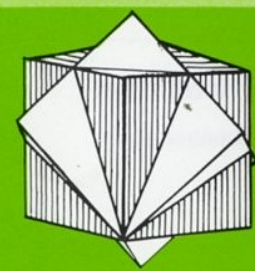
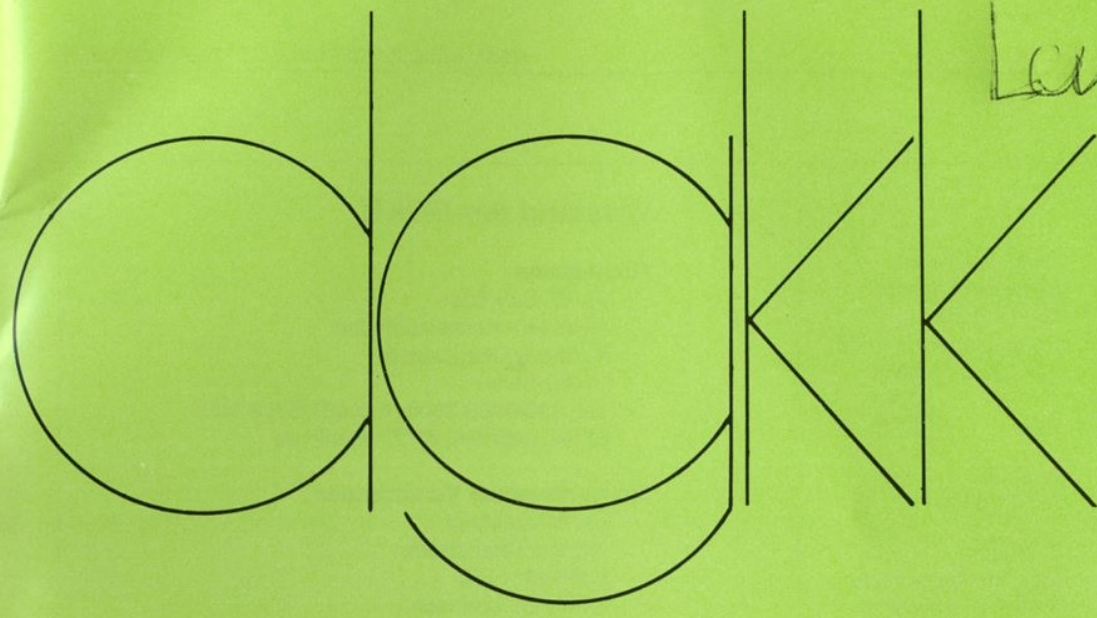


*Leu*



Deutsche Gesellschaft  
für Kristallwachstum und  
Kristallzüchtung e. V.



20 mm  
|-----|

**INHALT**

Mitteilungen der DGKK .....	4
DGKK-Arbeitskreise .....	11
Kristallzüchtung in Deutschland .....	11

Tagungsberichte .....	31
Übersichtsartikel .....	31
Mitteilungen anderer Gesellschaften.....	44
Tagungskalender .....	45



**Redaktion**

Chefredakteur	Dr. F. Wallrafen Mineralog. Institut 53115 Bonn Poppelsdorfer Schloß Tel. 0228/73-2961 -2761 Fax              -2770
Übersichtsartikel	A. Cröll 0761/2036441
Kristallzüchtung in Deutschland	T. Boeck Inst. Kristallzüchtung 12489 B.-Adlershof Tel. 030-6392/3051
Tagungsberichte	W. Aßmus Tel. 069/798-3144 Fax              -8520
Aktivitäten von und für junge Kristallwissenschaftler	C. Sussieck-Fornefeld 06221/56-2806
Stellenangebote und -gesuche Mitteilungen der DGKK	H. Walcher 0761/5159-358 Fax              -400
Mitteilungen ausländischer Schwestergesellschaften Tagungskalender	J. Schmitz 0761/5159-846 Fax              -400
Bücherecke	R. Diehl 0761/5159-416 Fax              -400
Schmunzelecke	R. Diehl
Anzeigenwerbung	G. Müller-Vogt 0721/608-3470

**TITELBILD:**

Ergebnisse aus dem Erlanger Kristalllabor (von links):

