, wie es bei Quarztiegeln vorkommt, stattfinden kann [Moo90].

Vor den Experimenten wurden die Tiegel entfettet, mit Königswasser gesäubert, gespült, getrocknet und bei ca. 1000 °C ausgeglüht. Für die Sessile-Drop-Messungen wurde jeweils ein ca. 20 mm x 20 mm großes pBN-Substrat verwendet. Im Anhang A in Tabelle A.1 sind die für die hier beschriebenen experimentellen und numerischen Arbeiten wichtigen Eigenschaften von pBN aufgeführt.

#### *Halbleitermaterialien*

Die für die Kristallzucht und die numerische Simulation wichtigen Eigenschaften der Halbleitermaterialien sind in Anhang A in Tabelle A.2 zusammengefasst.

Germanium eignet sich aufgrund seines relativ niedrigen Schmelzpunktes und des vernachlässigbar kleinen Dampfdrucks bei Prozesstemperaturen bis ca. 1000 °C besonders gut für die Untersuchungen zur Einkristallzucht mittels dVGF-Verfahren. Dazu wurde hochreines, polykristallines Ausgangsmaterial (9N), welches in Stücken vorlag, und jeweils ein einkristalliner Keim mit  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung verwendet. Vor dem Einsatz wurden die Keime genau an die konische Form des Keimkanals angepasst. Dies erfolgt mit Hilfe einer Präzisionsdrehbank und durch anschließendes Ätzen mit einer Ätzlösung aus  $\text{HNO}_3$  (65%) :  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (100%) :  $\text{HF}$  (40%) = 5 : 3 : 3.

Die polykristallinen Stücke wurden ebenfalls mit der genannten Ätzlösung gesäubert. Es folgten Spülung (säurefrei) und Trocknung des Materials. Die Dotierung von Ge erfolgte mit Ga, wobei soviel Ga hinzugegeben wurde, dass in der Schmelze eine Dotierstoffkonzentration von ca.  $1,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  gewährleistet war. Für die Untersuchungen zum Kontaktwinkel kamen kleine polykristalline Ge- (bzw. GaSb)-Stücke (ca. 1-2 g) zum Einsatz.

### **3.4 Das numerische Simulationsprogramm**

Numerische Simulationen der Züchtungsexperimente wurden mit Hilfe des kommerziell verfügbaren Softwarepaketes CrysMAS<sup>®</sup> durchgeführt [FVFM07]. Die Modellierung hat

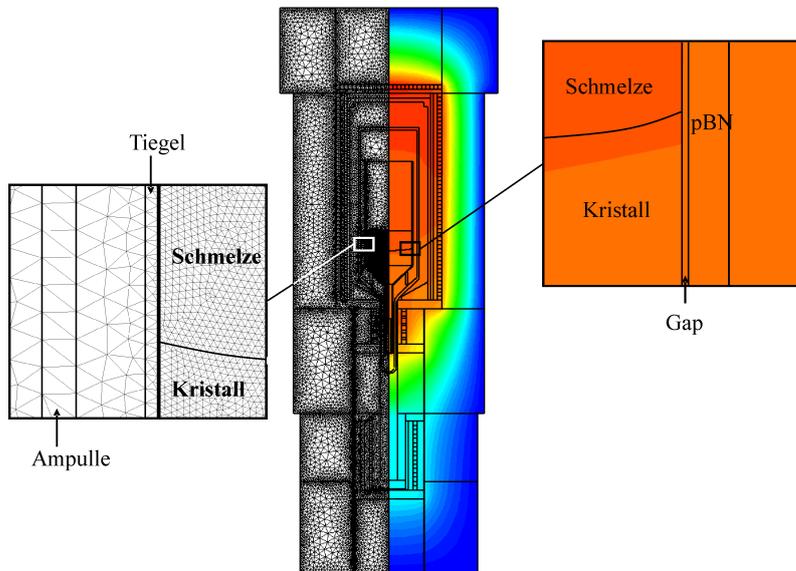
den Vorteil, dass der experimentelle Aufbau, die Prozessparameter oder die Materialeigenschaften schnell und effektiv geändert werden können. Des Weiteren ist es möglich, experimentell nicht zugängliche Effekte wie z.B. die Strömungsbedingungen in der Schmelze bei hohen Temperaturen abzuschätzen und Prozessparameter zu berechnen.

Das Programm CrysMAS<sup>®</sup> wurde speziell für die globale thermische Modellierung von Kristallzüchtungsprozessen in komplexen Ofenanordnungen mit axialer Symmetrie entwickelt. Zudem bietet das Programm die Möglichkeit auf der Basis der berechneten thermischen Bedingungen lokale Simulationen von Konvektions- und Transportprozessen in der Schmelze und Spannungsfeldern im Kristall (v.Mises-Spannung) durchzuführen. Die Rechnungen basieren auf der Diskretisierung der Differentialgleichungen nach der Finiten-Elemente-Methode (FEM) auf einem numerischen Hybridgitter, wobei ein unstrukturiertes Dreiecksgitter für die Simulation der Temperatur- und Spannungsfelder verwendet wird. Ein strukturiertes Gitter kann zur Berechnung von Strömungen in der Schmelze eingesetzt werden. Die FEM-Methode wird aufgrund ihrer Flexibilität häufig für praktische Anwendungen mit komplizierten Geometrien eingesetzt [Kur98].

Für die Durchführung der Simulation wird ein zweidimensionales Modell der Geometrie des ZüchtungsOfens erstellt. Den Regionen im Modell sind dann Materialparameter zuzuweisen. Anschließend erfolgt die Generierung des numerischen Gitters. In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten numerischen Berechnungen wurde ausschließlich das Dreiecksgitter verwendet, wobei in verschiedenen Regionen und entlang verschiedener Linien der Züchtungsgeometrie unterschiedliche Kantenlängen festgelegt wurden. In Abb. 3.7 ist das verwendete globale Modell sowie das numerische Gitter und eine beispielhafte thermische Berechnung im Gapbereich abgebildet. Tab. 3.1 fasst die Gitterparameter zusammen. Die Beschränkung des feineren Gitters auf die Regionen des Halbleitermaterials und des Tiegels bzw. Gaps ermöglichen eine genaue Berechnung der Temperaturverteilung in diesen Bereichen und eine zeitnahe Kalkulation im gesamten globalen Modell.

Am Rand einer Region ändern sich die physikalischen Eigenschaften des Materials durch die Nähe zum angrenzenden Bereich. Um mögliche Berechnungsfehler zu vermeiden, wurde entlang der Regiongrenzen ebenfalls ein feineres Gitter als in der Regionmitte gewählt. Der

fit slope definiert dabei wie schnell sich die Kantenlänge vom Rand zur Mitte vergrößert. Germanium wurde als Modells substanz eingesetzt.



**Abbildung 3.7:** Globales numerisches Modell der dVGF-Anordnung mit numerischem Gitter (links) und dem Temperaturfeld (rechts).

**Tabelle 3.1:** Definierte Kantenlängen für das numerische Gitter.

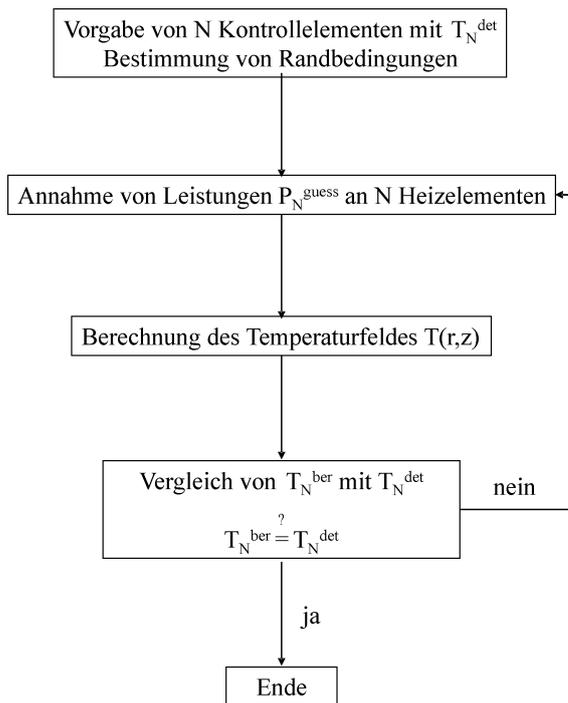
Region	Kantenlänge in der Mitte einer Region in [m]	Kantenlänge am Rand einer Region in [m]	fit slope
Tiegel/Gap	0,01	0,002	0,3
Schmelze/Kristall	0,0005	0,0005	0,1
übrige Regionen	0,1	0,02	0,2

**Tabelle 3.2:** Randbedingungen und Prozessparameter bei der numerischen Simulation.

Außentemperatur am Ofen: 300 K	Druck: $1,0133 \cdot 10^5$ Pa
Züchtungsgeschwindigkeit: 3-5 mm/h	Gapbreite: 50-200 $\mu\text{m}$

Nach der Vorgabe sinnvoller Randbedingungen und Prozessparameter (siehe Tab. 3.2) wurde die Simulation gestartet, wobei der Fokus auf der Berechnung des Temperaturfeldes lag.

Die Berechnung des Temperaturfeldes erfolgte im inverse Modus. Das Prinzip der inversen Simulation ist in Abb. 3.8 als vereinfachtes Flussdiagramm dargestellt.



**Abbildung 3.8:** Prinzip der inversen Simulation nach der Newton-Methode [Kur98].

Innerhalb des globalen Modells wird eine Anzahl  $N$  von Kontrollelementen mit bestimmten Temperaturen  $T_N^{\text{det}}$  vorgegeben, wobei im hier angewendeten Fall  $1 \leq N \leq 7$  gilt. Das Programm soll auf Grundlage dieser Kontrollpunkte und unter Berücksichtigung der Randbedingungen die Leistung von  $N$  ( $1 \leq N \leq 7$ ) Heizelementen berechnen. Dafür muss es zunächst Ausgangsleistungen  $P_N^{\text{guess}}$  definieren, mit denen dann das Temperaturfeld simuliert wird. Sind die so berechneten Temperaturen  $T_N^{\text{ber}}$  an den Kontrollelementen gleich den vorher definierten Temperaturen, so wird die Kalkulation beendet. Ist  $T_N^{\text{ber}} \neq T_N^{\text{det}}$ , so werden neue Leistungen angenommen und das Temperaturfeld erneut berechnet. In [Kur98] werden der Algorithmus und die verwendeten Differentialgleichungen der hier vereinfacht dargestellten Newton-Methode zur inversen Simulation ausführlich beschrieben.

Bei der hier durchgeführten Simulation wurde ein Kontrollpunkt, der die Phasengrenze markiert, vorgegeben und die Leistung eines Heizers berechnet. Die Werte für die anderen sechs Heizer wurden festgelegt. Die Höhe der Phasengrenze und die durchschnittlichen Heizerleistungen wurden experimentell an der VGF-Ofenanlage für die zur Kristallzucht benötigten thermischen Profile bestimmt. Als Resultat der Berechnungen konnten anhand der Durchbiegung der Phasengrenze und der in einem zweiten Schritt berechneten v.Mises-Spannung im kristallinen Bereich qualitative Aussagen über den Einfluss des Gaps auf die thermischen Verhältnisse während der Züchtung und über die Kristallqualität gemacht werden. Es erfolgte die Variation der Züchtungsgeschwindigkeit und der Gapbreite (siehe Tab. 3.2). Zum Vergleich wurden außerdem Berechnungen nach dem konventionellen VGF-Verfahren ohne Gap durchgeführt.

Abweichungen der Ergebnisse von den realen Bedingungen können durch unzureichende Kenntnisse der Materialeigenschaften entstehen. Des Weiteren müssen aufgrund der Unzugänglichkeit des gesamten thermischen Feldes und bestimmter Parameter wie der Druck in der Ampulle und die Änderung der Gapbreite während der Züchtung Annahmen im numerischen Modell gemacht werden. So wurde ein Gap konstanter Breite zwischen Germanium und Tiegel über die gesamte Tiegellänge bis zum Ende des Halbleitermaterials angenommen. Im Gasraum unter dem Keim, im Gap und über der Schmelze wurde ein konstanter Argondruck von  $1 \cdot 10^5$  Pa angenommen. Trotz dieser Unsicherheiten liefert das entwickelte numerische Modell ein gutes Abbild der experimentellen Situation, was sich unter anderem in einer guten Übereinstimmung zwischen berechneter und experimentell bestimmter Phasengrenzdurchbiegung zeigt.

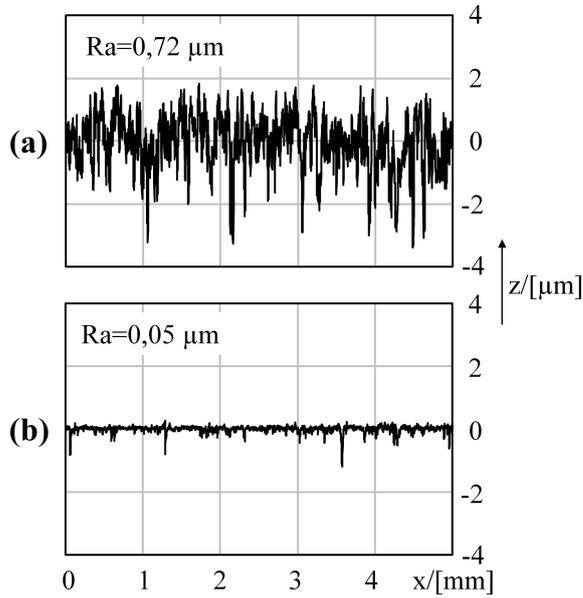
## Kapitel 4

# Untersuchung des Kontaktwinkels

### 4.1 Tiegelrauhigkeit und thermodynamische Betrachtungen

Die Sessile-Drop-Untersuchungen wurden genutzt, um das Benetzungsverhalten der Halbleiterschmelzen gegenüber dem Tiegelmaterial bei den in Kap. 5 beschriebenen Züchtungsprozessen zu ermitteln. Dabei lag der Fokus auf der Kontaktwinkelmessung an Ge und GaSb auf pBN-Substraten mit unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit, um das für die Züchtungsexperimente geeignete Tiegelmaterial zu bestimmen. Außerdem wurde im Hinblick auf das aktive dVGF-Verfahren (siehe Kap. 5.1) der Einfluss verschiedener flüchtiger Komponenten auf Ge analysiert.

Die Oberflächenbeschaffenheit der pBN-Substrate wurde anhand ihrer mittleren Rauigkeit charakterisiert. Dazu erfolgte die Messung von Oberflächenprofilen an einem konfokalen 3D-Mikroskop ( $\mu$ surf, nanofocus AG, Oberhausen) und die Berechnung des Ra-Wertes, der sich aus dem mittleren Abstand der Messpunkte auf der Oberfläche zur Mittellinie ergibt. Dabei schneidet die Mittellinie innerhalb der Bezugsstrecke das gemessene Profil so, dass die Profilabweichungen bezogen auf die Mittellinie minimal werden. Die gemessenen Profile sind in Abb. 4.1 dargestellt. Für das bei der VGF-Züchtung üblicherweise eingesetzte pBN (pBNr) ergab sich ein Wert von  $R_a = 0,72 \mu\text{m}$ . Das ebenfalls kommerziell verfügbare polierte pBN (pBNg) weist dagegen eine deutlich geringere Rauigkeit von  $R_a = 0,05 \mu\text{m}$  auf.



**Abbildung 4.1:** Oberflächenprofile von (a) konventionellem und (b) poliertem pBN.

Als mögliche Quellenmaterialien für die Züchtung von Ge-Kristallen mit dem aktiven dVGF-Verfahren wurden Zink und Arsen untersucht, da diese Substanzen im experimentell relevanten Temperaturbereich signifikante Partialdrücke aufweisen. Für einen reinen Stoff kann der Dampfdruck mit Hilfe der Clausius-Claperyon-Gleichung (Gl. 4.1) berechnet werden ( $H_V$  - Verdunstungsenthalpie) [Atk01].

$$\ln \frac{p'}{p} = \frac{\Delta H_V}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \quad (4.1)$$

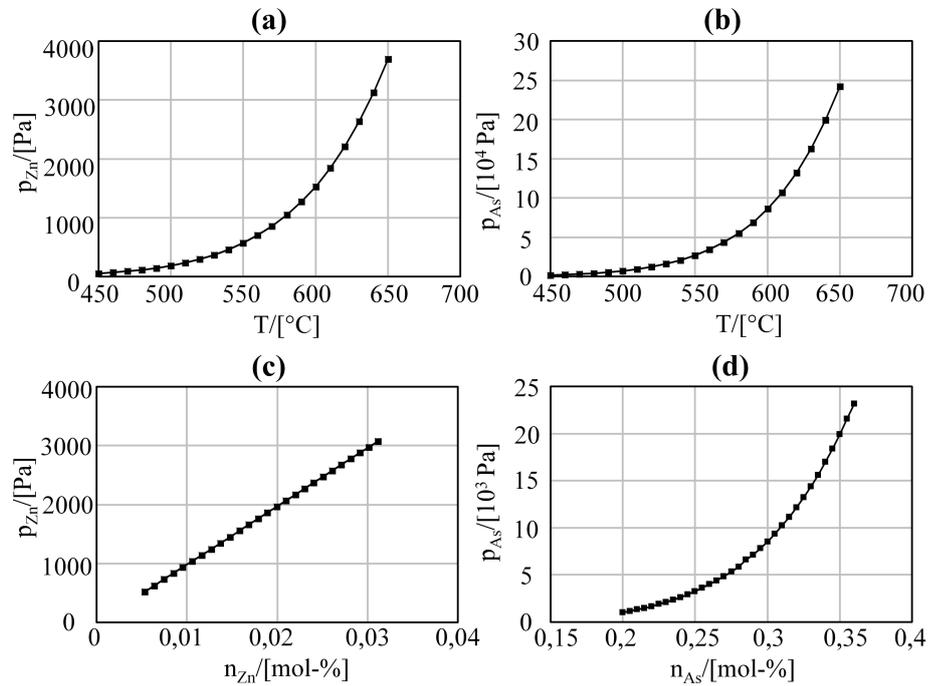
Mit  $\ln(x) = \ln(10) \cdot \log(x)$  kann Gl. 4.1 umgewandelt werden zu

$$\log(p) = A - \frac{B}{T} \quad (4.2)$$

Die stoffspezifischen Konstanten A und B ergeben sich aus

$$A = \frac{\Delta H_V}{R \cdot \ln 10 \cdot T_B} + \log(p_B), \quad B = \frac{\Delta H_V}{R \cdot \ln 10} \quad (4.3)$$

Auf Basis der Gln. 4.1 - 4.3 wurden die Dampfdrücke von Zn und As in Abhängigkeit von der Temperatur mit dem kommerziell verfügbaren Softwarepaket FactSage<sup>®</sup> berechnet. Die Ergebnisse der Rechnung sind in Abb. 4.2a und b dargestellt.



**Abbildung 4.2:** Möglicher Partialdruck von (a) Zink und (b) Arsen in der Sessile-Drop-Anlage und der daraus im Gleichgewicht resultierende Eintrag von (c) Zink- und (d) Arsen in die Schmelze bei 940 °C.

Die berechneten Daten zum Zn-Dampfdruck (Abb. 4.2a) zeigen einen stetigen Anstieg des Partialdruckes mit der Temperatur. Der bei den Züchtungsexperimenten notwendige Partialdruck ist von dem hydrostatischen Schmelzdruck abhängig, der je nach Schmelzhöhe im Bereich von  $p_h(\text{Ge}) = 3000 - 4300$  Pa liegt. Bei einer maximal einstellbaren Temperatur von  $T_{DD} = 630$  °C in der Dampfdruckzone der VGF-Öfen kann ein Zn-Partialdruck von maximal 2630 Pa erzeugt werden. Das alternativ zum Zink eingesetzte flüchtige Material Arsen besitzt bei gleicher Temperatur einen wesentlich höheren Dampfdruck von  $p_{As} = 16,3 \cdot 10^4$  Pa (siehe Abb. 4.2b). Der maximale hydrostatische Druck der Schmelze in den Züchtungsexperimenten von  $p_h(\text{Ge}) = 4300$  Pa wird bereits bei einer Temperatur der As-Dampfdruckquelle von  $T_{DD} = 485$  °C kompensiert.

Neben der Kenntnis von  $p_{Zn}(T)$  bzw.  $p_{As}(T)$  ist die Wechselwirkung zwischen der Zn- bzw. As-Gasphase und dem Ge-Tropfen zu berücksichtigen. Germanium hat bei der für die Sessile-Drop-Messungen eingestellten Prozesstemperatur von  $T = 940$  °C einen geringen

Dampfdruck ( $p_{\text{Ge}} = 3 \cdot 10^{-4}$  Pa), deshalb ist hier nur der Übergang des Zinks bzw. Arsens in die Germaniumschmelze relevant. Bei Verwendung einer unerschöpflichen Zn- bzw. As-Quelle bleibt die Zusammensetzung der Gasphase konstant. Der Ge-Tropfen nimmt über die Gasphase Zn bzw. As solange auf bis sich ein Gleichgewicht zwischen der entstandenen Ge-Zn- bzw. Ge-As-Legierung und der Gasphase eingestellt hat. Abb. 4.2c und d zeigen die Gleichgewichtszusammensetzung der Ge-Phase in Abhängigkeit vom Zn- bzw. As-Partialdruck für eine konstante Temperatur von 940 °C. Mit steigendem Dampfdruck in der Gasphase steigt der gelöste Zn- bzw. As-Gehalt innerhalb der kondensierten Ge-Phase. Für die Untersuchungen am System Ge-Zn wurden unterschiedliche Zn-Dampfdrücke in der Versuchsanordnung etabliert. Bei der Sessile-Drop-Messung von Ge unter As-Atmosphäre wurde der As-Partialdruck konstant gehalten. Tab. 4.1 fasst dazu die wichtigsten thermodynamischen Werte zusammen.

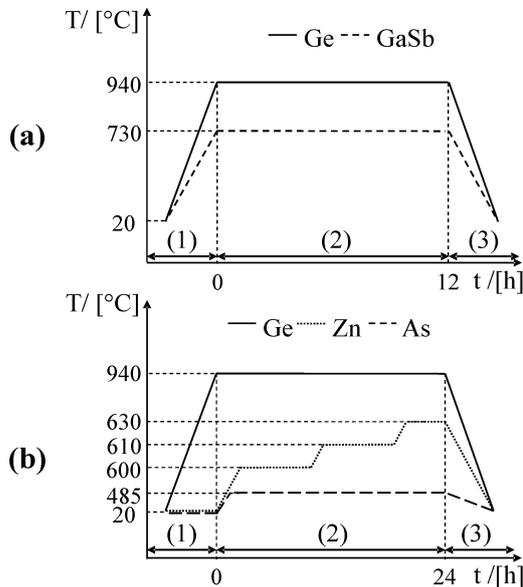
**Tabelle 4.1:** Zusammenhang zwischen Temperatur, Zn- bzw. As-Partialdruck und Zn- bzw. As-Gehalt in der Ge-Schmelze.

Dampfdruckquelle	$T_{\text{DD}}$ in [°C]	$p_{\text{DD}}$ in [Pa]	$x_{\text{Zn}}/x_{\text{As}}$ in [Masse-%]
Zn	600	1531	1,6
Zn	610	1842	1,9
Zn	630	2631	2,7
As	485	4305	26,5

## 4.2 Sessile-Drop-Messungen

Für die Durchführung der Sessile-Drop-Messungen wurden jeweils 0,8-1 g Ge, 1,2-1,5 g GaSb und je 1 g Zn und As gesäubert und wie in Abb. 3.4 in Kap. 3.2 dargestellt in Quarzglasampullen positioniert, die anschließend verschlossen wurden. Die Kontaktwinkelbestimmung von Ge auf unterschiedlichen pBN-Substraten wurden ohne Dampfdruckquelle unter dynamischem Vakuum ( $p = 0,5$  Pa) durchgeführt. Bei den Untersuchungen am GaSb wurde die Ampulle aufgrund des nicht vernachlässigbaren Sb-Dampfdruckes am Schmelzpunkt des Halbleiters von 0,1 Pa [Had85] vor dem Einsatz in die Sessile-Drop-Anlage evakuiert und verschlossen. Abb. 4.3a zeigt das thermische Regime zu diesen Ver-

suchsreihen.

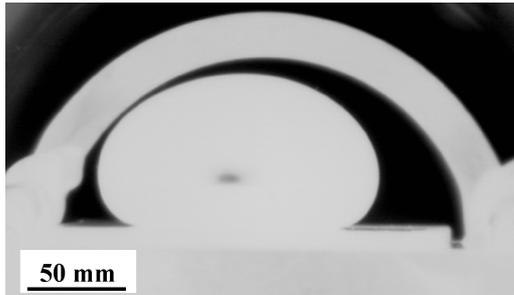


**Abbildung 4.3:** Thermisches Regime für (a) die Sessile-Drop-Messungen am Ge und GaSb auf unterschiedlichen Substraten und (b) für die Bestimmung des Kontaktwinkels von Ge auf pBN unter Einfluss von Zn bzw. As. (1) Aufheizen, (2) Messung, (3) Abkühlen.

Nach dem Aufheizen (1) der Ampullen im Hochtemperaturofen auf  $T_{\text{Ge}} = 940$   $^{\circ}\text{C}$  bzw.  $T_{\text{GaSb}} = 730$   $^{\circ}\text{C}$  erfolgte die Aufnahme der Tropfenprofile in Abhängigkeit von der Prozesszeit (2), um die Änderung des Kontaktwinkels durch eventuelle chemische Reaktionen mit dem Substrat zu untersuchen. Im Anschluss wurde die Anordnung langsam abgekühlt (3). Der thermische Prozessverlauf zur Bestimmung des Kontaktwinkels von Ge unter Zn- bzw. As-Dampfdruck ist in Abb. 4.3b anhand der Temperatur-Zeit-Diagramme veranschaulicht. Die Ampullen für die Untersuchungen wurden nach der Positionierung der Proben evakuiert ( $p = 0,5$  Pa) und verschlossen. Zunächst erfolgte das Aufschmelzen des Germaniums ( $T_{\text{Ge}} = 940$   $^{\circ}\text{C}$ ) im Hochtemperaturofen (1). Nach Einstellung des Temperaturgleichgewichts erfolgte die Etablierung der Dampfdrücke durch langsames Aufheizen des Dampfdruckofens. Um den Einfluss verschiedener Zn-Dampfdrücke zu analysieren, wurden bei den Messungen am System Ge-Zn unterschiedliche Temperaturen im Dampfdruckofen eingestellt (2). Bei den Untersuchungen am System Ge-As blieb der As-Partialdruck konstant und der Kontaktwinkel wurde in Abhängigkeit von der Zeit gemessen (2). Anschließend erfolgte die Abkühlung der Ampulle (3).

### 4.3 Ergebnisse und Auswertung

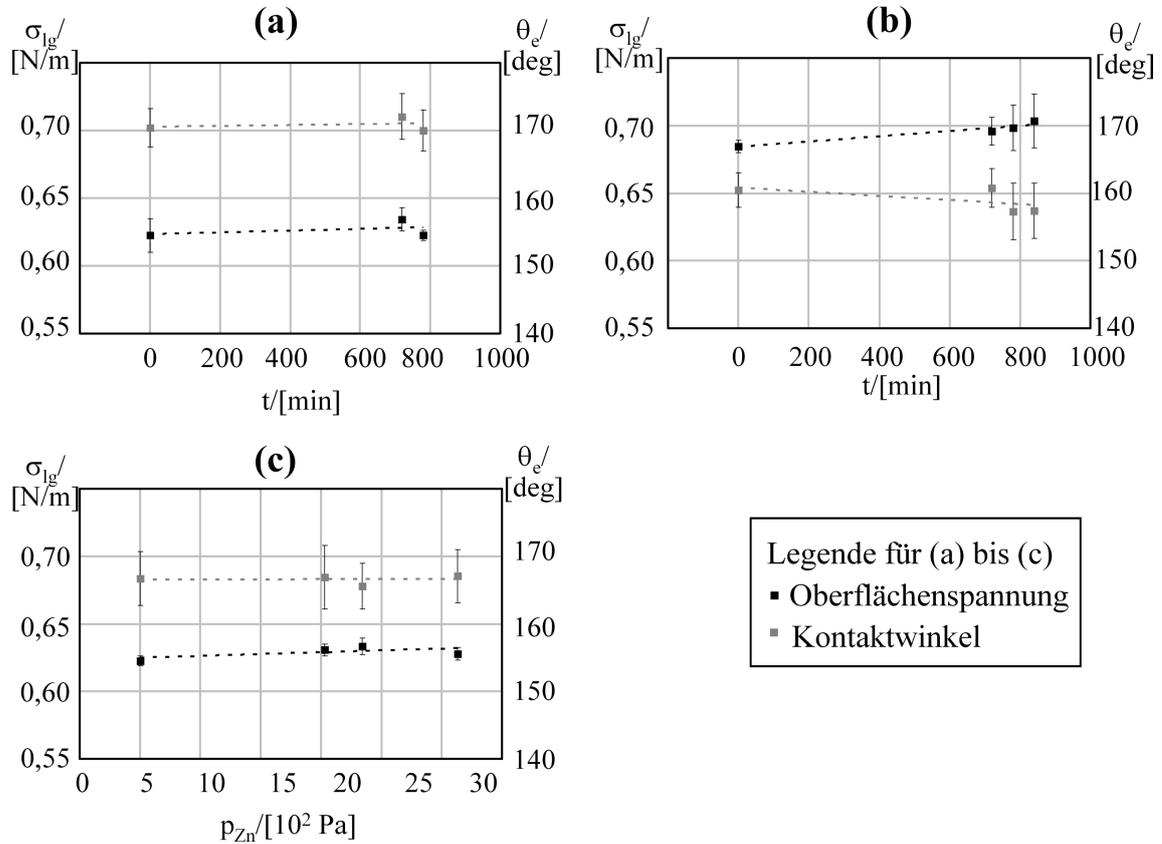
Das in Abb. 4.4 gezeigte Foto ist eine typische Aufnahme der bei den Sessile-Drop-Untersuchungen erzeugten Ge-Schmelztropfen.



**Abbildung 4.4:** Fotografische Profilaufnahme eines Germaniumtropfens auf pBN-Substrat.

Zur Auswertung der Tropfen wurde mit Hilfe des Bildbearbeitungsprogramm Sigma Scan Pro.<sup>®</sup> manuell eine Pixellinie entlang der Tropfenkontur erzeugt. Die Pixelkoordinaten sind die Grundlage für die Berechnung von Kontaktwinkel und Oberflächenspannung durch die im Kap. 3.2 beschriebene Anpassung einer theoretischen Tropfenkurve an die gemessene Kontur. Eine Zusammenfassung der gemessenen und der bis dato in der Literatur aufgeführten Werte ist in Tab. 4.2 am Ende dieses Kapitels dargestellt.

Die Ergebnisse der Sessile-Drop-Messungen von Ge auf pBN-Substraten mit unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit sowie die Resultate der Messreihe zum Ge unter Zn-Atmosphäre sind in den Abb. 4.5 dargestellt. Wie aus den Grafiken in Abb. 4.5a und b ersichtlich, konnte für beide Substratmaterialien über einen Zeitraum von 12 h keine signifikante Veränderung der Messwerte festgestellt werden. Dies zeigt, dass pBN ausreichend inert gegenüber den Halbleiterschmelzen ist und praktisch keine chemischen Reaktionen zwischen den Komponenten stattfinden. Der Mittelwert für den Ge-Kontaktwinkel auf konventionellem pBN (pBNr) betrug  $\theta_{\text{pBNr}} = 170 \pm 3^\circ$  und die mittlere Oberflächenspannung betrug  $\sigma_{\text{pBNr}} = 627 \pm 10 \text{ mN/m}$ . Auf poliertem pBN (pBNg) wurde für Ge ein Kontaktwinkel von  $154 \pm 3^\circ$  ermittelt, d.h. im Vergleich zum konventionellen pBN mit höherer Rauigkeit verringert sich der mittlere Kontaktwinkel um  $16^\circ$ . Für die Oberflächenspannung wurde dagegen ein im Vergleich zum konventionellen pBN um 10 % erhöhter Wert gemessen (siehe Abb. 4.5b).



**Abbildung 4.5:** Oberflächenspannung und Kontaktwinkel von Germanium auf (a) konventionellem pBN-Substrat und (b) poliertem pBN-Substrat sowie unter (c) Zn-Atmosphäre. Die eingefügten Linien dienen der besseren Visualisierung der Messergebnisse.

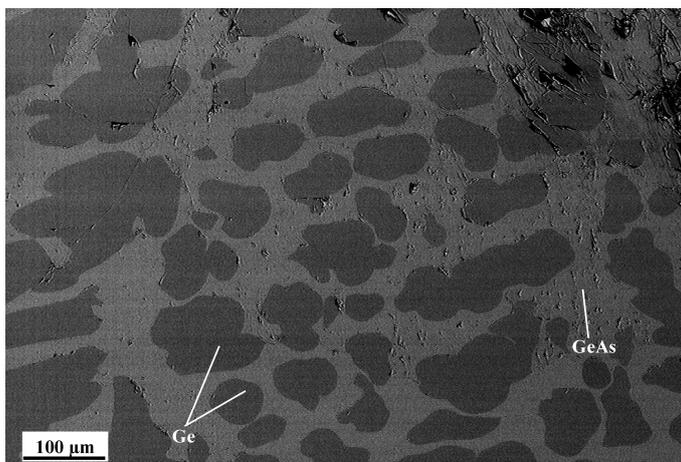
Vergleichbare Werte sind in der Literatur bei Nakanishi et al. und Kaiser et al. zu finden [NNA<sup>+</sup>98, KCS<sup>+</sup>01]. In [KCS<sup>+</sup>01] wurde der Kontaktwinkel ebenfalls in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit der Substrate untersucht. Die Messungen erfolgten an Ge auf Quarzglas, welches verschiedenen Oberflächenbehandlungen unterzogen wurde. Die höchsten Werte ergaben sich mit sandgestrahlten und geätzten SiO<sub>2</sub>-Substraten ( $\theta_e = 156^\circ$ ). Im Vergleich dazu bildete Ge auf konventionellem und feuerpoliertem SiO<sub>2</sub> einen Kontaktwinkel von  $\theta_e = 150^\circ$ .

Die hier dargestellten und in der Literatur angegebenen Resultate können mit Hilfe der in Kap. 2.2 beschriebenen Wenzel-Theorie erklärt werden. Diese besagt, dass sich das Be-

netzungsverhalten von Flüssigkeiten gegenüber ihrer Unterlage durch eine erhöhte Oberflächenrauigkeit verstärkt. Germanium bildet gegenüber einer pBN-Oberfläche einen Kontaktwinkel größer  $90^\circ$  aus und ist somit nicht-benetzend. Wird die Rauigkeit des pBNs erhöht, so wird der effektive Kontaktwinkel  $\theta_e$  laut Gl. 2.26 größer, was die hier gezeigten Ergebnisse bestätigen.

Für die Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher Gasatmosphären wurden die Sessile-Drop-Messungen von Ge auf konventionellem pBN durchgeführt (siehe Abb. 4.5c). Anhand der Grafiken ist zu sehen, dass sich weder der Kontaktwinkel noch die Oberflächenspannung bei einem Zinkpartialdruck bis  $p_{\text{Zn}} = 2600$  Pa änderten. Um den Zn-Gehalt für  $p_{\text{Zn}} = 2600$  Pa im Germanium nach den Experimenten zu bestimmen, wurde eine chemische Analyse mittels Atomabsorptionsspektroskopie durchgeführt. Dabei ergab sich eine maximale Zn-Konzentration von 0,45 Masse-%, was deutlich unter dem thermodynamisch errechneten Gleichgewichtswert von 1,9 Masse-% liegt (siehe Tab. 4.1). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass sich das System trotz einer Prozesszeit von 12 h nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befand und eine kinetische Hemmung der Zinkaufnahmen in den Tropfen vorlag.

Die Ergebnisse der Messungen unter As-Partialdruck sind ebenfalls in Tab. 4.2 aufgeführt. Die Oberflächenspannung und der Kontaktwinkel verringerten sich über eine Prozesszeit von 24 h. Die in Abb. 4.6 dargestellte rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zeigt den Querschnitt des erstarrten Tropfens nach der Sessile-Drop-Messung.



**Abbildung 4.6:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Ge-Tropfens nach der Sessile-Drop-Messung unter Einfluss von As-Dampf.

Das verdampfte As wurde in den Ge-Tropfen aufgenommen und bei der Abkühlung entstanden zwei Phasen. Laut Phasendiagramm in [SK40] bildet sich auf der Ge-reichen Seite ein Gefüge aus reinem Ge und GeAs aus. Dies wurde durch eine EDX-Analyse der im System enthaltenen Komponenten bestätigt. Demnach handelt es sich bei den dunklen Bereichen in Abb. 4.6 um reines Ge und bei den hellen Bereich um GeAs.

In Tab. 4.2 sind die Ergebnisse zum GaSb auf pBN dargestellt. Ein Vergleich mit den Literaturangaben zum Kontaktwinkel macht deutlich, dass die hier gemessenen Werte von durchschnittlich  $\theta_{\text{pBNr}} = 169 \pm 6^\circ$  bzw.  $\theta_{\text{pBNg}} = 156 \pm 1^\circ$  zu hoch sind [HDD<sup>+</sup>93]. Duffar et al. zeigten anhand von Sessile-Drop-Messungen am InSb auf Quarzglassubstraten, dass sich aufgrund einer Oxidhaut auf dem InSb-Tropfen der Kontaktwinkel von  $112^\circ$  auf über  $170^\circ$  erhöht [DBDA97]. Da sich die im Rahmen dieser Arbeit zu messenden Proben in einer Quarzglasampulle befanden und sich ein Ausdampfen von Sauerstoff nicht vermeiden ließ, kann die gefundene Diskrepanz auf die Bildung einer  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Schicht zurückgeführt werden.

**Tabelle 4.2:** Ergebnisse der Messungen zum Kontaktwinkel und zur Oberflächenspannung von Ge und GaSb auf pBN-Substraten im Vergleich zu den Literaturwerten. (\* eigene Werte)

Material	Substrat	Atmosphäre	$T_{\text{Probe}}/[\text{°C}]$	$\sigma/[\text{mN/m}]$	$\theta/[\text{deg}]$	Quelle
Ge	pBN	dyn. Vakuum	940	$627 \pm 10$	$170 \pm 3$	*
Ge	poliertes pBN	dyn. Vakuum	940	$695 \pm 15$	$154 \pm 3$	*
Ge	pBN	$p_{\text{Zn}} = 0 - 2,6 \cdot 10^3 \text{ Pa}$	940	$629 \pm 6$	$170 \pm 3$	*
Ge	pBN	$p_{\text{As}} = 4,3 \cdot 10^3 \text{ Pa}$	940			
		t = 0 h		$622 \pm 4$	$170 \pm 1$	*
		t = 24 h		$450 \pm 3$	$148 \pm 1$	*
Ge	pBN	Vakuum	938	569	173	[KCS <sup>+</sup> 01]
Ge	–	–	940	665	–	[NNA <sup>+</sup> 98]
GaSb	pBN	Vakuum	730	$430 \pm 4$	$169 \pm 6$	*
GaSb	poliertes pBN	Vakuum	730	$430 \pm 5$	$156 \pm 1$	*
GaSb	BN	Vakuum	720	449	132	[HDD <sup>+</sup> 93]

Wie die Theorie zum wandabgelösten VGF-Verfahren in Kap. 2.3 zeigt, ist ein hoher Kontaktwinkel Voraussetzung für die Ausbildung und die Stabilität des Schmelzmeniskus und des Gaps zwischen Kristall und Tiegel. Die hier dargestellten Sessile-Drop-Untersuchungen

bestätigten, dass sich pBN als Tiegelmateriale für die dVGF-Züchtung besonders gut eignet. Halbleiterschmelzen bilden dem Tiegelmateriale gegenüber einen besonders hohen Kontaktwinkel aus [CSS<sup>+</sup>02, HDD<sup>+</sup>93, KCS<sup>+</sup>01]. Aufgrund der chemischen und thermischen Stabilität von pBN wird die Halbleiterschmelze auch bei Kontakt über einen längeren Zeitraum nicht kontaminiert, was zu einer Verringerung des Kontaktwinkels führen könnte [CSS<sup>+</sup>02]. Um den Kontaktwinkel zu maximieren und optimale Benetzungsbedingungen für das dVGF-Verfahren zu gewährleisten, ist es von Vorteil, wenn die Tiegeloberfläche eine bestimmte Rauigkeit besitzt [Wen36].