- 1) GaAs-Einkristall nach dem VGF-Verfahren
- 2) GaAs-Einkristall mit Floating Zone unter Mikrogravitation, Spacelab-Mission D2 (1993)
- 3) InP-Kristall nach dem VGF-Verfahren, Verwendung eines 2"-Keimes zur Vermeidung des für die Zwillingbildung kritischen Konusbereichs

**SATZ, DRUCK & WEITERVERARBEITUNG**

bollmann druck GmbH  
Rudolf-Diesel-Straße 3  
90513 Zirndorf bei Nürnberg

**Vorstand der DGKK****Vorsitzender**

Dr. W. Schröder  
Institut für Kristallzüchtung  
Rudower Chaussee 6  
12489 Berlin  
Tel. 030/6392-3000, Fax 030/6392-3003  
E-Mail: ur@dfnsl.WTZA-Berlin.de

**Stellvertretender Vorsitzender**

Dr. W. Zulehner  
Wacker Chemitronic  
Postfach 1140  
84479 Burghausen  
Tel. 08677/83-2547, Fax 08677/83-5824

**Schriftführer**

Dr. H. Walcher  
Fraunhofer-Institut für  
Angewandte Festkörperphysik  
Tullastr. 72  
79108 Freiburg  
Tel. 0761/5159-347 oder 597, Fax 0761/5159-400  
E-Mail: Walcher @ iaf. fhg. de

**Schatzmeister**

Dr. German Müller-Vogt  
Kristall- und Materiallabor der  
Fakultät für Physik  
Kaiserstr. 12  
76131 Karlsruhe  
Tel. 0721/608-3470, Fax 0721/697123

**Beisitzer**

Prof. Dr. M. Mühlberg  
Institut für Kristallographie  
Zülpicherstraße 49  
50674 Köln  
Tel. 0221/470-4420, Fax 0221/470-5151,  
E-Mail: muehlberg@kri.uni-koeln.DE

Prof. Dr. J. Bohm  
Trützscherstr. 14  
12487 Berlin  
Tel. 030/6353284

Dipl. Ing. H. Fenzl  
Eupec GmbH SL  
Frankfurter Ring  
80807 München  
Tel. 089/3500-2777, Fax 089/3500-2448

**BANKVERBINDUNGEN**

Sparkasse Karlsruhe  
Kto.-Nr. 104 306 19  
BLZ 660 501 01

PSA-Karlsruhe  
Kto.-Nr. 2424 17-752  
BLZ 660 100 75



## Editorial

Liebe Leser, mit dem Erscheinen der Nr. 60 des MB melde ich mich zum letzten Mal an dieser Stelle als Chefredakteur. Nach Georg Müller, der das MB seinerzeit in dieser Form heraus gebracht hat, fiel es mir mit seiner Hilfe anfangs nicht schwer, die Aufgabe als Chefredakteur, die ich nun seit 5 Jahren ausübe, zu bewältigen. Am Layout habe ich nichts geändert, weil ich es einfach gut fand, obwohl ich hin und wieder mal über ein neues Layout nachgedacht habe. Aber letztlich bin ich bei der den Lesern gewohnten Gestaltung des MB geblieben.

Natürlich lebt eine MB vom Inhalt und ich hoffe, daß Ihnen in den letzten 5 Jahren viel Neues - auch aus Randgebieten der Kristallzüchtung, z.B. der Charakterisierung, die ein notwendiges Muß für jeden Züchter darstellt - geboten wurde. Allen, die mir durch eigene Beiträge oder mich durch organisatorische Maßnahmen unterstützt haben, möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Auf der Vorstandssitzung während der DGKK-Tagung in Stuttgart hatte ich den Vorstand über mein Ausscheiden informiert. Mittlerweile hat der Vorsitzende mit dem Kollegen H.-J. Fenzl einen neuen Chefredakteur gefunden, dem ich natürlich am Anfang mit Rat und Tat zur Seite stehen werde.

Bedanken möchte ich mich auch beim Vorstand der DGKK, insb. bei Herrn Wenzl, der mir völlig freie Hand in der Arbeit als Chefredakteur gelassen hat.