Für das aktive dVGF-Verfahren wird zur Erzeugung des Drucks unterhalb des Keims (siehe Kap. 5) eine flüchtige Komponente eingesetzt, deren Partialdruck über die Temperaturregelung in der Dampfdruckzone eingestellt wird. Dieses Material darf den Kontaktwinkel der Halbleiterschmelze nicht verringern. Die beschriebenen Ergebnisse für das System Ge-Zn und Ge-As zeigten, dass Zn bei den dargestellten thermischen Bedingungen keinen Einfluss auf das Benetzungsverhalten von Ge hat und somit für das aktive dVGF-Verfahren gut geeignet ist. Da As im Ge aufgenommen wird und sich dadurch der Kontaktwinkel deutlich verkleinert, wurde es trotz des großen erreichbaren Partialdrucks nicht für die aktive dVGF-Züchtung eingesetzt.

## Kapitel 5

# VGF-Kristallzüchtung ohne Wandkontakt

### 5.1 Prozessentwicklung

#### *Passives und aktives dVGF-Verfahren*

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Methoden zum dVGF-Verfahren angewendet und weiterentwickelt. Ausgangspunkt dabei war das Ampullenverfahren (siehe Kap. 3.1), bei dem auf zwei unterschiedliche Arten die in Kap. 2.3 beschriebenen notwendigen Druckverhältnisse zur Erzeugung des Meniskus am Tripelpunkt der Phasengrenze und des Gaps zwischen Kristall und Tiegel etabliert werden.

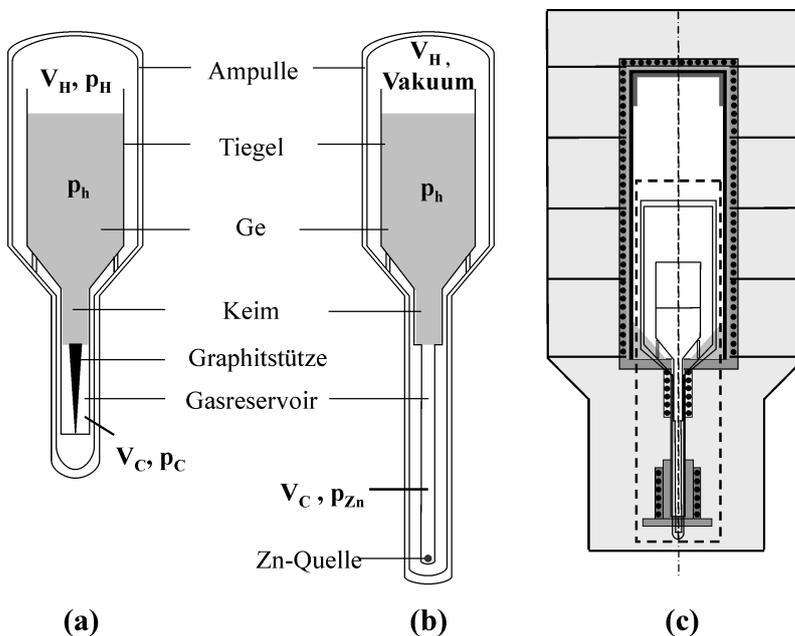
Die erste Methode, das passive dVGF-Verfahren, basiert auf der thermischen Manipulation des im freien Volumen der Ampulle und des Tiegels befindlichen Inertgases Argon. Bei der zweiten Technik, dem aktiven dVGF-Verfahren, wird eine leicht flüchtige Substanz unterhalb des Keims auf dem Boden des Tiegelschnorchels platziert und durch die lokale Erhöhung der Temperatur verdampft und damit ein Partialdruck erzeugt. Für beide Methoden gilt Gl. 2.42.

Zunächst wurden Ge-Einkristalle mit einem Durchmesser von 2 Zoll gezüchtet. Anhand dieses Materials wurden die im Folgenden beschriebenen experimentellen Anordnungen und das thermische Regime entwickelt. Nach der Auswertung der Ergebnisse wurden die

dabei gewonnenen Kenntnisse über den notwendigen experimentellen Aufbau auf die Einkristallzuchtung von Ge mit einem Durchmesser von 3 Zoll übertragen und erprobt.

### *Tiegel und Ampullen*

Um die entsprechenden Gasräume ( $V_H, V_C$ ) in der Züchtungsanordnung zu schaffen, wurden Spezialtiegel aus pyrolytischem Bornitrid (pBN) und Spezialampullen aus Quarzglas für die Züchtung von 2 Zoll und 3 Zoll Einkristallen konzipiert. In Abb. 5.1 sind die experimentellen Anordnungen zu der jeweiligen Methode skizziert.



**Abbildung 5.1:** Skizze des Versuchsaufbaus zum (a) passiven und (b) aktiven dVGF-Verfahren. (c) Platzierung der präparierten Ampullen im VGF-Ofen.

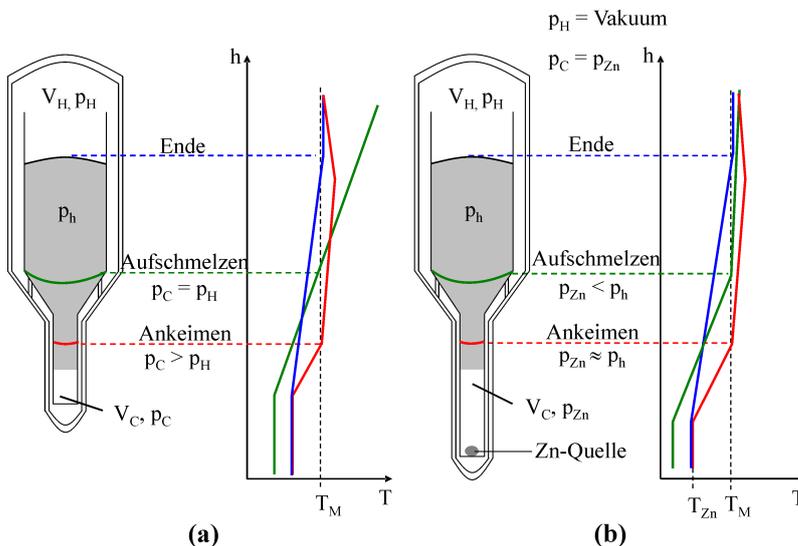
Wie Abb. 5.1a schematisch zeigt, wurde für die passive dVGF-Methode der Tiegelkeimkanal verlängert (vgl. Abb. 3.3), so dass unterhalb des Keims ein freies Volumen  $V_C$  entsteht. Der Keim sitzt dabei auf einer speziell angefertigten Graphitnadel, wodurch er im Kanal fixiert wird. Da der Keimkanal des Tiegels durch einen Boden verschlossen ist, kann kein direkter Gasaustausch zwischen den beiden Volumina  $V_C$  und  $V_H$  stattfinden. Beim aktiven dVGF-Verfahren (Abb. 5.1b) befindet sich unterhalb des Keimkanals ein Tiegelschnorchel, der sich bis in den Bereich der Dampfdruckzone der VGF-Anlagen erstreckt. Der Keimkanal und der Tiegelschnorchel sind durch einen für die Platzierung des Keims vorgesehenen kleinen Absatz voneinander getrennt. So kann in dem Volumen (Gas-

reservoir) unterhalb des Keims der Dampfdruck der flüchtigen Komponente Zink ( $p_{Zn}$ ) erzeugt werden. Für beide Anordnungen wurden Quarzglasampullen mit entsprechend langem Schnorchel verwendet. Alle Abmessungen für die verwendeten Tiegel und Ampullen sind im Anhang B zu finden.

Die genaue Platzierung des Tiegels in der Ampulle erfolgte über eine aus Quarz gefertigte Tiegelstütze. Nach dem Reinigen aller zur Züchtungsanordnung gehörenden Komponenten (siehe Kap. 3.3), dem Bestücken des Tiegels mit dem polykristallinen Ausgangsmaterial und dem Keim sowie dem Positionieren des Tiegels in der Ampulle, wurde bei der passiven dVGF-Anordnung das Inertgas Argon mit einem bestimmten Ausgangsdruck eingelassen und die Ampulle anschließend mit einem Ampullendeckel zugeschweißt. Die Ampulle für die aktive dVGF-Methode wurde evakuiert und ebenfalls verschlossen.

#### Thermische Regimes

Neben der Verwendung der beschriebenen Spezialtiegel und -ampullen wurden für die Durchführung der Experimente spezifische thermische Regimes, welche sich von den beim konventionellen VGF-Verfahren angewendeten Regime unterscheiden (vgl. Kap. 2.1), entwickelt. In Abb. 5.2 sind die Temperaturverläufe schematisch dargestellt.



**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung des Temperaturregimes bei dem (a) passiven und (b) aktiven dVGF-Verfahren.

Bei beiden dVGF-Methoden sind drei Prozessschritte notwendig. Zunächst erfolgt das Aufschmelzen des Ausgangsmaterials (Aufschmelzprofil). Dabei wird die Temperatur so-

lange erhöht bis sich die Phasengrenze fest/flüssig im Konusbereich des Tiegels befindet. Dieser Schritt sorgt dafür, dass in der Ampulle über der Schmelze ( $V_H$ ) und im Tiegel unterhalb des Keimes ( $V_C$ ) zwei Volumina entstehen, die durch die Schmelze voneinander getrennt sind. Beim passiven dVGF-Verfahren (siehe Abb. 5.2a) wird zusätzlich durch das Aufheizen des Argons in der Ampulle ein bestimmter Druck etabliert, welcher nach der Trennung der Volumina sowohl über der Schmelze als auch unter dem Keim gleich groß ist ( $p_C = p_H$ ). Im zweiten Schritt (Ankeimprofil) werden das restliche Ausgangsmaterial und die Hälfte des Keims langsam aufgeschmolzen. Die für die Züchtung wichtige Druckdifferenz wurde anschließend erzeugt, damit sich der Meniskus zwischen Schmelze und Tiegel ausbilden kann. Dazu wurden bei der passiven dVGF-Methode die mittleren Temperaturen  $T_m$  in  $V_H$  und in  $V_C$  wie in Tabelle 5.1 zusammengefasst manipuliert, um den Druck am Meniskus ( $p_m = p_C - p_H - p_h$ ) zu etablieren.

**Tabelle 5.1:** Druckaufbau beim passiven dVGF-Verfahren.

	Mittlere Temperatur	Drücke
Möglichkeit 1	$T_{mH} \downarrow$	$p_H \downarrow, p_C = \text{konst.}$
Möglichkeit 2	$T_{mC} \uparrow$	$p_C \uparrow, p_H = \text{konst.}$
Möglichkeit 3	$T_{mH} \downarrow, T_{mC} \uparrow$	$p_C \uparrow, p_H \downarrow$

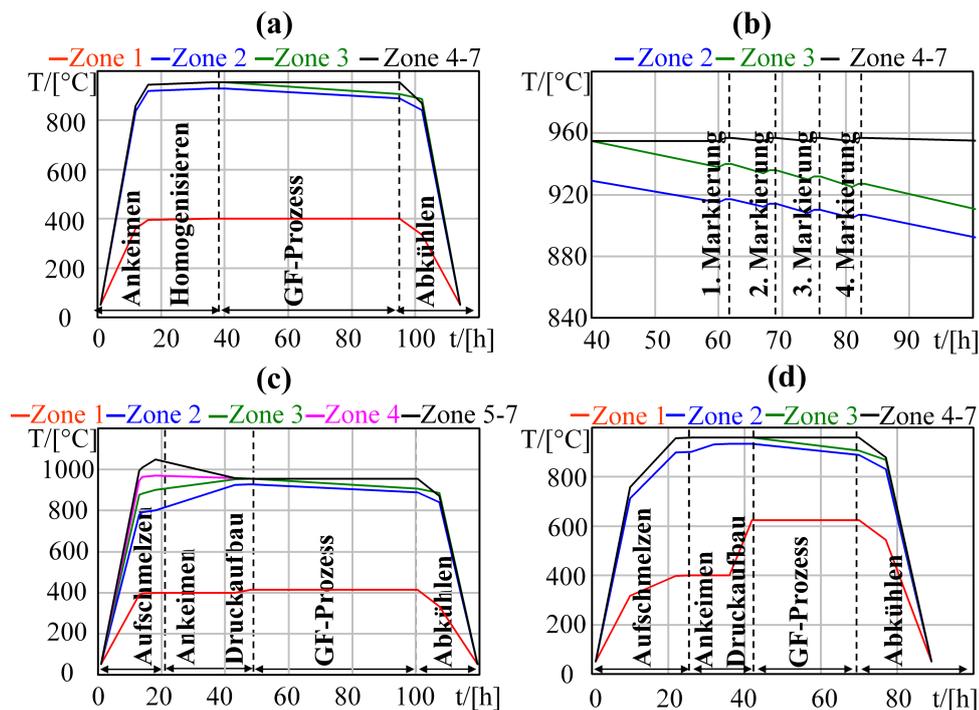
Es stellte sich heraus, dass nur Möglichkeit 3, bei der entsprechend Abb. 5.2a die mittlere Temperatur im Gasraum  $V_H$  erniedrigt und gleichzeitig im Volumen  $V_C$  erhöht wurde, zu stabilem wandabgelasteten Wachstum führte. Die Züchtungsergebnisse zu den drei Möglichkeiten sind in Kap. 5.4 dargestellt.

Die Etablierung des Zn-Partialdrucks ( $p_{Zn} \approx p_h$ ) beim aktiven dVGF-Verfahren (siehe Abb. 5.2b) erfolgt durch die Erhöhung der Temperatur in der Dampfdruckzone nach der Ankeimphase. Nach dem Ankeimen und der Etablierung des Drucks  $p_m$  wird bei beiden Methoden (aktives und passives dVGF) im GF-Prozess die Temperatur in der Keim- und in den unteren Züchtungszonen (siehe Abb. 3.2 in Kap. 3.1) soweit abgesenkt, dass sich der Schmelzpunkt am Ende der Züchtung oberhalb des Halbleitermaterials befindet und alles erstarrt ist (Endprofil). Die Drücke ( $p_C$  und  $p_H$ ) bleiben dabei weitestgehend konstant. Nach dem GF-Prozess erfolgt das Abkühlen der experimentellen Anordnung. Auf eine Ho-

mogenisierungsphase wurde bei der Durchführung verzichtet, da angenommen wird, dass sich während der langen Phase des Aufschmelzens bzw. Ankeimens die Temperatur und die Dotierstoffe gleichmäßig verteilen.

Um die mittels der dVGF-Verfahren gezüchteten Kristalle zu vergleichen, wurden Referenzkristalle nach dem konventionellen VGF-Verfahren gezüchtet. Dazu wurden Tiegel ohne verlängerten Keimkanal verwendet. Das Aufschmelzen und Ankeimen wurde in einem Prozessschritt zusammengefasst, gefolgt von der Homogenisierungsphase und dem GF-Prozess.

Aus den thermischen Regimes der VGF-Prozesse wurden Temperatur-Zeit-Diagramme für die Ofensteuerung abgeleitet (siehe Kap. 3.1). Als Beispiel werden in Abb. 5.3 die entsprechenden Diagramme für die Züchtung von 2 Zoll Ge-Einkristallen gezeigt.

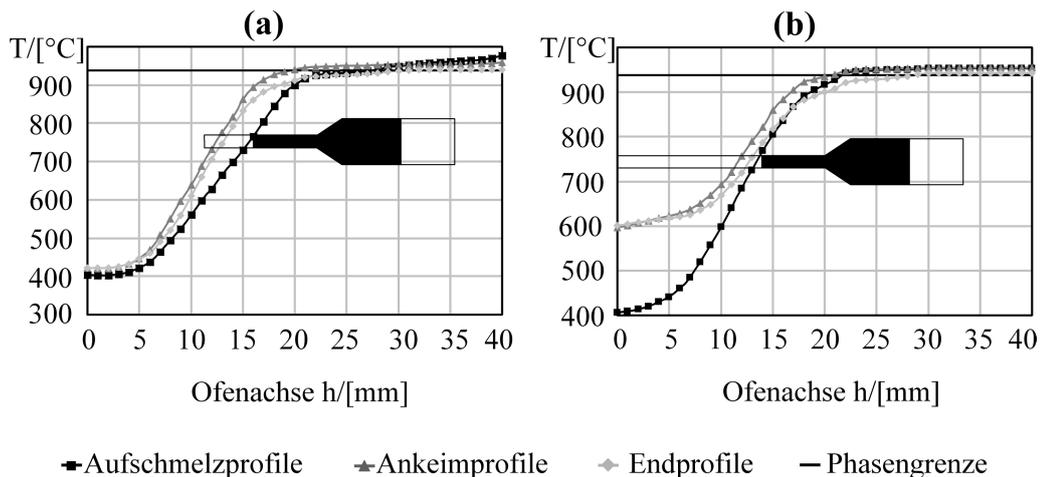


**Abbildung 5.3:** Temperatur-Zeit-Diagramme für die Züchtung von 2 Zoll Ge-Einkristallen nach (a) dem konventionellen VGF-Verfahren mit (b) vergrößerter Darstellung der thermischen Markierungen der Phasengrenze während des GF-Schrittes sowie (c) für die Züchtung nach dem passiven und (d) aktiven dVGF-Verfahren.

Die in Abb. 5.3b für die Referenzzüchtung beispielhaft dargestellten thermischen Markierungen, bei denen ein Teil des Materials nach bestimmten Zeitabständen durch Erhöhung der Temperatur in den entsprechenden Heizzonen wieder aufgeschmolzen wurde, waren für die Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit und der Durchbiegung der Phasengrenze (siehe Kap. 5.2) notwendig.

#### *Temperaturprofile und Druckberechnung*

Um die für die Züchtung benötigten Temperaturprofile zu messen und daraus die Position der Phasengrenze für jedes thermische Profil der Regime abzuschätzen, wurden im Vorfeld der Züchtungsexperimente Temperaturmessungen mit Hilfe eines Graphit-Testkörpers (Kap. 3.1) durchgeführt. In Abb. 5.4 sind beispielhaft zwei Messreihen zu den Temperaturprofilen dargestellt.



**Abbildung 5.4:** Beispielhafte Temperaturprofile zu den thermischen Regimes bei der (a) passiven (Möglichkeit 3) und (b) aktiven dVGF-Züchtung.

Beide Abbildungen zeigen, dass sich durch die an den Heizern vorgegebenen Temperaturen drei verschiedene thermische Gradienten entlang der Testkörperachse ausbilden. Die Positionen der Phasengrenze sind an der Lage der Testampulle in den Öfen abschätzbar. Bei beiden Verfahren liegt sie beim Aufschmelzen im Bereich des Tiegelkonus, beim Ankeimen in der Mitte des Keims und nach dem GF-Prozess über dem Halbleitermaterial.