Das vorliegende MB ist durch eine Reihe von Artikeln dank der Eigeninitiative und Bereitschaft von Redakteuren und Mitgliedern sehr lesenswert und informativ. Ganz besonders aufmerksam machen möchte ich auf den Artikel von G. Müller und seiner Gruppe unter der Rubrik *'Kristallzüchtung in Deutschland'*, wo die ausgezeichneten Arbeiten der Erlanger Gruppe vorgestellt werden. Ferner haben die Herren A. Tegetmeier (Freiburg), J. Härtwig (Grenoble) unter der Rubrik *'Übersichtsartikel'* und Herr M. Göbbels (Aachen) - ein Kenner Japans auf Grund seines mehrjährigen Aufenthalts in Tsukuba - mit seinem sehr informativen Bericht über die Forschung in Japan in dankenswerter Weise zum Gelingen des vorliegenden MB beigetragen.

Zum Schluß möchte ich mich bei meinem **Redaktionsteam** - alleine ist ein MB nicht machbar - für die beständige und jahrelange und oft in der Sache nicht einfache Mitarbeit sehr herzlich bedanken. Ich denke, wir waren ein Team. Herzlichen Dank.

Ihr F. Wallrafen

## Notizen des Vorsitzenden

Lange Zeit schien die Bundesrepublik ein vorbildliches System der Forschungsförderung durch öffentliche Zuwendungsgeber und industrielle Forschung zu besitzen. Die Wirtschaftskraft, verbunden mit einem relativ hohen sozialen Standard, die dieser Staat nach dem 2. Weltkrieg entwickelte, galt als ein deutlicher Beweis.

Die ausgeprägte Rezession in den vergangenen 3 Jahren hat Innovationsraten, Forschungspolitik und Forschungsförderung voll in die Diskussion gebracht und auch verbesserte ökonomische Daten, wie sie seit kurzem im Gespräch sind, werden diese Diskussion nicht beenden.

Schlagworte, die von den Partnern eingebracht werden, sind "Fehlende Praxisbezogenheit der Forschungsarbeiten" und, im Gegensatz dazu, die unzureichende finanzielle Unterstützung für vermeintliche oder wirklich förderungswürdige Vorhaben.

Die Diskussion hat sich damit aber auch von der Fragestellung "wieviel Förderung" zu der nach "welche Förderung" verschoben.

Schon unter Forschungsminister Riesenhuber sind, motiviert durch die Zielsetzung, die zur Nutzung der Kernenergie gegründeten Großforschungseinrichtungen umzuorientieren, Studien zur Förderungspolitik in Auftrag gegeben worden.

Mittlerweile liegt nun eine Reihe von Gutachten, Berichten und Analysen zu ähnlichen Fragestellungen vor: Delphi-Bericht, Technologie am Beginn des 21. Jahrhunderts, Weule- und Jäger- Gutachten zur KFA Jülich und KFZ Karlsruhe, ZVEI-Gutachten zu öffentlich geförderten informationstechnischen Forschungseinrichtungen. Völlig aussichtslos ist es, hier eine Analyse und Kritik der vorliegenden Papiere vorzunehmen; dies sollte aber mit aller Gründlichkeit geschehen, und die DGKK sollte zu dem vorgeschlagenen Ensemble von Maßnahmen Stellung beziehen. Es zeichnet sich deutlich das folgende Bild ab: Grundlagenforschung und angewandte Forschung haben einen hohen Standard. Die öffentliche Förderung ist besser als in den Konkurrenzstaaten USA und Japan. Die Forschung hat auch in der unmittelbaren Vergangenheit hervorragende Ergebnisse erarbeitet, die dann nur nicht zur Industrie herübergekommen sind.

Vieles ist in das Ausland abgeflossen, z. B. die Ergebnisse nach Japan oder zu Wissenschaftlern in die USA. Wer hat Schuld? Eine kaum zu beantwortende Frage. Eine leichtfertige Antwort sollte nicht gegeben werden; sie würde schnell zu einer Klimaverschlechterung führen, die niemand nützt.

Was sollte man tun? Hier finde ich teilweise gute Ansätze, aber andererseits auch Vorstellungen, vor denen ich nicht ausdrücklich genug warnen kann. Warnen aus den unerfreulichen Erfahrungen heraus, die ich mit meinen Kollegen im Forschungsbetrieb der DDR gemacht habe, einem Teil des DDR-Systems, der letztlich auch versagt hat. Wenn man in den Papieren Vorschläge über Beiräte, Projektcontrolling u. ä. macht, die der Industrie mehr als ein Mitspracherecht einräumt, und ihr schließlich die Führung bei den nicht von ihr finanzierten Projekten überläßt, so führt dies unweigerlich zur ineffektiven Lösung "tagespolitischer" Fragen der Fertigungsabteilungen der Industrie, zum Verschleiß der Kräfte und zum Niedergang von Forschung und Wissenschaft, siehe Beispiel oben.

Ein richtiger Weg scheint mir nur der angestrebte und schon immer mehr praktizierte Aufbau von Projektnetzwerken der unterschiedlichsten Einrichtungen zu sein. Aus Gründen der wissenschaftlichen Verantwortung soll-



te die Leitung aber immer in den Händen der nicht-industriellen Forschung liegen. Das vorbildlich aufgebaute und vorhandene System von kleinen und größeren universitären und außeruniversitären Institutionen war und ist die Stärke Deutschlands. Diese Selbstorganisation der Forschung darf man nicht beschneiden oder bevorzugen. Sogenannte Konzentrations- oder Zentralisierungsbestrebungen führen aber zu diesem Ergebnis.

Immerhin gibt es einige angenehme Probleme und Beispiele, die aus der Zeit vor der Vereinigung der beiden deutschen Staaten, aus der Wissenschaftsgeschichte der DDR in diese Zeit hinein wirken und jetzt in der Diskussion sind. Die wohl allen DGKK-Mitgliedern bekannte Zeitschrift "Crystal Research and Technology" beschäftigte schon den vorigen Vorstand und der derzeitige Vorstand hat nun das Problem des Erhaltens dieser Zeitschrift wieder auf dem Tisch.

Will man die Zeitschrift der deutschen und internationalen Kristallzüchtergemeinschaft erhalten, und alle meine Befragungen bestätigen diesen Willen, sollte die DGKK im Rahmen ihrer Möglichkeiten hier Unterstützung gewährleisten. Ich habe zahlreiche Mitglieder angeschrieben und um ihre Vorschläge und Unterstützung gebeten. Für weitere Anregungen wäre ich sehr dankbar. Voraussetzung für das Überleben und Aufblühen wären gerade in der Startphase einige "inhaltsschwere" Übersichtsartikel und Originalbeiträge von DGKK-Mitgliedern. Im Oktober werde ich eine weitere Diskussion mit der Verlagsleitung zu Profil und Gestaltungsmöglichkeiten haben.

Eine weitere Frage ist, ob man die Tradition einer Kristallzüchterschule, die früher in der DDR in 2jährigem Rhythmus durchgeführt wurde, im Rahmen der DGKK wieder aufleben lassen sollte.

Neben der offenen Diskussion, dem Erfahrungsaustausch, beides sicher ein großer Gewinn, wäre die Beteiligungsmöglichkeit der jüngeren Mitarbeiter, gerade auch aus der Industrie, eine Notwendigkeit. Auch hierfür wäre ich für Meinungen dankbar.

Nach den zahlreichen Veränderungen im Vorstand der DGKK steht nun auch der Abschied des Chefredakteurs des Mitteilungsblatt der DGKK ins Haus. Dieses Heft ist das letzte, das Dr. Wallrafen redigiert hat.

Auch für mich, der erst relativ spät in seinem Berufsleben Mitglied der DGKK und Leser des Heftes geworden ist, war es eine Freude, die erfrischende, freundliche und offene Art zu erleben, mit der es über die Probleme meisterhaft aber locker berichtete. Jeder weiß, wieviel Arbeit in der Abfassung eines Artikels steckt, aber Beiträge sammeln, meist "eintreiben" und zu einer Zeitschrift mit anderen Beiträgen zu verdichten, ist ein ungleich härteres Geschäft. Die Achtung, die heute die DGKK-Mitteilungen nicht nur in Deutschland haben, sind sicher zum großen Teil Herrn Wallrafen zu verdanken. Herzlichen Dank zum Abschied, weiterhin viel Erfolg in der wissenschaftlichen Arbeit.

Erfreulich ist, daß mit Herrn Dipl.-Ing. H.-J. Fenzl ein Nachfolger bereit steht, um das Blatt mit viel Elan weiterzuführen. Wir wünschen ihm viel Glück und Erfolg!

Meine "Notizen" sind ziemlich umfangreich geworden, ich bitte um etwas Nachsicht, aber gerade die Förderungsproblematik wollte ich im "Alltagsgeschäft" nicht ohne jede Äußerung untergehen lassen.