Neben der Bestimmung der Lage der Phasengrenze wurden die für das passive dVGF-

Verfahren gemessenen Temperaturprofile genutzt, um aus den daraus berechneten mittleren Temperaturen die bei den einzelnen Prozessschritten herrschenden Drücke in der Ampulle ( $p_C$  und  $p_H$ ) in Abhängigkeit vom Anfangsdruck  $p_0$  zu ermitteln. Für die Berechnungen wurde die Zustandsgleichung des idealen Gases verwendet. Es gilt

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T_m \quad (5.1)$$

mit  $n$ -Stoffmenge,  $V$ -Volumen,  $R$ -Gaskonstante ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) und  $T_m$ -mittlere Temperatur. Die mittleren Temperaturen für jedes Temperaturprofil ergeben sich aus

$$T_m = \frac{\sum (V_i \cdot T_i)}{V} \quad (5.2)$$

Dabei wurde die Ampulle in  $i$  jeweils 1 cm hohe Teilvolumina  $V_i$  mit der Temperatur  $T_i$  unterteilt. Die Berechnung des Meniskusdrucks  $p_m$  erfolgte in den folgenden Schritten:

1. Hydrostatischer Schmelzdruck und Stoffmenge  $n_0$  bei  $p_0$  und Raumtemperatur ( $T = 300 \text{ K}$ ) im gesamten freien Ampullenvolumen  $V$ :

$$p_h = h_s \cdot \rho \cdot g, \quad n_0 = \frac{p_0 \cdot V}{R \cdot T}$$

2. Gesamtdruck  $p_{ges}$  vor der Trennung der Volumina (Aufschmelzprofil):

$$p_{ges} = \frac{n_0 \cdot R \cdot T_1}{V}$$

3. Stoffmengen  $n_C$  und  $n_H$  nach der Trennung der Volumina (Aufschmelzprofil):

$$n_C = \frac{p_{ges} \cdot V_C}{R \cdot T_{C1}}, \quad n_H = \frac{p_{ges} \cdot V_H}{R \cdot T_{H1}}$$

4. Druckdifferenz nach Erhöhung bzw. Absenkung der Temperatur in  $V_C$  bzw.  $V_H$  (Ankeimprofil/Druckaufbau):

$$p_C - p_H = \frac{n_C \cdot R \cdot T_{C2}}{V_C} - \frac{n_H \cdot R \cdot T_{H2}}{V_H}$$

5. Druckdifferenz am Meniskus

$$p_m = p_C - p_H - p_h$$

Trotz der Vorgabe des Temperaturregimes am Züchtungssofen ist es kaum möglich, die lokalen thermischen Bedingungen am Meniskus, wie sie laut den numerischen Berechnungen von Stelian et al. für ein stabiles wandabgelöstes Wachstum von Vorteil sind, einzustellen [SYD09]. Die Phasengrenze bei den hier beschriebenen Züchtungsexperimenten wies im Keim- und Zylinderbereich eine konkave Form auf (siehe Kap. 5.5), so dass laut [SYD09] der Meniskus unterhalb der Schmelzisotheime liegen müsste. Um den Meniskus oberhalb der Schmelzisotheime zu etablieren, wurde der auf der Basis der oben beschriebenen Berechnungen ermittelte Anfangsdruck in der Züchtungsampulle stets so gewählt, dass der beim Ankeimen und während des GF-Prozesses herrschende Druck im Gap  $p_C$  die Summe  $p_h + p_H$  überkompensiert ( $p_m > 0$  Pa) [SYD09].

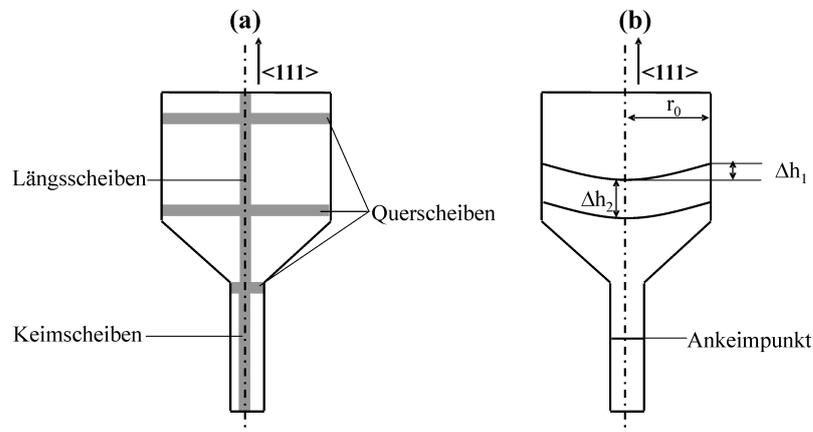
Beim aktiven dVGF-Verfahren wird das Druckmaximum im Gap durch den Dampfdruck der Zinkquelle bei einer maximal möglichen Temperatur von 630 °C begrenzt. Um den hydrostatischen Druck der Schmelze dennoch zu kompensieren, wurde die Schmelzhöhe an die jeweiligen Bedingungen angepasst. Eine ausführliche Beschreibung dazu erfolgt im Kap. 5.4.

## 5.2 Präparation und Charakterisierung der gezüchteten Einkristalle

Nach dem Züchtungsprozess und dem Abkühlen der experimentellen Anordnung wurden die Züchtungsampullen aus dem Ofen entfernt und aufgeschnitten, um Kristall und Keim aus dem Tiegel zu entnehmen.

Zunächst erfolgte die Charakterisierung der mit Ethanol gereinigten Kristalloberfläche mit Hilfe des konfokalen 3D Mikroskops  $\mu\text{surf}^{\text{®}}$  (Nanofocus AG, Oberhausen). Dazu wurden Oberflächenprofile aufgenommen, die mittlere Rauigkeit gemessen und ggf. die Gapbreite durch Stufenmessungen an Übergängen zwischen Bereichen mit und ohne Tiegelkontakt abgeschätzt. Danach wurden Längs- (parallel zur Wachstumsrichtung) und Querscheiben (senkrecht zur Wachstumsrichtung) mit Hilfe einer Diamant- (2 Zoll Kristalle) bzw. Drahtsäge (3 Zoll Kristalle) aus den Kristallen geschnitten. In Abb. 5.5a ist beispielhaft die Lage der einzelnen Scheiben schematisch dargestellt.

Es wurden eine Keimscheibe, eine Längsscheibe aus dem Konus- und Zylinderbereich sowie Querscheiben aus verschiedenen Stellen des Kristalls entnommen.



**Abbildung 5.5:** (a) Beispielhafte schematische Darstellung der Lage von Längs- und Querscheiben im Kristall. (b) Definition des Ankeimpunktes sowie der Durchbiegung der Phasengrenze am Kristallquerschnitt.

Die gesägten Scheiben wurden durch Schleifen, Polieren und anschließendes Ätzen präpariert. Für das Schleifen und Polieren der Wafer stand die Schleif- und Poliermaschine TegraPol-35<sup>®</sup> der Fa. Struers GmbH zur Verfügung. Beim Schleifen wurden SiC-Schleifpapiere mit unterschiedlicher Körnung verwendet. Das Polieren erfolgte in einem dreistufigen Verfahren mit Hilfe von verschiedenen Poliertextilien (MD-PAN, MD-Mol und Nap) und Diamantsuspensionen mit unterschiedlichen Partikelgrößen (9, 1 und 0,25  $\mu\text{m}$ ). Die Vorschriften für die jeweiligen Ätzlösungen sind in Tab. 5.2 zusammengefasst.

**Tabelle 5.2:** Vorschriften für das Struktur- und Versetzungsätzen von Ge:Ga.

Bezeichnung	Quelle	Vorschrift
Strukturätzung (Striations)	[Hei52]	$t = 15 \text{ min.}, T = 20 \text{ }^\circ\text{C},$ $\text{HNO}_3 (65\%) : \text{HF} (40\%) : \text{KMnO}_4 : \text{CH}_3\text{COOH} (96\%) = 6 : 3 : 3,6 : 1$
Versetzungsätzung	[Bil56]	$t = 8 \text{ min.}, T = 90 \text{ }^\circ\text{C},$ $\text{KOH} : \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] : \text{H}_2\text{O} = 12 \text{ g} : 8 \text{ g} : 100 \text{ ml}$

In Abb. 5.5b ist die schematische Darstellung eines strukturgeätzten Kristallquerschnitts zu sehen. Unter einem Lichtmikroskop wurde der Ankeimpunkt an der Keimlängsschei-

be bestimmt, der sich für ein sicheres Ankeimen in der Mitte des 40 mm langen Keimes befinden sollte. Anhand der strukturgeätzten Längsscheiben wurde die Durchbiegung der Phasengrenze bezogen auf den Kristallradius ( $\Delta h_1/r_0$ ) an auftretenden Mikroseggregationen (Striations) vermessen. Außerdem erfolgte eine Abstandsmessung ( $\Delta h_2$ ) zwischen zwei künstlich erzeugten Striations (thermische Markierungen), um daraus die tatsächliche Wachstumsgeschwindigkeit während des Züchtungsprozesses zu ermitteln.

Das Versetzungsätzen macht an den Querscheiben Ätzgruben (etch pits) sichtbar. Diese Ätzgruben sind Durchstoßpunkte von im Allgemeinen schräg zur Scheibenoberfläche verlaufenden Versetzungen und besitzen abhängig von der kristallografischen Richtung des Kristalls die gleiche Form von Pyramiden mit drei- oder viereckiger Grundfläche sowie die gleiche Ausrichtung. Unter schrägem Lichteinfall wird das Licht an den Seitenflächen der Pyramiden reflektiert, die Punkte werden unter dem Lichtmikroskop sichtbar und können mit einer entsprechenden Software ausgezählt werden. Die ausgegebene EPD (etch pit density) gilt als Maß für die Versetzungsdichte.

### 5.3 Übersicht zu den Züchtungsexperimenten

Tab. 5.3 zeigt eine Zusammenfassung zu den Züchtungsexperimenten. Die Bezeichnungen „attached (at)“ und „detached (dt)“ werden für das Kristallwachstum mit bzw. ohne Wandkontakt verwendet.

Über die an den Öfen angegebenen Abkühlgeschwindigkeiten beim GF-Prozess wurden Züchtungsgeschwindigkeiten von 2 mm/h und 3 mm/h vorgegeben.

Das in Kap. 5.1 beschriebene passive dVGF-Verfahren wurde zunächst für die Züchtung von 2 Zoll Germanium angewendet, wobei die drei in Tab. 5.1 zusammengefassten Möglichkeiten zur Etablierung der Druckdifferenz in der Ampulle getestet wurden. Die Resultate der 2 Zoll-Experimente bildeten die Basis für Versuche zur wandabgelösten Züchtung von Germanium mit einem Kristalldurchmesser von 3 Zoll. Dabei kam nur Möglichkeit 3 des passiven dVGF-Verfahrens zum Einsatz, da damit bei der 2 Zoll-Züchtung die besten Ergebnisse erzielt wurden. Dazu wurden die Temperaturen und der Ausgangsdruck an die Verhältnisse in der 3 Zoll VGF-Ampulle und im 3 Zoll VGF-Ofen angepasst. Ausführliche

Angaben zu diesem thermischen Regime sind in Anhang C dargestellt.

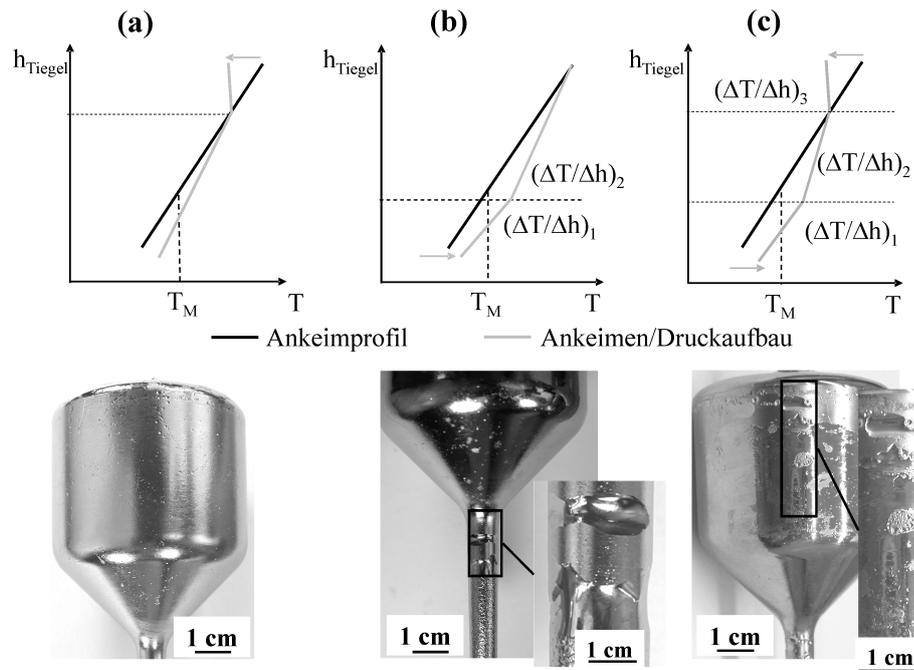
Das aktive dVGF-Verfahren wurde für die Züchtung von 2 Zoll Germanium angewendet. Zunächst erfolgte die Züchtung eines Kristalls mit einer Schmelzhöhe von 60 mm (20 mm Keim, 20 mm Konus, 20 mm Zylinder), damit der hydrostatische Schmelzdruck ( $p_h = 3243 \text{ Pa}$ ) durch den maximal möglichen Zn-Partialdruck (2600 Pa) bei  $630 \text{ }^\circ\text{C}$  in etwa ausgeglichen werden kann und somit  $p_h \approx p_H \approx p_{Zn}$  erfüllt ist. In einem zweiten Experiment wurde die Züchtung eines Ge-Kristalls mit einer Schmelzhöhe von 80 mm (40 mm Zylinder;  $p_h = 4324 \text{ Pa}$ ) unter gleichen thermischen Bedingungen getestet. Die Ge-Kristalle waren unabhängig von der Züchtungsmethode und ihrem Durchmesser einkristallin. Dies wurde durch drei auf der Oberfläche sichtbare Facetten angezeigt, welche in einem Winkel von  $120^\circ$  zueinander angeordnet sind und somit auf die kristallografische Orientierung  $\langle 111 \rangle$  hinweisen.

**Tabelle 5.3:** Übersicht zur wandabgelösten VGF-Züchtung von Ge (vgl. mit Tab. 5.1).

Kristallname	Durchmesser	Methode	Züchtungs- geschwindigkeit	Bemerkungen
D1	2 Zoll	passiv, Möglichkeit 1	3 mm/h	überwiegend attached
D2	2 Zoll	passiv, Möglichkeit 2	3 mm/h	attached Keim teilweise detached
D3	2 Zoll	passiv, Möglichkeit 3	3 mm/h	detached, attached-Inseln
D4	2 Zoll	passiv, Möglichkeit 3	2 mm/h	detached attached-Bereich am Kristallkopf
D5	3 Zoll	passiv, Möglichkeit 3	2 mm/h	detached attached-Bereich an Konusfacetten
D6	2 Zoll	aktiv, 60 mm Schmelzhöhe	3 mm/h	detached Oberflächenstriations
D7	2 Zoll	aktiv, 80 mm Schmelzhöhe	2 mm/h	Keim u. Konus attached Zylinder detached
R	2 Zoll	konventionelles VGF	3 mm/h	attached

## 5.4 Oberflächen der gezüchteten Ge-Einkristalle

In Abb. 5.6 sind die Kristalle D1-D3 (vgl. Tab. 5.3) sowie die dazugehörigen thermischen Bedingungen (Schema) an der Tiegelwand dargestellt.



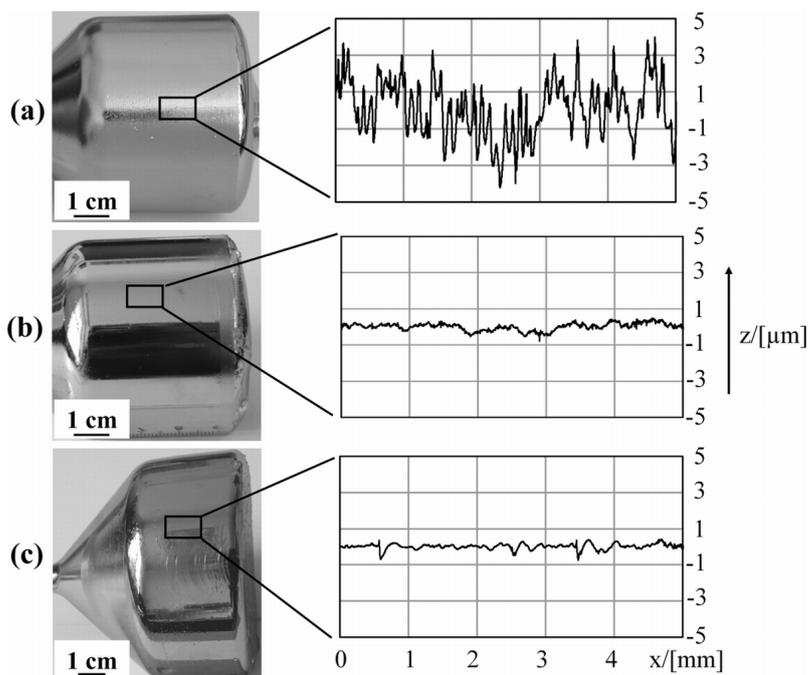
**Abbildung 5.6:** Verlauf der thermischen Gradienten entlang der Tiegelwand nach (a) Möglichkeit 1, (b) Möglichkeit 2 und (c) Möglichkeit 3 sowie die dazugehörigen gezüchteten Ge-Einkristalle D1 bis D3.

Die Druckdifferenz war mit ca. 500 Pa bei Züchtungsbeginn von D1 bis D3 gleich groß. Die Kristalle D1 und D2 sind trotz des Meniskusdrucks hauptsächlich mit Wandkontakt erstarrt, wobei sich bei D2 die Schmelze im Keimbereich teilweise ablöste. Kristall D3 wurde überwiegend ohne Wandkontakt gezüchtet und wies vor allem im Konus größere attached-Bereiche sowie im Zylinder wenige attached-Inseln auf. Diese Ergebnisse bestätigen die in Kap. 2.3 dargestellte Theorie, dass neben der Etablierung von  $p_m$  unterschiedliche thermische Gradienten entlang der Tiegelwand für die Entstehung eines Meniskus am Anfang des Züchtungsprozesses günstig sind, wobei Gradient  $(\Delta T/\Delta h)_1$  größer sein sollte als Gradient  $(\Delta T/\Delta h)_2$  (Möglichkeit 2). Wie Möglichkeit 3 zeigt, erweisen sich drei verschiedene ther-

mische Gradienten (siehe Abb. 5.4 für die Ampullenmitte) als vorteilhaft für das stabile wandabgelöste Wachstum während der gesamten Züchtung. Unter diesen Temperaturbedingungen besitzen die Phasengrenze und die Isothermen wie Abb. 2.15 in Kap. 2.3 zeigt eine kleine Durchbiegung und durch entsprechende Druckverhältnisse in der Ampulle ist es möglich, den Meniskus oberhalb der Schmelzisotherme zu etablieren [SYD09].

Lokale Unterschiede der Oberflächenmorphologie des Tiegelmaterials können zur Änderung des Kontaktwinkels der Schmelze [Wen36] und somit zu Schwankungen der Gapbreite bis zu lokalem Re-Attachment führen. Dies ist eine mögliche Erklärung für die at-Inseln im Zylinderbereich von Kristall D3. Anhand der at-dt-Übergänge wurde eine Gapbreite von etwa  $14 \mu\text{m}$  gemessen. Um die für das passive dVGF-Verfahren maximal mögliche Gapbreite abzuschätzen, wurden bei den im Folgenden beschriebenen Züchtungsexperimenten höhere Anfangsdrücke in die Ampulle eingefüllt, so dass der berechnete Meniskusdruck zwischen 10 kPa (Kristall D4) und 15 kPa (Kristall D5) lag.