Mit freundlichen Grüßen  
Ihr Winfried Schröder

## 2. Mitteilungen der DGKK

### Wahl des Vorstands der DGKK: Aufruf zur Nennung von Vorschlägen

Die Amtsperiode des derzeitigen Vorstands endet am 31.12.1995. Während der ICCG XI in Den Haag 1995 muß deshalb der Vorstand neu gewählt werden. In der Satzung ist festgelegt, wie Wahlvorschläge eingereicht werden können.

Auszug aus § 8 der Satzung:

*"Vorschläge für die Wahl der Vorstandsmitglieder müssen mindestens eine Stunde vor Beginn der Mitgliederversammlung beim Vorstand schriftlich mit mindestens fünf Unterschriften von Mitgliedern eingereicht werden."*

Der Vorstand bittet alle DGKK-Mitglieder um Vorschläge, die an den Schriftführer H. Walcher eingesandt werden können.

### Protokoll der DGKK-Jahreshauptversammlung 1994

Ort: Vortragssaal

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstr. 1, 70569 Stuttgart

Zeit: Donnerstag, den 3. März 1994 17.00 - 19.15 Uhr

Protokoll: H. Walcher

Teilnehmer:

Mitglieder:

Alex, V.; Aßmus, W.; Baumann, I.; Bauser, E.; Becker, U.; Bergunde, T.; Beyß, M.; Bräuer, P.; Cröll, A.; Diehl, R.; Dittrich, H.; Donecker, J.; Dupre, K.; Fenzl, H.; Follner, H.; Ganschow, S.; Geray, R.; Gille, P.; Göbbels, M.; Göbel, R.; Görnert, P.; Hangleiter, T.; Hanke, G.; Hartmann, H.; Hornung, M.; Hulliger, J.; Jurisch, M.; Kanis, M.; Karl, N.; Klapper, H.; Kloc, Ch.; Kohler, H.; Kollewe, D.; König, F.; Korth, J.; Kühnel, G.; Lauck, R.; Lenz, A.; Lüdge, A.; Mücklich, F.; Mühlberg, M.; Müller, G.; Müller-Vogt, G.; Pajaczkowska, A.; Paus, H.; Queisser, H.J.; Reinshaus, P.; Ritter, F.; Schätzle, P.; Schenk, M.; Schlich, H.; Scholz, F.; Schön, S.; Schönherr, E.; Schröder, W.; Schwabe, D.; Schwarz, R.; Seidl, A.; Sussieck-Fornefeld, C.; Süßmann, H.; Tolksdorf, W.; Tomm, Y.; Uecker, R.; Wacker, K.; Wagner, G.; Walcher, H.; Wallrafen, F.; Weise, S.; Weishart, H.; Wolf, E.; Wolf, Th.

Eine Eintragung ist unleserlich.

Anzahl der Mitglieder: 72.

Gäste:

Bindemann, R.; Gross, Ch.; Kläser, M.; Kötitz, G.; Krause, M.; Langsdorf, A.; Lommel, B.; Luther, K.; Lux, B.; Müller, H.; Skirl, S.; Viehweg, F..

#### 1. Begrüßung und Feststellung der Beschlußfähigkeit

Herr Schröder begrüßt die Teilnehmer der Versammlung und stellt fest, daß mit 72 anwesenden Mitgliedern die Beschlußfähigkeit der Jahreshauptversammlung gegeben ist.

#### 2. Bericht des Vorsitzenden

Herr Schröder bedankt sich herzlich bei den Organisatoren, die sich für die Ausrichtung der Tagung eingesetzt haben. Die Räumlichkeiten in Stuttgart sind für eine derartige Veranstaltung sehr gut geeignet und Herr Paus hat mit seinen Mitarbeitern alles Erdenkliche getan, um ein Gelingen der Tagung zu garantieren.