Abb. 5.7 zeigt den Referenzkristall R und die mittels passivem dVGF-Verfahren gezüchteten Kristalle D4 (2 Zoll) und D5 (3 Zoll).



**Abbildung 5.7:** Oberfläche (a) des Referenzkristalls, (b) des Kristalls D4 und (c) D5 mit dazugehörigen Oberflächenprofilen.

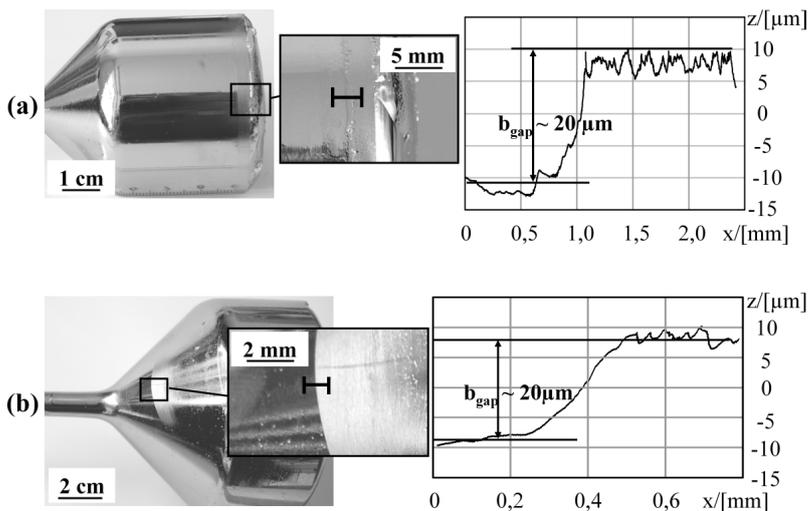
Die Oberfläche von Kristall R erscheint matt und rau. Im Vergleich dazu besitzen die in Abb. 5.7b und 5.7c gezeigten wandabgelösten Ge-Kristalle eine glänzende und glatte Oberfläche. Der Kristall D4 ist bis auf wenige Millimeter im oberen Zylinderbereich entlang des gesamten Umfangs ohne Tiegelkontakt gewachsen. Auf Kristall D5 ist im Konus ein atgezüchteter Bereich zu sehen (siehe Abb. 5.8b). Aus den gemessenen Oberflächenprofilen wurden die mittleren Rauigkeiten ( $R_a$ ) berechnet.

Der Rauigkeitswert für Kristall R mit  $R_a = 0,89 \mu\text{m}$  liegt im Bereich der typischen Rauigkeit von pBN ( $R_a = 0,72 \mu\text{m}$ ). Die mittlere Rauigkeit des Kristalls D4 (D5) liegt mit  $0,09 \mu\text{m}$  ( $0,08 \mu\text{m}$ ) deutlich darunter. In Tab. 5.4 sind die  $R_a$ -Werte der gezüchteten Ge-Kristallen zusammengefasst.

**Tabelle 5.4:** Mittlere Rauigkeit  $R_a$  der gezüchteten Ge-Einkristalle und des pBN-Tiegels.

Material/Kristall	Mittlere Rauigkeit $R_a/\mu\text{m}$	Material/Kristall	Mittlere Rauigkeit $R_a/\mu\text{m}$
D4	0,09	D7	0,10
D5	0,08	R	0,89
D6	1,15	pBNr	0,72

Anhand der attached-detached Übergänge von Kristall D4 und D5 kann wie in Abb. 5.8 dargestellt die Gapbreite  $b_{\text{gap}}$  zwischen Tiegel und Kristall bestimmt werden.



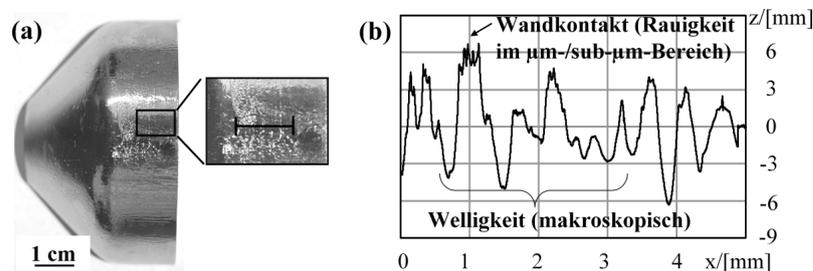
**Abbildung 5.8:** Stufenhöhenmessung am (a) Kristall D4 und (b) Kristall D5.

Obwohl sich die Meniskusdrücke bei beiden Experimenten deutlich unterschieden, war das Gap in beiden Fällen maximal  $20\ \mu\text{m}$  breit. Typische Werte für Gapbreiten in der Literatur bewegen sich zwischen  $10\ \mu\text{m}$  und  $80\ \mu\text{m}$  [DSB02, FDC<sup>+</sup>04, PVC<sup>+</sup>05, VSR<sup>+</sup>06].

Das attached-Wachstum im zuletzt erstarrten Bereich von Kristall D4 ist Folge des Zusammenbruchs von Meniskus und Gap. Als Ursache dafür wird die Bildung parasitärer Gaskanäle vermutet, wie sie in [DDG01] beobachtet wurden. Mit fortschreitender Kristallisation nimmt der hydrostatische Schmelzdruck, welcher dem Druck unterhalb des Meniskus entgegenwirkt, kontinuierlich ab und wird vor allem im oberen Zylinderbereich minimal. Ist der Druck im Gap so groß, dass er die Summe aus dem minimalen hydrostatischen Schmelzdruck und dem Druck über der Schmelze deutlich übersteigt, so kann es durch Bildung von Gaskanälen zum Druckausgleich kommen [DDG01].

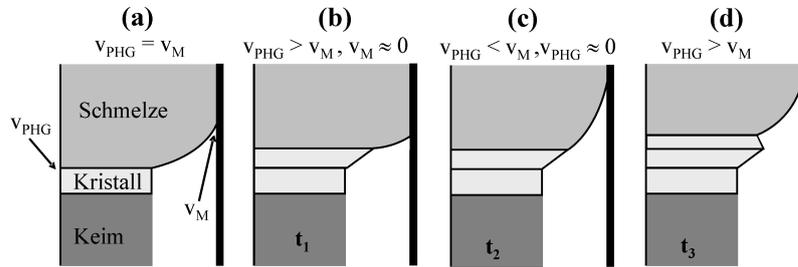
Beim 3 Zoll Kristall D5 (Abb. 5.7c und 5.8b) befindet sich der at-Bereich im Kristallkonus, wobei sich der Wandkontakt auf das Gebiet des Facettenwachstums beschränkt. In [Vor81] sind theoretische Betrachtungen zur Bildung von Kristalloberflächen während der Cz-Züchtung dargestellt. Diese Methode beruht auf einem Kristallziehprozess, wobei ebenfalls ein Meniskus zwischen Kristall und Schmelze entsteht. Es zeigte sich, dass bei der Bildung von Facetten, die an der Grenze zwischen Kristall und Schmelze entstehen, die Lage der Dreiphasengrenze geändert und der Meniskus instabil wird. Dies könnte den beim Kristall D5 beobachteten lokalen Wandkontakt im Bereich der Konusfacetten erklären.

In Abb. 5.9a ist der mittels des aktiven dVGF-Verfahrens gezüchtete Ge-Kristall D6 dargestellt.



**Abbildung 5.9:** (a) Oberfläche des mittels aktivem dVGF-Verfahren gezüchtete Ge-Kristall D6 und (b) das dazugehörige Oberflächenprofil.

Die glänzende Oberfläche lässt erkennen, dass auch dieser Kristall überwiegend (ausgenommen der Keimbereich) ohne Tiegelkontakt gewachsen ist. Sein in Abb. 5.9b veranschaulichtes Oberflächenprofil zeigt ausgeprägte Oberflächenstriations, die auf lokale Schwankungen des Kristalldurchmessers bzw. der Gapbreite im sub-mm-Bereich zurückzuführen sind. An der in der Abbildung mit einem Pfeil markierten Stelle kam es sogar zum Kontakt zwischen Tiegel und Kristall. In [DDP<sup>+</sup>00] und [SVC<sup>+</sup>02] wurden Oberflächenstriations bereits gezeigt und eine anschauliche Erklärung zur Ursache dieses Phänomens entwickelt, die in Abb. 5.10 schematisch dargestellt ist.



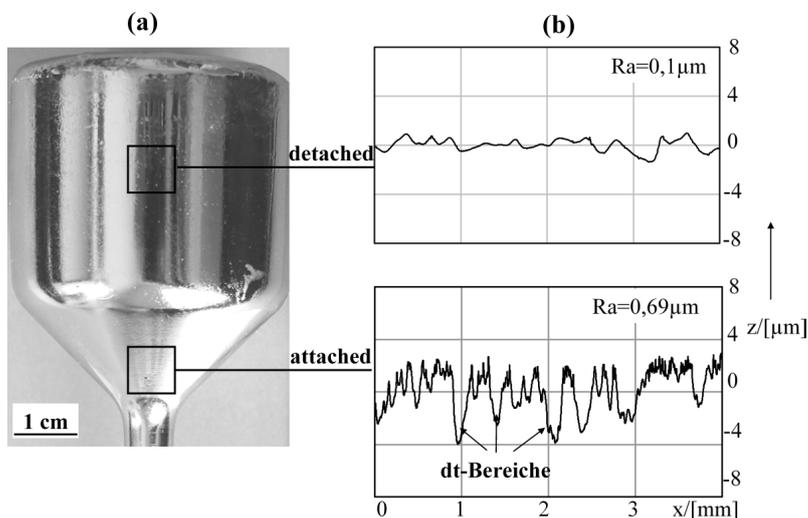
**Abbildung 5.10:** Schematische Darstellung der Entstehung von Oberflächenstriations. (a) Gleiche Geschwindigkeit der Phasengrenze solid/liquid und der Dreiphasengrenze Schmelze-Gas-Tiegel. (b)-(d) Fluktuation der Geschwindigkeiten und Änderung der Gapbreite und des Kristalldurchmessers [SVC<sup>+</sup>02].

Es wird angenommen, dass Oberflächenstriations durch unterschiedliche Geschwindigkeiten der Phasengrenze solid/liquid  $v_{PHG}$  und der Dreiphasengrenze Schmelze-Gas-Tiegel  $v_M$  entstehen. Geht  $v_M$  gegen Null (Abb. 5.10b), so wird der Meniskus kleiner und seine Krümmung größer. In Abb. 5.10c ist die Geschwindigkeit der Phasengrenze solid/liquid nahe Null, was einen kleinen Meniskusradius zur Folge hat. Ist  $v_{PHG} > v_M$ , so wird das Gap breiter und der Kristalldurchmesser kleiner. In jedem dieser Fälle kommt es zu einer Änderung der Gapbreite.

Die Geschwindigkeitsfluktuationen der Dreiphasengrenze Schmelze-Gas-Tiegel sind Folge der Schwankungen des Benetzungsverhaltens der Halbleiterschmelze gegenüber des Tiegels, die z.B. durch lokale Änderungen der Oberflächenmorphologie des Tiegelmateriale hervorgerufen werden [DSB02]. In [DDP<sup>+</sup>00] und [SVC<sup>+</sup>02] werden Verunreinigungen wie

Sauerstoff in der Umgebung des Meniskus vermutet, die ebenfalls eine Vergrößerung oder Verkleinerung des Kontaktwinkels zwischen Halbleiter und Tiegel bewirken. Beim aktiven dVGF-Verfahren wird die Zusammensetzung der Atmosphäre im Gap hauptsächlich durch die Zn-Dampfdruckquelle bestimmt. Zink hat wie in Kap. 4.3 dargestellt unter den im Züchtungsexperiment herrschenden Bedingungen keinen Einfluss auf die Benetzung des Ge. Allerdings können Verunreinigungen nicht ausgeschlossen werden, da beim aktiven dVGF-Verfahren keine Graphitkeimstütze, welche gleichzeitig als Gettermaterial für Fremdstoffe wirkt, verwendet wurde.

In Abb. 5.11 ist Kristall D7 mit den dazugehörigen Oberflächenprofilen zu sehen. Während der Züchtung lag dieser Kristall im Keim und Konus am Tiegel an. Am Übergang Konus-Zylinder kam es zu wandabgelöstem Wachstum. Die at- und dt-Bereiche unterscheiden sich in ihrer unterschiedlichen Oberfläche und mittleren Rauigkeiten voneinander. Das Oberflächenprofil im at-Bereich zeigt vereinzelte dt-Bereiche. Da sich der at-dt Übergang an einer für die zur Verfügung stehende Messtechnik unzugänglichen Stelle befindet, ist eine Abschätzung der Gapbreite nicht möglich.



**Abbildung 5.11:** (a) Fotografische Aufnahme von Kristall D7. (b) Zu den markierten Bereichen dazugehörige Oberflächenprofile.

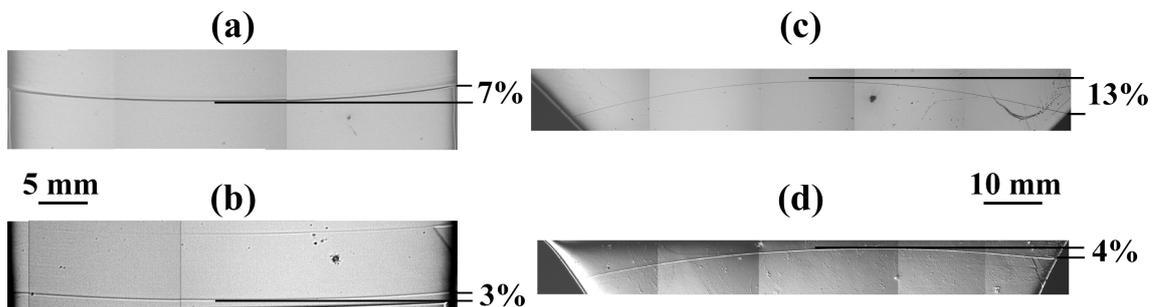
Zu Beginn der Züchtung von Kristall D7 herrschte ein Meniskusdruck von ca. -1700 Pa, was sich aus der Differenz zwischen hydrostatischem Schmelzdruck ( $p_h = 4324$  Pa) und Zn-Partialdruck ( $p_C \approx p_{Zn} = 2600$  Pa) ergibt. Eine Ursache für den Tiegelkontakt im Keim und Konus könnte das schmale Gap mit einer Breite zwischen  $0,5$  und  $1 \mu\text{m}$  dar-

stellen. Dieser Wert ergibt sich aus den theoretischen Betrachtungen zur Gapbreite in Abhängigkeit vom Meniskusdruck (siehe Kap. 2.3) sowie den experimentellen Bedingungen ( $r_0 = 0,025 \text{ mm}$ ,  $\theta = 170^\circ$ ,  $\sigma_{lg} = 0,627 \text{ N/m}$ ). Da er im Bereich der Tiegelrauigkeit ( $R_a = 0,89 \mu\text{m}$ ) liegt, kann es zu Re-Attachment kommen.

Mit abnehmendem Schmelzdruck wird der Meniskusdruck größer. Am Übergang Konus-Zylinder, an dem wandabgelöstes Wachstum einsetzte, herrschte ein Druck von ca. 440 Pa, was in etwa dem Wert bei der wandabgelösten Zuchtung von Kristall D3 (passives dVGF,  $b_{\text{gap}} = 14 \mu\text{m}$ ) entspricht. Es wird vermutet, dass auch beim aktiven dVGF-Verfahren der positive Meniskusdruck notwendig ist, um den Meniskus über der leicht konkav gekrümmten Phasengrenze/Isotherme im Zylinderbereich zu etablieren [SYD09].

## 5.5 Durchbiegung der Phasengrenze

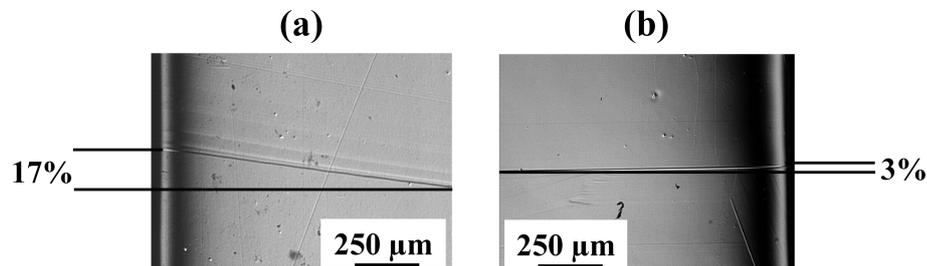
Die Bestimmung des Ankeimpunktes zu jedem gezüchteten Kristall erfolgt wie in Kap. 5.2 beschrieben anhand von lichtmikroskopischen Aufnahmen der Phasengrenze auf der geätzten Keimlängsscheibe, wobei neben der Höhe auch die Durchbiegung bestimmt wurde. Bei allen in dieser Arbeit dargestellten Züchtungsexperimenten lag der Ankeimpunkt bei ca. 20 mm, was der Keimmitte entspricht. Außerdem zeigte sich immer ein ähnlicher Verlauf der Phasengrenze bei den ohne Tiegelkontakt gezüchteten Kristallen. In Abb. 5.12a und b sind beispielhaft die Phasengrenzen an der Ankeimposition und in Abb. 5.12c und d im Konusbereich für den Referenzkristall R sowie den Kristall D4 zu sehen.



**Abbildung 5.12:** Mikroskopische Aufnahmen der Ankeimpunkte sowie der thermischen Markierung der Phasengrenze im unteren Konusbereich von (a, c) Kristall R und (b, d) Kristall D4.

Beide Phasengrenzen am Ankeimpunkt haben eine konkave Form. Die verringerte Durchbiegung bei Kristall D4 ist auf die Vermeidung des Tiegelkontaktes im Keim zurückzuführen. Der gleiche Effekt zeigt sich bei den thermischen Markierungen im unteren Konusbereich, wobei die Phasengrenzen hier eine konvexe Krümmung besaßen.

Die Wärmeleitfähigkeit des Tiegelmaterials pBN in a-Richtung (parallel zur Wachstumsrichtung) ist größer als die des Ge in der Nähe des Schmelzpunktes (siehe Anhang A). Somit wirkt die Tiegelwand wie eine Wärmesenke und es entstehen hohe radiale Temperaturgradienten, da am Kristallrand mehr Wärme abgeführt wird als in der Kristallmitte. Befindet sich während der Züchtung ein Gap zwischen Kristall und Tiegel, so werden die radialen thermischen Gradienten verringert bzw. vermieden und die Phasengrenze wird flacher. In Kristallbereichen mit größerem Durchmesser macht sich dieser Effekt wie im Folgenden zu sehen vor allem bei der Randaufbiegung der Phasengrenzen bemerkbar. Abb. 5.13 zeigt mikroskopische Aufnahmen der künstlich erzeugten Markierungen im Kristallzylinder (siehe Kap. 5.1) des Referenzkristalls und der Kristalls D4 (dt-Bereich).

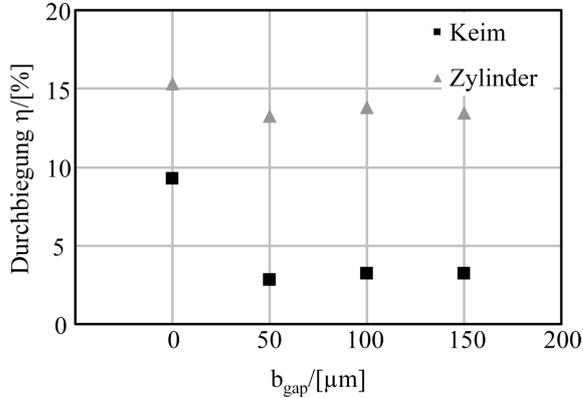


**Abbildung 5.13:** Randaufbiegung der Phasengrenze bezogen auf den Bildausschnitt (ca. 1 mm) (a) des Referenzkristalls R und (b) des dt gewachsenen Kristalls D4.

Die Randaufbiegung konnte durch die Vermeidung des Tiegelkontakts um mehr als 10 % verringert werden. Die gesamte Durchbiegung der Phasengrenze bezogen auf den Kristallradius für den detached gezüchteten Kristall war mit ca. 10 % etwa so groß wie beim Referenzkristall mit ca. 12 %.

Abb. 5.14 zeigt eine Grafik zur numerischen Berechnung der Phasengrenzdurchbiegung, welche die experimentellen Ergebnisse bestätigt. Die Durchbiegung im Keimbereich lässt sich durch ein Gap zwischen Kristall und Tiegel deutlich verringern und bleibt im Zylinder-

derbereich nahezu konstant. Die Änderung der Gapbreite zwischen  $50 \mu\text{m}$  und  $150 \mu\text{m}$  hat kaum einen Einfluss.



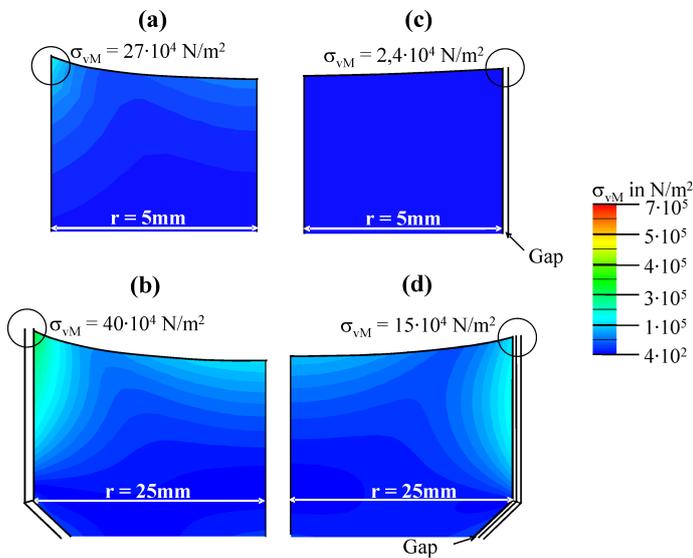
**Abbildung 5.14:** Numerisch berechnete Durchbiegung der Phasengrenze in Abhängigkeit von der Gapbreite für den Keim- und Zylinderbereich ( $v = 3 \text{ mm/h}$ ).

Die tatsächliche Wachstumsgeschwindigkeit wurde anhand der bekannten Zeit und des Abstandes zwischen zwei Markierungen bestimmt. Bei einer Abkühlrate von  $2 \text{ mm/h}$  ( $3 \text{ mm/h}$ ) betrug die Wachstumsgeschwindigkeit unabhängig von der Züchtungsmethode  $1,9$  bis  $2,2 \text{ mm/h}$  ( $2,8$  bis  $3,1 \text{ mm/h}$ ).

## 5.6 Spannungsfelder und Versetzungsdichte

Da Spannungsfelder im gezüchteten Kristall nicht direkt messbar sind, erfolgte neben der Berechnung der Temperaturfelder die Simulation der v.Mises-Spannung  $\sigma_{vM}$ . Der Wert für  $\sigma_{vM}$  wird, wie in Kap. 2.1 erwähnt, oft als charakteristisches Maß für elastische Spannungen in einem kristallinen Material angegeben. Es ist zu bemerken, dass sich die im Folgenden diskutierten numerischen Ergebnisse lediglich auf die durch unterschiedliche thermische Gradienten hervorgerufenen Spannungsfelder (thermische Spannungen) beziehen, da die für die Berechnung thermo-mechanischer Spannungen benötigten thermischen Ausdehnungskoeffizienten der am System beteiligten Komponenten nicht im Simulationsprogramm berücksichtigt werden können. In Abb. 5.15 ist die Verteilung der v.Mises-Spannung im Keim (oben) und im Zylinder (unten) für die attached- (a+b) und detached-VGF-Züchtung (c+d) eines 2 Zoll Ge-Kristalls dargestellt.

Die Gapbreite beim wandabgelösten Wachstum betrug  $50 \mu\text{m}$ . Wie in Kap. 2.1 beschrieben kommt es wegen radialer Temperaturgradienten während der Kristallzucht zu Verzer-



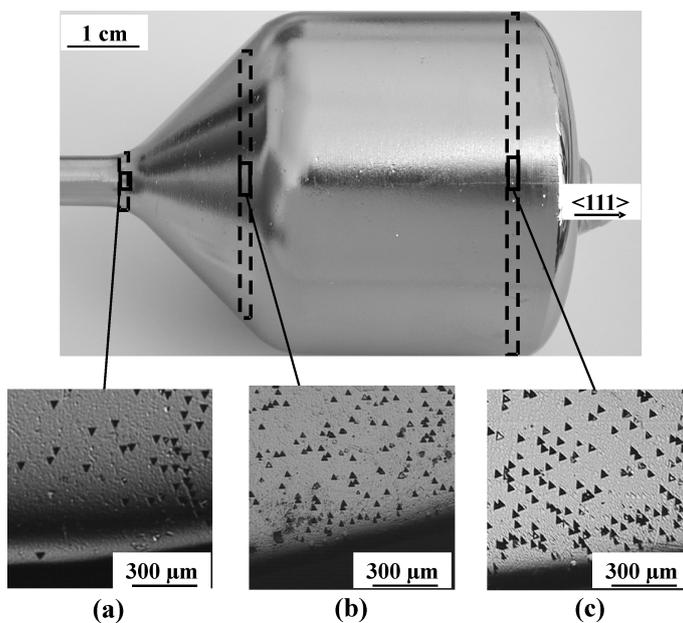
**Abbildung 5.15:** Numerisch berechnete Verteilung der v.Mises-Spannung für den Keim und Zylinder eines (a,b) attached und (c,d) detached gezüchteten 2 Zoll Ge-Kristalls ( $b_{\text{gap}} = 50 \mu\text{m}$ ).

rungen im Kristallgitter durch dessen temperaturabhängige Volumenausdehnung. Dabei entstehen thermische Spannungen, die aufgrund des maximalen thermischen Gradienten am Tripelpunkt der Phasengrenze durch den großen Unterschied der Wärmeleitfähigkeit von Halbleiter und Tiegel am höchsten sind. Wird der Tiegelkontakt vermieden, verringert sich der thermische Gradient und somit die entsprechenden Spannungen, wie in Abb. 5.15c und 5.15d zu sehen. In der Mitte des Kristallzylinders zeigen sich beim attached und detached gezüchteten Kristall ähnliche Werte für die v.Mises-Spannung, da hier hauptsächlich die unterschiedlichen thermischen Eigenschaften der Schmelze und des Kristalls für die Erzeugung radialer Temperaturgradienten und daraus resultierender Spannungen verantwortlich sind. Das Gap zwischen Tiegel und Kristall hat dort kaum einen Einfluss.

Anhand der etch pit density (EPD, siehe Kap. 5.2) wird gezeigt, in welchen Bereichen des Kristalls eine hohe Anzahl von Versetzungen auftritt, die auf besonders hohe Spannungen im Kristall hinweist. Der Zusammenhang zwischen der Versetzungsdichte und den thermischen bzw. thermo-mechanischen Spannungen ist in Kap. 2.1 anhand des Alexander-Haasen-Modells ausführlich beschrieben. Im Germanium bewegen sich die Versetzungen hauptsächlich im Gleitsystem bestehend aus (111)-Ebenen und  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. In einem in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung gezüchteten Kristall wachsen die meisten Versetzungen deshalb schräg zur Wachstumsrichtung bzw. Kristallachse. Allerdings ist die Versetzungsbewegung

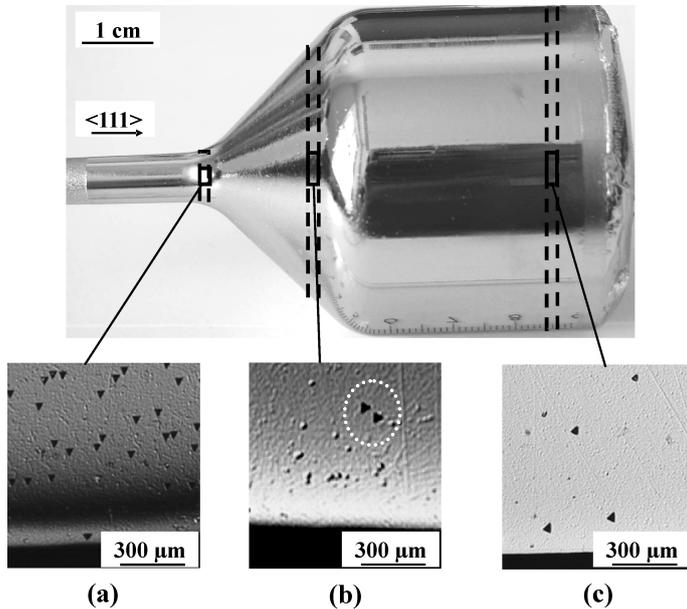
sowie das -wachstum in andere Richtung nicht auszuschließen. Die Durchstoßpunkte von Versetzungen, die sich senkrecht zur Kristallachse bewegen, können sehr gut auf den Querscheiben beobachtet werden.

Um die Verteilung der Versetzungen entlang der Wachstumsrichtung darzustellen, wurden Querscheiben aus verschiedenen Kristallbereichen entnommen und miteinander verglichen. Dabei stand die Auszählung der EPD im Randbereich der Kristalle im Vordergrund, um den direkten Einfluss von wandabgelöstem Wachstum zu verdeutlichen. Der untere Bereich von Abb. 5.16 zeigt anhand beispielhafter mikroskopischer Aufnahmen die Verteilung der Versetzungsdichte im Randbereich des Referenzkristalls in verschiedenen Positionen entlang der Wachstumsrichtung.



**Abbildung 5.16:** Beispiele lichtmikroskopischer Aufnahmen der Ätzgrübchen im Randbereich von Kristall R mit einer EPD von (a)  $2,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$ , (b)  $4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$  und (c)  $9,7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$ .

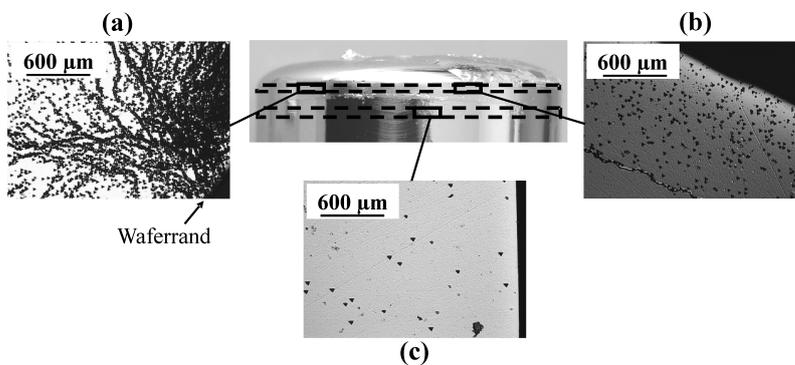
Die mittlere Versetzungsdichte am Rand des Referenzkristalls nimmt aufgrund der hohen thermischen und thermo-mechanischen Spannungen, die während des Züchtungsprozesses und der Abkühlphase durch den Kontakt zwischen Tiegel und Kristall entstehen, in Wachstumsrichtung kontinuierlich zu. Im Kristallzylinder ist sie fast zwei Größenordnungen höher als im Keimbereich. Vergleichend dazu sind in Abb. 5.17 die Ätzgrübchen im detached gezüchteten Kristall D4 an ähnlichen Positionen wie beim Kristall R zu sehen.



**Abbildung 5.17:** Versetzungsichte im Randbereich vom wandabgelöst gezüchteten Kristall D4 mit einer EPD von (a)  $1,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$ , (b)  $1,4 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-2}$  und (c)  $2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$ .

Der Effekt der Vermeidung des Tiegelkontaktes ist wie erwartet anhand Kristall D4 deutlich sichtbar. Im Konusbereich entstehen am Rand kaum neue Versetzungen und die mittlere epd im Randbereich verringert sich um den Faktor 10. Im Zylinderbereich des Kristalls ist ein leichter Anstieg der Versetzungsichte am Rand zu beobachten. Allerdings ist der Wert im Vergleich zum Referenzkristall an einer ähnlichen Stelle deutlich geringer.

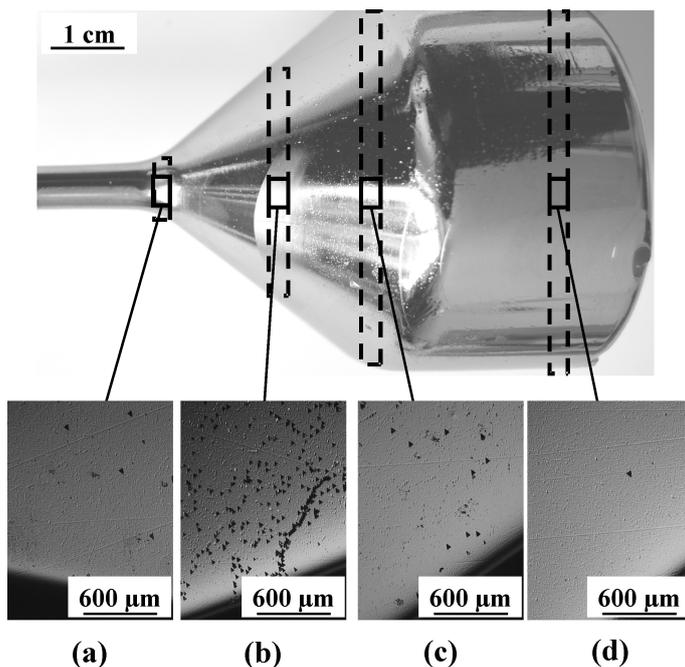
Der Zylinderkopf von Kristall D4 ist mit Wandkontakt (siehe Abb. 5.8a) gewachsen. Wie die Aufnahmen der atzgrubchen in Abb. 5.18 zeigen, macht sich dies in der Versetzungsichte deutlich bemerkbar.



**Abbildung 5.18:** Mikroskopische Aufnahmen der Versetzungsichte am Zylinderkopf der Kristalls D4 mit einer EPD von (a)  $> 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$ , (b)  $2,8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$  und (c)  $2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$ .

Lokal wird die mittlere EPD im attached-gezüchteten Bereich um mehr als eine Größenordnung höher als im nur wenige Millimeter entfernten detached-Bereich.

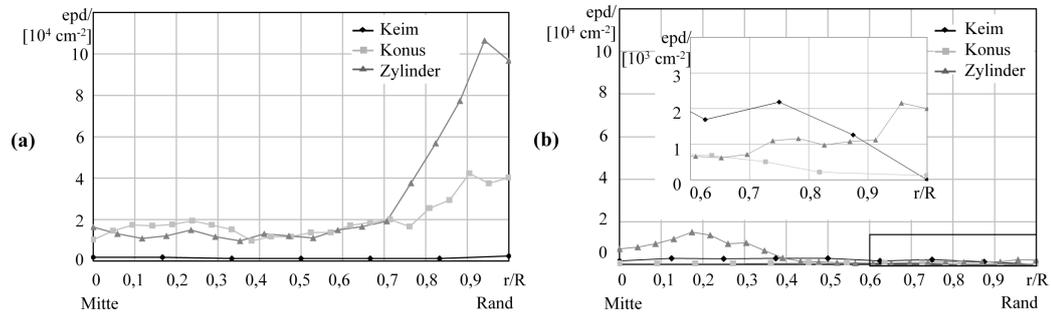
Ähnliche Ergebnisse wurden bei dem ohne Tiegelkontakt gezüchteten 3 Zoll Ge-Einkristall (D5) beobachtet. Abb. 5.19 zeigt die Verteilung der Ätzgrübchen entlang des Kristallrands.



**Abbildung 5.19:** Ätzgrübchen im Randbereich von Kristall D5. Die Auszählung ergab die folgende EPD: (a)  $5,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$ , (b)  $1,7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$ , (c)  $6,7 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-2}$  und (d)  $< 100 \text{ cm}^{-2}$ .

An den Konusfacetten, wo der Kristall am Tiegel anlag, erhöht sich die EPD am Rand im Vergleich zu den Keimversetzungen um den Faktor 3 (siehe Abb. 5.19b). Im weiteren Verlauf der Züchtung verringern sie die Randversetzungen aufgrund der Vermeidung des Tiegelkontakts unter  $1 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-2}$  im oberen Zylinderbereich.

Die Verteilung der mittleren Versetzungsdichte auf der Querscheibe von der Mitte bis zum Rand ist in Abb. 5.20 für den Referenzkristall und den 2 Zoll Kristall D4 vergleichend dargestellt. Die mittlere EPD ist über die relative Position auf den Querscheiben aufgetragen, wobei  $r/R = 1$  dem jeweiligen Scheibenradius an der entsprechenden Stelle entspricht. Der EPD-Mittelwert im Keim der beiden Kristalle ist ähnlich und gering. Am Rand des Keims von Kristall R ergibt sich aufgrund des Tiegelkontakts nach dem Ankeimen eine höherer Wert als bei Kristall D4.

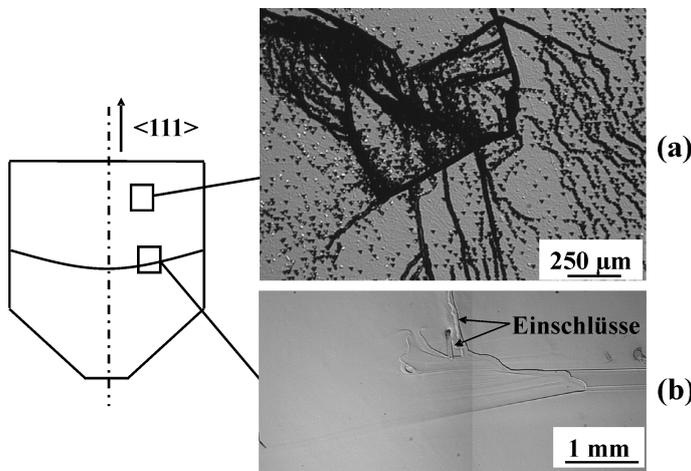


**Abbildung 5.20:** Verteilung der Versetzungsdichte im (a) Referenzkristall R und im (b) Kristall D4.

Der Anstieg der Randversetzungen setzt sich beim Referenzkristall im Konus und Zylinder fort (siehe Abb. 5.20a), wohingegen beim dt-gezüchteten Kristall die mittlere EPD unter einem Wert von  $3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$  bleibt (siehe Vergrößerung der Grafik in Abb. 5.20b). Die Gesamtverteilung der EPD hat im Konus- und Zylinderbereich von Kristall R eine leichte W-Form. Das deutlich größere Maximum am Kristallrand ist auf den maximalen radialen Temperaturgradienten am Tripelpunkt (thermische Spannungen) und die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Kristall und Tiegel (thermo-mechanische Spannungen) zurückzuführen. Ursache der Versetzungen in der Mitte der Querscheiben sind vor allem thermische Spannungen aufgrund der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit von Kristall und Schmelze. Aufgrund des ansteigenden Kristalldurchmessers werden Versetzungen, die parallel zur Kristallachse wachsen, zur Kristallmitte verschoben und im oberen Konus- bzw. im Zylinderbereich sichtbar. Aus diesem Grund verringert sich auch die Rand-EPD oberhalb des Bereichs der mit Tiegelkontakt erstarrten Konusfacetten im Kristall D5.