# GERO Hochtemperaturöfen GmbH



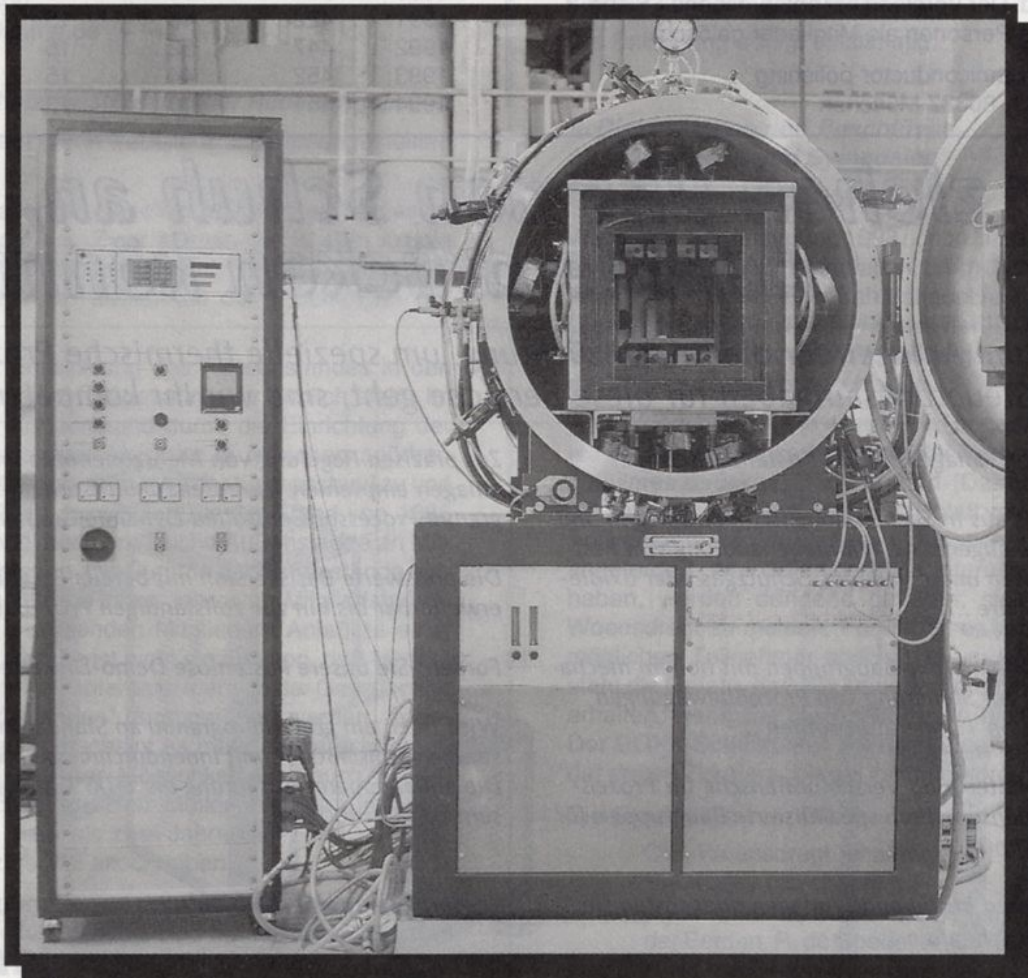
MONBACHSTRASSE 7  
D-75242 NEUHAUSEN

Tel 07234/6136 Fax 07234/5379

## Unser Lieferprogramm:

- Rohröfen bis 1 800°C
- Mehrzonenrohröfen bis 1 800°C
- Zehnzonenöfen bis 1 500°C
- Kammeröfen bis 1 800°C an Luft
- Tiegelöfen bis 1 800°C
- Kalibrieröfen für TC u. Pyrometer
- Zonenschmelzanlagen
- Hauben- u. Herdwagenöfen

- Vakuum- u. Schutzgasöfen bis 3 000°C
- Kristallziehanlage
- Heat pipes ( Wärmeröhre )
- Wassergekühlte Edelstahlflansche
- Mikrowellenplasmasinteranlagen
- Schwebeschmelztiegel
- Diamantdrahtsägen
- Sonderöfen u. -anlagenbau



Vakuum- und Schutzgasöfen HTK 12 Gr bis 2 200°C



Am 1.1.1994 hat Herr Schröder von Herrn Wenzl das Amt des Vorsitzenden der DGKK übernommen. Die Eintragung im Vereinsregister wurde Anfang des Jahres durchgeführt. Auch beim "alten" Vorstand bedankt er sich für dessen Einsatz innerhalb der DGKK.

### 3. Bericht des Schriftführers

Herr Walcher berichtet über die Entwicklung der Mitgliederzahlen seit März 1993.

Die Zahl der Mitglieder hat sich im vergangenen Jahr um 7 erniedrigt und beträgt nun 504. Dabei haben 30 Mitglieder ihren Austritt erklärt und 23 Mitglieder sind neu hinzugekommen (siehe Tabelle 1). In den Jahren 1991 und 92 waren überdurchschnittlich viele Neumitglieder in der DGKK aufgenommen worden. Die überwiegende Anzahl stammt aus den neuen Bundesländern. Innerhalb der Vereinigung für Kristallographie (VFK) der DDR waren auch die Kristallzüchter zuhause, was bei der AgKr nicht der Fall war. Nachdem die VFK zusammen mit der AgKr die neue "Deutsche Gesellschaft für Kristallographie" (DGK) gegründet hat, traten deshalb die Kristallzüchter aus der VFK der DGKK bei.

Wie schon bei den letzten Jahreshauptversammlungen werden an dieser Stelle Namen genannt, deren Adressen nicht ausfindig gemacht werden konnten. Der Schriftführer beantragte bei der Vorstandssitzung am 2.3.1994 den Ausschluß von 6 Mitgliedern aus der Gesellschaft, da deren Namen immer bei den Postrückläufern auftauchten und diese auch ausnahmslos mit zum Teil weit mehr als drei Jahresbeiträgen im Rückstand sind. Der Vorstand hat entsprechend §5 Abs. 3 der Satzung diese Personen als Mitglieder gelöscht.

A. Alizade, Hapo Semiconductor-polishing  
Augsburger Str. 11, 80337 München

Frau M. Außendorf, Werbeagentur  
Zwengenbergerstr. 3a, 5657 Haan 1

C. Boother  
Freiburger Platz 7, 80686 München

**Tabelle 1**

Mitgliederentwicklung (Stand jeweils 1. März)

Jahr	Vollmitglieder	Studenten	Korporative	Gesamt	Zuwachs
1971	87	14	9	110	110
1972	107	19	11	137	27
1973	121	19	13	153	16
1974	119	19	16	154	1
1975	132	22	16	170	16
1976	140	23	17	180	10
1977	144	26	17	187	7
1978	142	29	17	188	1
1979	143	28	17	188	0
1980	149	28	17	194	6
1981	160	29	17	206	12
1982	164	28	16	208	2
1983	200	42	17	259	51
1984	239	55	17	311	52
1985	270	65	17	352	41
1986	291	74	18	383	29
1987	297	78	18	393	10
1988	297	85	18	400	7
1989	317	90	17	424	24
1990	371	53	19	443	19
1991	422	46	15	483	40
1992	447	52	15	514	31
1993	452	44	15	511	-3
1994	451	40	13	504	-7

## Wir ziehen uns den Schuh an, der Sie drücken könnte !

Wenn es um Anlagen für die Kristallzüchtung, um spezielle thermische Prozesse und Präzisions-Steuerungsaufgaben für diese Bereiche geht, sind wir Ihr kompetenter Partner.

Wir konstruieren Anlagen für die Kristallzüchtung ...

Wir kennen uns aus in Sachen Zonenschmelzanlagen und Anlagen für die allgemeine Wärmebehandlung von Feststoffen und Gasen unter Vakuum, Schutzgas oder oxidierender Atmosphäre ...

Wir entwickeln komplexe Baugruppen mit hohem mechanischem Anteil zur Steuerung von Prozeßbewegungen und Erfassung von Temperaturprofilen ...

Unsere Spezialitäten sind Verschußflansche für Prozeßrohre und kundenspezifisch spezialisierte Baugruppen für die Vakuumtechnik ...

Wir modernisieren bestehende Anlagen oder rüsten sie nach Ihren Wünschen um ...

Zur präzisen Regelung von Mehrzonenöfen und Bridgmananlagen empfehlen wir unser zukunftsorientiertes PC-Programm Processor Controlled Dynamic Gradient (PCDG).

Die preiswerte Basisversion mit bereits 8 Kanälen ist beliebig erweiterbar bis hin zur vollständigen Prozeßautomatisierung.

Fordern Sie unsere kostenlose Demo-Diskette an !

Wir führen ein großes Programm an Standardrohröfen, freistrahrend, bis 1300°C mit Innendurchmessern von 40-200 mm. Die aufklappbare Ausführung bis 1100°C gibt es in Durchmessern von 70-400 mm.

Fordern Sie unsere INFO an !