Die im Vergleich zur Gesamtverteilung hohe Versetzungsdichte in der Zylindermitte von Kristall D4 (Abb. 5.21a) lässt sich mit den in Abb. 5.21b gezeigten Einschlüsse begründen. Es handelt sich dabei vermutlich um Ga-Ausscheidungen, die zu hohen lokalen Spannungen und dadurch vermehrt zu Versetzungsmultiplikationen in diesem Bereich führen. Diese Versetzungen werden auch im oberen Zylinderbereich sichtbar. Die Ursache für die vermehrte Bildung von Ausscheidungen im Kristall D4 konnte nicht geklärt werden.

In Tab. 5.5 sind die Mittelwerte der EPD auf der gesamten Oberfläche der Querscheiben



**Abbildung 5.21:** (a) Lichtmikroskopische Aufnahme der Ätzgrübchen in der Mitte der Querscheibe aus dem Zylinderbereich von Kristall D4. (b) Ausschnitt der Langsscheibe von Kristall D4 mit Einschlüssen.

und im Randbereich von Referenzkristall R sowie den detached gewachsenen Kristallen D4, D5 und D6 zusammengefasst.

**Tabelle 5.5:** Mittelwert der etch pit density auf den Querscheiben.

Kristall	Position	Mittlere EPD (gesamt) [ $\text{cm}^{-2}$ ]	Mittlere EPD (Rand) [ $\text{cm}^{-2}$ ]
R	Keim	$1,5 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^3$
	Konus	$2 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$
	Zylinder	$3,1 \cdot 10^4$	$9,7 \cdot 10^4$
D4	Keim	$2 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^3$
	Konus	$4,4 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^2$
	Zylinder (detached)	$4,6 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$
	Zylinder (attached)	$1,2 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^4$
D5	Keim	$6,4 \cdot 10^3$	$5,6 \cdot 10^3$
	Konus (attached)	$4,7 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^4$
	Konus (detached)	$6,6 \cdot 10^2$	$6,7 \cdot 10^2$
	Zylinder	$2,1 \cdot 10^3$	$<1 \cdot 10^2$
D6	Keim	$8,3 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^4$
	Konus	$2,7 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^2$

## Kapitel 6

# Zusammenfassung und Ausblick

In der hier vorliegenden Arbeit wurde das Vertical Gradient Freeze-Verfahren ohne Tiegelkontakt erprobt und weiterentwickelt. Im Vordergrund stand die Stabilisierung des Schmelzmeniskus in Höhe der Phasengrenze fest/flüssig während des gesamten Züchtungsprozesses. Dabei wurde der Einfluss der Druckverhältnisse und der thermischen Bedingungen in der Züchtungsanordnung sowie des Benetzungsverhaltens der Schmelze gegenüber dem Tiegel untersucht. Schwerpunkt der Arbeit war die Durchführung systematischer Experimente zur wandabgelösten Züchtung von Germanium mit einem Durchmesser von 2 Zoll und 3 Zoll. Es wurden zwei Varianten des dVGF-Verfahrens mit Hinblick auf die Etablierung bestimmter Druckverhältnisse untersucht: (i) Das passive dVGF-Verfahren, bei dem die Etablierung der gewünschten Druckdifferenz über die thermische Beeinflussung des Inertgases Argon erfolgte, und (ii) das erstmals gezeigte aktive dVGF-Verfahren mit Druckkontrolle über eine temperaturgesteuerte, separate Dampfdruckquelle.

Da das Benetzungsverhalten der Schmelze gegenüber dem Tiegelmateriale bei der wandabgelösten VGF-Züchtung eine wichtige Rolle spielt, erfolgten im Vorfeld der Züchtungsexperimente Sessile-Drop-Untersuchungen zur Bestimmung des Kontaktwinkels von Ge auf pBN-Substraten mit zwei unterschiedlichen Oberflächenrauigkeiten. Es wurde gezeigt, dass sich das Benetzungsverhalten von Ge dem pBN-Substrat gegenüber durch eine größere Oberflächenrauigkeit verstärkt und sich der Kontaktwinkel vergrößert. Ein besonders hoher Kontaktwinkel wirkt sich vorteilhaft auf die Stabilität des Schmelzmeniskus aus.

Deshalb wurde das raue pBN als Tiegelmateriale für die VGF-Züchtungsversuche gewählt. Für das aktive dVGF-Verfahren wurde der Einfluss der flüchtigen Substanzen Zn und As als mögliche Dampfdruckquelle auf das Benetzungsverhalten von Ge untersucht. Dafür wurde die verwendete Sessile-Drop-Anlage mit einer separaten Dampfdruckzone ausgestattet, in der sich das Quellenmaterial befand. Es stellte sich heraus, dass sich As in der Ge-Schmelze löst und sich dadurch der Kontaktwinkel innerhalb eines Zeitfensters von 24 h deutlich verkleinert. Zink hat unter den gegebenen Bedingungen keinen Einfluss auf das Benetzungsverhalten von Ge. Der Kontaktwinkel blieb bei einem konstant hohen Wert stabil. Somit wurde Zn bei der aktiven dVGF-Züchtung als Quellenmaterial eingesetzt.

Den oben genannten Varianten des dVGF-Verfahrens lag das Ampullenverfahren zugrunde. Davon ausgehend wurden für die Züchtungsexperimente spezielle Tiegel bzw. Ampullen konzipiert, in denen die entsprechenden Gasräume für die Erzeugung der benötigten Druckverhältnisse geschaffen werden. Bei der Prozessgestaltung wurde ein zusätzlicher Prozessschritt in das Temperatur-Zeit-Regime eingefügt, bei dem die Temperaturen in den Gasräumen so angepasst wurden, dass sich der gewünschte Meniskusdruck etablierte. Die Erzeugung des Drucks erfolgte vor dem eigentlichen Gradient-Freeze-Prozess. Weiterhin erwies es sich als vorteilhaft, die Temperaturen an den Heizzonen so einzustellen, dass sich entlang der Ofenachse drei verschiedene Temperaturgradienten ergaben. So wurde das wandabgelöste Wachstum über die gesamte Prozessdauer stabilisiert. Die Druckdifferenz wurde bei der passiven dVGF-Züchtung stets so gewählt, dass der Druck im Gap die Summe aus hydrostatischem Schmelzdruck und Druck oberhalb der Schmelze überkompensiert. Bei der Versuchsreihe zum aktiven dVGF-Verfahren blieb der Partialdruck des flüchtigen Quellenmaterials konstant. Der Meniskusdruck variiert hierbei über den abnehmenden hydrostatischen Schmelzdruck.

Die dargestellten Resultate der Züchtungsexperimente zeigen den Erfolg der experimentellen Arbeiten im Hinblick auf der Entwicklung eines Vertical Gradient Freeze-Verfahrens zur stabilen, wandabgelösten Züchtung von Kristallen mit industrierelevanten Durchmessern und Geometrien. Aufgrund der optimierten thermischen Bedingungen und der stabilen Druckverhältnisse in der Ampulle, wurden mit beiden dVGF-Methoden Germaniumkri-

stalle mit einem Durchmesser bis 3 Zoll wiederholt ohne Tiegelkontakt gezüchtet. Die Ausbeute an einkristallinem Material lag bei 100 %. Die Untersuchung der strukturellen Eigenschaften der gezüchteten Kristalle ergab, dass sich durch die Vermeidung des Tiegelkontakts vor allem im Randbereich die Versetzungsdichte im Vergleich zu Kristallen, die mit Tiegelkontakt gezüchtet wurden, um ein bis zwei Größenordnungen reduziert. Numerische Berechnungen zum dVGF-Verfahren hinsichtlich der Durchbiegung der Phasengrenze und der von-Mises-Spannung am Kristallrand bestätigen die experimentellen Resultate. Die Ergebnisse bilden eine gute Grundlage für die Übertragung der Erkenntnisse auf größere Durchmesser und andere Halbleitermaterialien, wie GaSb und GaAs. Galliumantimonid besitzt eine niedrige Stapelfehlerenergie und somit eine erhöhte Tendenz zur Zwillingsbildung bei Kontakt mit dem Tiegel während des Züchtungsprozesses. Deshalb besteht hier ein besonders großes Interesse daran, die dVGF-Methode für die Einkristallzüchtung bei diesem Material zu erproben. Ein Lösungsansatz dafür ist die Beeinflussung des Benetzungsverhaltens des Materials. Wie die Resultate zur Untersuchung des Benetzungsverhaltens von GaSb zeigen, bildet sich aufgrund des in der Sessile-Drop-Ampulle vorhandenen Sauerstoffs eine Oxidhaut auf der Schmelzoberfläche aus, die für eine Erhöhung des Kontaktwinkels sorgt. Durch den Verzicht eines Sauerstoffgetters oder das gezielte Einbringen von Sauerstoff während der Züchtung, wird somit der Bereich der einzustellenden Druckdifferenz für die Stabilisierung des Gaps erweitert und kann mit den gegebenen thermischen Bedingungen eingestellt werden. Weiterhin gibt es Bestrebungen das Verfahren auf GaAs zu übertragen. Aufgrund der Bedeutung dieses Materials in der Mikro- und Optoelektronik wird ständig versucht die Züchtungsmethoden zu optimieren. Es wurden dahingehend Überlegungen angestellt, As als Doppelquelle einzusetzen, um das Ausdampfen der flüchtigen Komponente zu verhindern und gleichzeitig den Meniskus am Tripelpunkt der Phasengrenze beim aktiven dVGF-Verfahren zu erzeugen und zu stabilisieren. Im Vorfeld dazu sind ebenfalls Messungen zum Benetzungsverhalten von GaAs unter verschiedenen thermischen Bedingungen und Druckverhältnissen zu empfehlen.

# Literaturverzeichnis

- [AFG<sup>+</sup>01] V.K. Artemyev, V.I. Folomeev, V.P. Ginkin, A.V. Kartavykh, M.G. Mil'vidskii, and V.V. Rakov. *J. Crystal Growth*, 223:29, 2001.
- [AH68] H. Alexander and P. Haasen. *Solid State Physics*, 22:27, 1968.
- [AKJ<sup>+</sup>87] C.R. Abernathy, A.P. Kinsella, A.S. Jordan, R. Caruso, S.J. Pearton, H. Temkin, and H. Wade. *J. Crystal Growth*, 85:106, 1987.
- [AL94] Y.G. Andreev and T. Lundström. *J. Alloys Compounds*, 216:L5, 1994.
- [Atk01] P.W. Atkins. *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, 2001.
- [Ban06] N. Banos. *Implentierung eines Modells zur Simulation der Versetzungsmultiplikation bei Kristallzüchtungsprozessen*. PhD thesis, Universität Erlangen-Nürnberg, 2006.
- [BB48] J. Bardeen and W.H. Brattain. *Phys. Rev.*, 74:230, 1948.
- [BBS<sup>+</sup>08] St. Balint, L. Braescu, L. Sylla, S. Epure, and T. Duffar. *J. Crystal Growth*, 310:1564, 2008.
- [BD04] L. Bizet and T. Duffar. *Cryst. Res. Technol.*, 39:491–500, 2004.
- [BGS<sup>+</sup>98] P. Boiton, N. Giacometti, J.L. Santailier, T. Duffar, and J.P. Nabot. *J. Crystal Growth*, 194:43, 1998.
- [Bil56] E. Billig. *Proc. R. Soc. London A*, 235:37, 1956.
- [BM93] G. Brezesinski and H.-J. Mögle. *Grenzflächen und Kolloide - Physikalisch-Chemische Grundlagen*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, 1993.
- [Bra08] L. Braescu. *Journal of Colloid and Interface Science*, 319:309–315, 2008.
- [Bra09] L. Braescu. *J. Crystal Growth*, 312:1421–1424, 2009.

- [BW88] J. Bohm and K.-Th. Wilke. *Kristallzüchtung*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, 1988.
- [CDGD04] N. Chevalier, P. Dusserre, J.P. Garandet, and T. Duffar. *J. Crystal Growth*, 261:590–594, 2004.
- [CLK<sup>+</sup>03] A. Croell, R. Lanztsch, S. Kitanov, N. Salk, F.R. Szofran, and A. Tegetmeier. *Cryst. Res. Technol.*, 38:669–675, 2003.
- [CSS<sup>+</sup>02] A. Cröll, N. Salk, F.R. Szofran, S.D. Cobb, and M.P. Volz. *J. Crystal Growth*, 242:45, 2002.
- [CV09] A. Cröll and M.P. Volz. Detached bridgman growth ñ a standard crystal growth method with a new twist. *MRS Bulletin*, 34:245, 2009.
- [DBDA97] T. Duffar, P. Boiton, P. Dusserre, and J. Abadie. *J. Crystal Growth*, 179:397, 1997.
- [DBK97] P.S. Dutta, H.L. Bhat, and V. Kumar. *J. App. Phys.*, 81:5821, 1997.
- [DDG01] T. Duffar, P. Dusserre, and N. Giacometti. *J. Crystal Growth*, 223:69–72, 2001.
- [DDP<sup>+</sup>00] T. Duffar, P. Dusserre, F. Picca, S. Lacroix, and N. Giacometti. *J. Crystal Growth*, 211:434–440, 2000.
- [DDS95] T. Duffar, P. Dusserre, and M.D. Serrano. *Adv. Space Res.*, 16, No. 8:101, 1995.
- [DNIM92] L. Duclaux, B. Nysten, J.P. Issi, and A. W. Moore. *Phys. Rev. B*, 46:3362, 1992.
- [Dö02] H.D. Dörfler. *Grenzflächen und kolloid-dispersive Systeme*. Springerverlag, 2002.
- [DPHD90] T. Duffar, I. Paret-Harter, and P. Dusserre. *J. Crystal Growth*, 100:171, 1990.
- [DSB02] P. Dold, F.R. Szofran, and K.W. Benz. *J. Crystal Growth*, 234:91–98, 2002.
- [DSBK94] P.S. Dutta, K.S. Sangunni, H.L. Bhat, and Vikram Kumar. *J. Crystal Growth*, 141:476, 1994.
- [DSM<sup>+</sup>98] T. Duffar, M.D. Serrano, C.D. Moore, J. Camassel, S. Contreras, P. Dusserre, A. Riwoallant, and B.K. Tanner. *J. Crystal Growth*, 192:63–72, 1998.
- [FDB<sup>+</sup>04] M. Fiederle, T. Duffar, V. Babentsov, K.W. Benz, P. Dusserre, V. Corregidor, E. Dieguez, P. Delaye, G. Roosen, V. Chevrier, and J.C. Launay. *Cryst. Res. Technol.*, 39:481–490, 2004.

- [FDC<sup>+</sup>04] M. Fiederle, T. Duffar, J.P. Crandet, V. Babentsov, A. Fauler, K.W. Benz, P. Dusserre, V. Corregidor, E. Dieguez, P. Delaye, G. Roosen, V. Chevrier, and J.C. Launay. *J. Crystal Growth*, 267:429, 2004.
- [FVFM07] J. Fainberg, D. Vizman, J. Friedrich, and G. Mueller. *J. Crystal Growth*, 303:124, 2007.
- [GDF89] J.P. Garandet, T. Duffar, and J.J. Favier. *J. Crystal Growth*, 96:888, 1989.
- [GMC86] W.A. Gault, E.M. Monberg, and J.E. Clemans. *J. Crystal Growth*, 74:491, 1986.
- [GSL94] K.S. Gavrichev, V.L. Solozhenko, and V.B. Lazarev. *Inorg. Mater.*, 30:1025, 1994.
- [Had85] H.-F. Hadamovsky. *Werkstoffe der Halbleitertechnik*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1985.
- [HDD<sup>+</sup>93] I. Harter, P. Dusserre, T. Duffar, J.-Ph. Nabot, and N. Eustathopoulos. *J. Crystal Growth*, 131:157–164, 1993.
- [Hei52] R.D. Heidenreich, 1952.
- [JBB<sup>+</sup>05] M. Jurisch, F. Börner, T. Bünger, S. Eichler, T. Flade, U. Kretzer, A. Köhler, J. Stenzenberger, and B. Weinert. *J. Crystal Growth*, 275:283, 2005.
- [KCS<sup>+</sup>01] N. Kaiser, A. Croell, F.R. Szofran, S.D. Cobb, and K.W. Benz. *J. Crystal Growth*, 231:448–457, 2001.
- [Kel77] B.T. Kelly. *J. Nucl. Mater.*, 68:9, 1977.
- [KPM99] M. Kurz, A. Pusztai, and G. Müller. *J. Crystal Growth*, 198/199:101, 1999.
- [Kro77] M. Kroetzsch. *Physikalisches Praktikum*. BSB B.G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig, 1977.
- [Kuc96] H. Kuchling. *Taschenbuch der Physik*. Fachbuchverlag Leipzig, 1996.
- [Kur98] M. Kurz. *Development of CrysVUN++, a Software system for numerical modelling and control of industrial crystal growth processes*. PhD thesis, Universität Erlangen-Nürnberg, 1998.
- [Lam87] J. C. Lambropoulos. *J. Crystal Growth*, 80:245, 1987.
- [Lan09] R. Lantzsich. *VGF-Kristallzüchtung unter dem Einfluss externer Magnetfelder*. PhD thesis, TU Bergakademie Freiberg, 2009.
- [MA63] H.J. McSkimin and P. Andreatch. *J. Appl. Phys.*, 34, No. 3:651, 1963.

- [Mon94] E. Monberg. *Handbook of Crystal Growth, Vol. 2a*. Elsevier Science B.V., 1994.
- [Moo90] A.W. Moore. *J. Crystal Growth*, 106:6–15, 1990.
- [Mul04] J.B. Mullin. *J. Crystal Growth*, 264:578, 2004.
- [NH98] N. Naito and C.H. Hsueh. *J. Mat. Sci.*, 23:1901, 1998.
- [NNA<sup>+</sup>98] H. Nakanishi, K. Nakazato, S. Asaba, K. Abe, S. Maeda, and K. Terashima. *J. Crystall Growth*, 187:391–396, 1998.
- [NNGH00] T. Nakamura, T. Nishinaga, P. Ge, and C. Huo. *J. Crystal Growth*, 211:441, 2000.
- [Pea52] R.S. Pease. *Acta Crystallogr.*, 5:536, 1952.
- [PJSC05] O. Pätzold, K. Jenkner, S. Scholz, and A. Cröll. *J. Crystal Growth*, 277:37, 2005.
- [PVC<sup>+</sup>05] W. Palosz, M.P. Volz, S. Cobb, S. Motakef, and F.R. Szofran. *J. Crystal Growth*, 277:124, 2005.
- [RC91] W. Rosch and F. Carison. *J. Crystal Growth*, 109:75, 1991.
- [RM91] R. Rupp and G. Müller. *J. Crystal Growth*, 113:131, 1991.
- [RW98] L.L. Regel and W.R. Wilcox. *J. Mater. Sci. technol.*, 9-4:152–166, 1998.
- [Sal02] N. Salk. *Basics of detached Bridgman growth of Ge(1-x)Si(x) crystals*. PhD thesis, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg i. Br., 2002.
- [SAR99] L. A. Slobozhanin, J.I.D. Alexander, and V.V. Rakov. *J. Crystal Growth*, 207:127–137, 1999.
- [SBC<sup>+</sup>00] F.R. Szofran, K. W. Benz, S. D. Cobb, A. Cröll, P. Dold, N. Kaiser, M. Schweizer, M. P. Volz, S. Motakef, L. Vujsic, and J. S. Walker. Reduction of defects in germanium-silicon. In *Proc. of the 2000 NASA Microgravity Materials Science Conference, Huntsville*, 2000.
- [Sch90] H. Schaumburg. *Werkstoffe*. B.G. Teubner Stuttgart 1990, 1990.
- [Sch03] H.J. Scheel. *Crystal Growth Technology*,. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, England, 2003.
- [SCV<sup>+</sup>02] M. Schweizer, S.D. Cobb, M.P. Volz, J. Szoke, and F.R. Szofran. *J. Crystal Growth*, 235:161–166, 2002.

- [SD07] L. Sylla and T. Duffar. *J. Crystal Growth*, 303:187–192, 2007.
- [Sho49] W. Shockley. *Bell. Syst. Tech. J.*, 28:435, 1949.
- [SK40] H. Stöhr and W. Klemm. *Z. anorg. allg. Chem.*, 244:205, 1940.
- [SK65] M.E. Straumanis and C.D. Kim. *J. Appl. Phys.*, 36, No. 12:3822, 1965.
- [Son77] H. Sonntag. *Lehrbuch der Kolloidwissenschaften*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 1977.
- [SPV<sup>+</sup>08] L. Sylla, J.P. Paulin, G. Vian, C. Garnier, and T. Duffar. *Mater. Sci. Eng. A*, 495:208, 2008.
- [SVC<sup>+</sup>02] M. Schweizer, M.P. Volz, S.D. Cobb, L. Vujisic, S. Motakef, J. Szoke, and F.R. Szofran. *J. Crystal Growth*, 237-239:2107–2111, 2002.
- [SVD09] C. Stelian, M.P. Volz, and J.J. Derby. *J. Crystal Growth*, 311:3337, 2009.
- [SW03] W. Schatt and H. Worch. *Werkstoffwissenschaft*. Wiley-VCH, 2003.
- [SYD09] C. Stelian, A. Yeckel, and J. Derby. *J. Crystal Growth*, 311:2572, 2009.
- [Tar93] V.A. Tarachenko. *Shaped Crystal Growth, Fluid Mechanics and Applications*. Kluwer, Dordrecht, 1993.
- [Teg95] A. Tegetmeier. *Oberflächenspannung und Wachstumswinkel: zwei wichtige Parameter der Schmelzzonenzüchtung*. PhD thesis, A.-L. Universität Feiburg, i. Br., 1995.
- [VLNH02] A.E. Voloshin, A.A. Lomov, T. Nishinaga, and C. Huo. *J. Crystal Growth*, 236:501, 2002.
- [VNGH02] A.E. Voloshin, T. Nishinaga, P. Ge, and C. Huo. *J. Crystal Growth*, 234:12, 2002.
- [Voe94] J. Voelkl. *Handbook of Crystal Growth, Vol. 2b*. Elsevier Science B.V., 1994.
- [Vor81] V.V. Voronkov. *J. Crystal Growth*, 52:311, 1981.
- [VSK<sup>+</sup>02] M.P. Volz, M. Schweizer, N. Kaiser, S.D. Cobb, L. Vujisic, S. Motakef, and F.R. Szofran. *J. Crystal Growth*, 237-239:1844–1848, 2002.
- [VSR<sup>+</sup>06] M.P. Volz, M. Schweizer, B. Raghothamachar, M. Dudley, J. Szoke, S.D. Cobb, and F.R. Szofran. *J. Crystal Growth*, 290:446, 2006.
- [Wen36] R.N. Wenzel. *Ind. Eng. Chem.*, 28, No.8:988–994, 1936.

- [Wun06] U. Wunderwald. *Beeinflussung des Wärme- und Stofftransports bei der Vertical Gradient Freeze-Kristallzüchtung durch ein rotierendes Magnetfeld*. PhD thesis, TU Bergakademie Freiberg, 2006.
- [YMP97] G.L. Young, K.A. McDonald, and A. Palazoglfu. *J. Crystal Growth*, 171:361, 1997.
- [YV75] J.T. Yue and F.W. Voltmer. *J. Crystal Growth*, 29:329, 1975.

# Anhänge

# Anhang A

## Materialdaten

In diesem Abschnitt sind die wichtigsten Informationen zu den verwendeten Materialien zusammengefasst. Die Kenntnis dieser Daten war v.a. für die numerische Simulation mit CrysMAS® notwendig.

**Tabelle A.1:** Physikalische, thermische und mechanische Eigenschaften von pBN.

	a-Richtung	c-Richtung
Kristallstruktur	hexagonal [Moo90]	
Gitterkonstante [nm]	0,25 [AL94]	0,69 [AL94]
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	2,28 [GSL94]	
Zersetzungstemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	2492 [Moo90]	
Elektrische Leitfähigkeit [ $\text{S m}^{-1}$ ]	1	
Wärmeleitfähigkeit [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]	63 [Moo90]	3 [Moo90]
Spezifische Wärmekapazität [ $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]	1000	
Emissivität	0,45	
Transmission	opak	
Lin. Ausdehnungskoeffizient [ $10^{-6} \text{K}^{-1}$ ]	40 [Pea52]	2,9 [Pea52]
Spannungskoeffizienten [ $10^{10} \text{Pa}$ ]		
c <sub>11</sub> , c <sub>22</sub>	75 [DNIM92]	
c <sub>12</sub> , c <sub>13</sub> , c <sub>23</sub>	15 [DNIM92]	
c <sub>33</sub>	3,6 [Kel77]	
c <sub>44</sub>	0,4 [Kel77]	

**Tabelle A.2:** Materialeigenschaften von Germanium und Galliumantimonid.

	Ge	GaSb
Zuordnung	Elementhalbleiter	III-V-Verbindungshalbleiter
Kristallstruktur	Diamantstruktur [Had85]	Zinkblendestruktur [DBK97]
Gitterkonstante [nm]	0,57 [Had85]	0,61 [SK65]
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	5,29 (solid) [YMP97] 5,15 (liquid) [YMP97]	5,61 (solid) [VLNH02] 6,03 (liquid) [DSBK94]
Schmelzpunkt [°C]	938 [Had85]	712 [GDF89]
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	75,59	191,47
Elektrische Leitfähigkeit [S m <sup>-1</sup> ]	1,6 · 10 <sup>6</sup> (solid) 7,9 · 10 <sup>5</sup> (liquid)	1,0 · 10 <sup>3</sup> (solid) 7,9 · 10 <sup>5</sup> (liquid)
Wärmeleit- fähigkeit [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	18 (solid) [YMP97] 39 (liquid) [YMP97]	8 (solid) [DBK97] 17 (liquid) [DBK97]
Spezifische Wärmekapazität [J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	390 (solid) [YMP97] 380 (liquid) [YMP97]	300 (solid) [BGS <sup>+</sup> 98] 330 (liquid) [BGS <sup>+</sup> 98]
Latente Wärme [kJ kg <sup>-1</sup> ]	465 [Had85]	325 [GDF89]
Kin. Viskosität [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	1,35 · 10 <sup>-7</sup> [AFG <sup>+</sup> 01]	3,75 · 10 <sup>-7</sup> [DBK97]
Dyn. Viskosität [kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	7,44 · 10 <sup>-4</sup> [AFG <sup>+</sup> 01]	2,20 · 10 <sup>-3</sup> [BGS <sup>+</sup> 98]
Emissivität	0,55	0,5 [DSBK94]
Transmission	opak	opak
Dampfdruck bei T <sub>m</sub> [Pa]	1,3 · 10 <sup>-3</sup> [Had85]	0,1 (Sb) [DBK97]
Linearer Ausdehnungskoeffizient [10 <sup>-5</sup> K <sup>-1</sup> ]	0,9 (solid) [YMP97] 1,1 (liquid) [AFG <sup>+</sup> 01]	0,7 (solid) [GDF89] 10 (liquid) [GDF89]
Spannungskoeffizienten [10 <sup>10</sup> Pa]	[MA63]	[DBK97]
c <sub>11</sub> , c <sub>22</sub> , c <sub>33</sub>	11,5	8,8
c <sub>12</sub> , c <sub>13</sub> , c <sub>23</sub>	4,6	4,2
c <sub>44</sub>	6,0	4,1

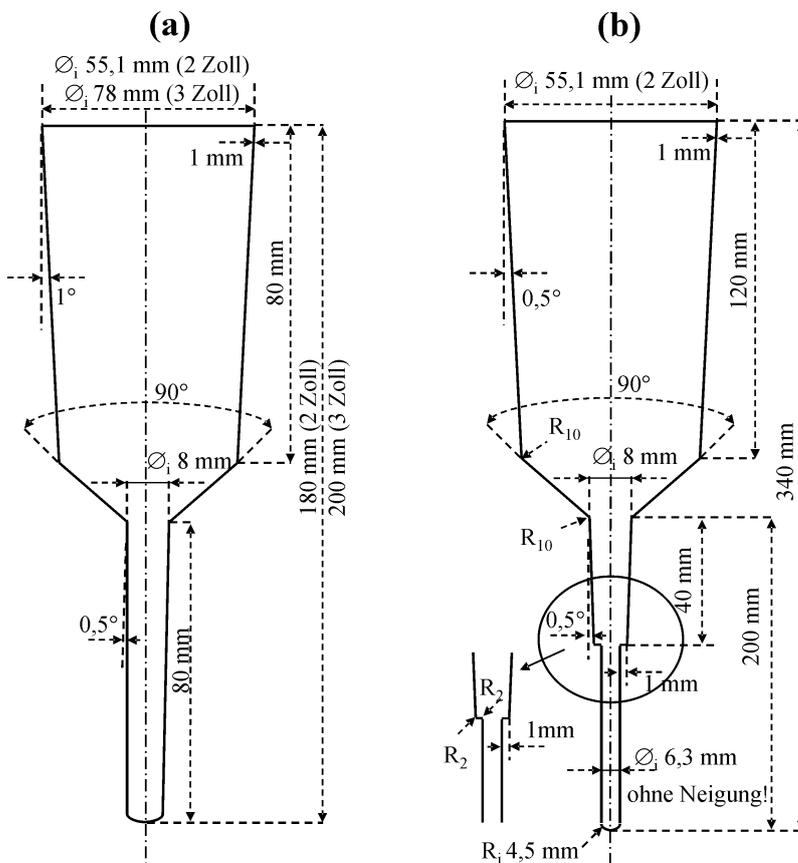
**Tabelle A.3:** Physikalische, thermische und mechanische Eigenschaften von Quarzglas nach den Angaben des Herstellers, Quarzschmelze Illmenau.

Bestandteile	SiO <sub>2</sub> (Einkomponentenglas)
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	2,20
Erweichungstemperatur [°C]	1730
Elastizitätsmodul [N mm <sup>-2</sup> ]	7,5 · 10 <sup>4</sup>
Wärmeleitfähigkeit [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	1,38 (300 K), 15 (2273 K)
Spezifische Wärmekapazität [J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	1052
Transmission	transparent
Mittlerer lin. Ausdehnungskoeffizient [10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> ]	5,5 bei 20-300°C

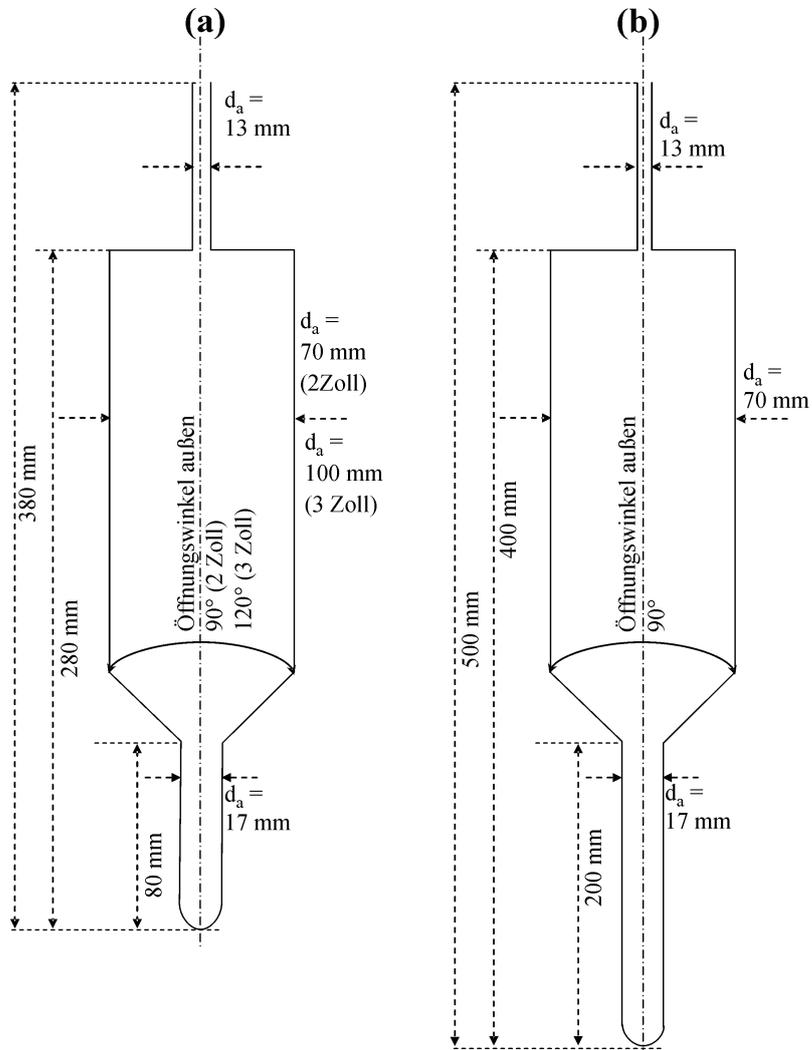
# Anhang B

## Abmessungen der Tiegel und Ampullen

Im Folgenden sind schematische Zeichnungen zu den während der VGF-Züchtung verwendeten pBN-Tiegel und Quarzglassampullen zu sehen. Die Konzipierung dieser Spezialanfertigungen erfolgte im Rahmen der vorliegenden Arbeit. Die Abmessungen sind in den Skizzen enthalten. Die Skizzen sind nicht maßstabsgerecht.



**Abbildung B.1:** Abmessungen für die beim (a) passiven und (b) aktiven dVGF-Verfahren verwendeten pBN-Tiegel.

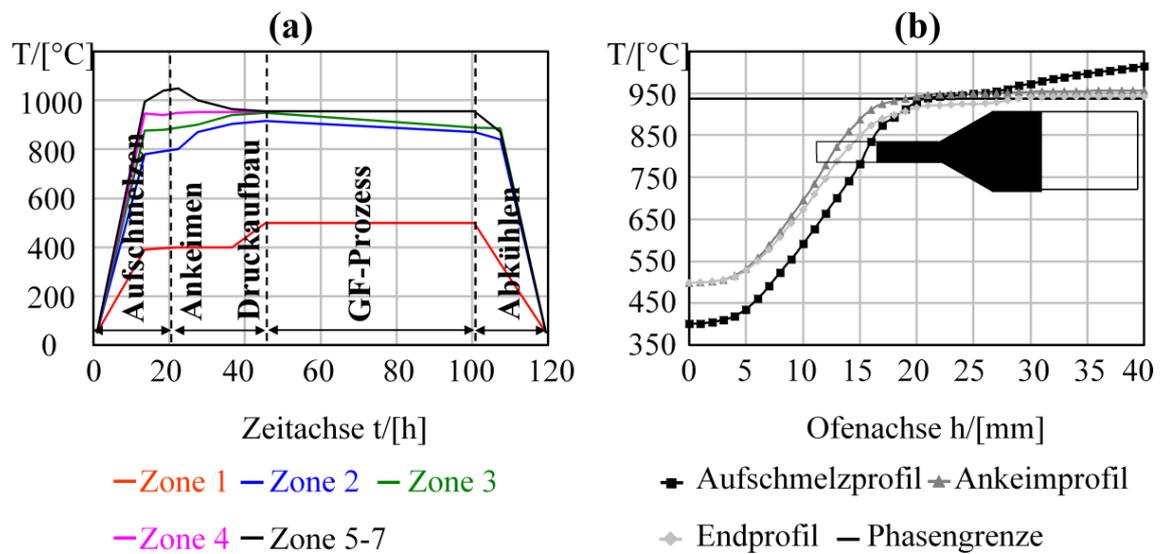


**Abbildung B.2:** Abmessungen für die beim (a) passiven und (b) aktiven dVGF-Verfahren verwendeten Quarzglasampullen.

# Anhang C

## Temperaturen für die passive dVGF-Züchtung (3 Zoll)

Analog zu den in Kap. 5.1 (Abb. 5.3 und 5.4) dargestellten thermischen Regimes sowie Temperaturprofile zur dVGF-Züchtung von Ge mit einem Durchmesser von 2 Zoll sind die entsprechenden Diagramme für die passive dVGF-Züchtung von Ge mit einem Durchmesser von 3 Zoll im Folgenden dargestellt.



**Abbildung C.1:** (a) Thermisches Regime sowie (b) Temperaturprofile bei der passiven (Möglichkeit 3) dVGF-Züchtung von Ge mit einem Durchmesser von 3 Zoll.

## Formelzeichen und Abkürzungen

### Formelzeichen

$\vec{l}$	- Linienvektor	$\alpha_{K,T,S}$	- thermischer Ausdehnungskoeffizient
$\vec{b}$	- Burgersvektor	$\gamma$	- Grenzflächenspannung
$\sigma$	- Spannung	w	- Arbeit
$\epsilon$	- Verzerrung	A	- Fläche
$\overset{\leftrightarrow}{C}$	- Elastizitätstensor	s	- Krümmung
$c_{ij}$	- Spannungskoeffizienten	$\theta$	- Kontaktwinkel
$\vec{f}$	- Kraft	RF	- Rauigkeitsfaktor
$u_r, u_z$	- Verrückungen	r	- Radius
$\sigma_{VM}$	- von-Mises-Spannung	p	- Druck
$N_d$	- Versetzungsdichte	$\rho$	- Dichte
v	- Geschwindigkeit	$\alpha$	- Wachstumswinkel
Q	- Peierls-Potenzial	g	- Fallbeschleunigung
k	- Boltzmann-Konstante	h	- Höhe
T	- Temperatur	$\beta$	- Meniskuswinkel
$\tau$	- Scherspannung	b	- Gapbreite
G	- Schubmodul	B	- Bondzahl
$\nu$	- Poisson-Konstante	$R_a$	- mittlere Rauigkeit
$\lambda$	- Wärmeleitfähigkeit	R	- allgemeine Gaskonstante
V	- Volumen	n	- Stoffmenge

### Abkürzungen

at	- attached (mit Tiegelkontakt)	dt	- detached (ohne Tiegelkontakt)
VB	- Vertical Bridgman	Cz	- Czochralski
dVGF	- detached Vertical Gradient Freeze	EPD	- etch pit density

## Danksagung

Folgenden Personen bin ich mit großem Dank verbunden:

- Herrn Prof. M. Stelter für die Möglichkeit am Institut für NE-Metallurgie und Reinstoffe tätig sein zu können, für die Übernahme der Betreuung sowie für die Begutachtung dieser Arbeit.
- Herrn Prof. A. Cröll für die Begutachtung dieser Dissertation.
- Herrn Dr. O. Pätzold für das wunderbare Arbeitsklima, die zahlreichen fachlichen und geduldigen Diskussionen sowie für die kritischen Hinweise, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.
- den Mitarbeitern des Instituts für NE-Metallurgie und Reinstoffe, insbesondere Frau K. Jenkner, Herrn G. Uhlemann, Frau D. Coester, Frau Dr. E. Niederschlag, Frau R. Thomas für die ausgesprochen freundliche Zusammenarbeit und tatkräftige Unterstützung bei der Vor- und Nachbereitung der Experimente sowie Herrn L. Raabe für seine Hilfe bei der theoretischen Betrachtung und der praktischen Durchführung der Kontaktwinkeluntersuchungen.
- Herrn Michael Herrmann der Fa. Research Control für die Unterstützung bei technischen Fragen zu den Ofenanlagen.
- Herrn Cornelius Demuth für die Hilfe bei mathematischen Fragestellungen.
- meinen lieben Eltern, allen Freunden, den Kollegen und Kolleginnen vom Fraunhofer IWS, die mich immer unterstützt und motiviert haben.

Die Arbeit wurde im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützten Projekts PA 1263/1-1 „Vertical Gradient Freeze-Züchtung ohne Tiegelkontakt“ angefertigt.