INNOVATIVE PHYSIKALISCHE TECHNOLOGIEN

**IPT**



S. Strauss, AKZO IR GmbH  
Postfach 1121, 49461 Ibbenbüren

Herrn J. Wisotzki,  
Weserstr. 71, 6074 Rödermark

Herrn F. Zucht, FH Münster/Steinfurt  
Steigerwaldstr. 39, 4430 Steinfurt

Wie schon mehrfach berichtet wurde, wird der Versand der DGKK-Mitteilungsblätter eine immer kostspieligere Angelegenheit. Die Möglichkeiten des preisgünstigeren Sammelversandes können nur dann ausgenutzt werden, wenn die Geschäftsadressen als Korrespondenzadressen angegeben werden. (Voraussetzung ist natürlich, daß mehrere Mitglieder die gleiche Arbeitsstelle haben.)

**Aus Kostengründen werden ab September 1994 alle Korrespondenzadressen, die jetzt privat sind, auf die jeweilige Geschäftsadresse umgestellt, sofern dies für den Versand sinnvoll ist. Alle diejenigen Mitglieder, die das aus persönlichen Gründen nicht zulassen können, bitte ich, sich bei mir zu melden.**

Dr. H. Walcher  
FHG-IAF  
Tullastraße 72  
79108 Freiburg  
Tel (0761) 5159-347  
Fax (0761) 5159-400  
EMAIL: walcher@iaf.fhg.de

#### 4. Bericht des Schatzmeisters und der Rechnungsprüfer

Herr Müller-Vogt legt die in Tabelle 2 zusammengestellten Zahlen vor.

Die finanzielle Situation der Gesellschaft sieht auch in diesem Jahr recht erfreulich aus. Zwar stiegen die Kosten für die Mitteilungsblätter und deren Versand erheblich, doch das erscheint angesichts der Beliebtheit der Mitteilungen gerechtfertigt.

Interessant ist die Entwicklung des Kassenstandes in den letzten Jahren, der einem Sägezahn sehr ähnlich sieht. Im Jahr 1986 fiel der Kassenstand durch die Einrichtung der Ausstellung im Deutschen Museum in München spürbar. Jeweils nach den Mahnungen nimmt der Kassenstand zu und gleitet dann wieder ab. Inzwischen ist der Stand von 1986 wieder erreicht, wobei noch erhebliche Außenstände an Mitgliedsbeiträgen bestehen. Die Summe der Außenstände entspricht ca. den Einnahmen eines Jahres an Mitgliedsbeiträgen, was bei den anwesenden Mitgliedern Anlaß zu einer kurzen Diskussion war. Es ist nicht einzusehen, daß Mitglieder, die anscheinend kein Interesse mehr an der Gesellschaft haben, von den "Zahlenden" durchgefüttert werden. Angesichts dieser Tatsache erscheint es mehr als gerechtfertigt, daß der Vorstand von der Möglichkeit Gebrauch macht, Mitglieder auszuschließen. Herr Müller-Vogt wird jetzt alle diejenigen, die mit mehr als zwei Jahresbeiträgen im Rückstand sind, ein letztes Mal anschreiben.

Die Kassenprüfung wurde von den Mitgliedern Herr P. Gille und Herr M. Schenk durchgeführt. Herr Schenk versichert, daß die Kassenführung gut und ohne jegliche Beanstandung ist.

Herr F. Wallrafen beantragt, daß die anwesenden stimmberechtigten Mitglieder dem Schatzmeister ihr Vertrauen aussprechen und ihn entlasten.

Die Entlastung des Schatzmeisters erfolgt einstimmig.

#### Tabelle 2

Kontostände zum letzten Kassenbericht:

Postscheckkonto	7 022,45 DM
Sparkasse	12 478,50 DM
Festgeldanlage	24 000,00 DM
	43 500,95 DM

Kontostände zum diesjährigen Kassenbericht:

Postscheckkonto	7 129,45 DM
Sparkasse	7 597,49 DM
Festgeldanlage	24 000,00 DM
	38 726,94 DM

Kontobewegungen:

Einnahmen:	Sparkasse	16 093,70 DM
	Postscheckkonto	140,00 DM
Ausgaben:	Sparkasse	-20 974,71 DM
	Postscheckkonto	-33,00 DM
Dies ergibt ein Minus in der Kasse von		-4.774.01 DM

#### 5. Entlastung des Vorstandes

Herr F. Wallrafen bedankt sich beim Vorstand für die geleistete Arbeit und bittet die anwesenden Mitglieder, den gesamten Vorstand zu entlasten.

Die Entlastung erfolgt einstimmig.

#### 6. Diskussionen und Beschlüsse über Tagungen und Symposien

DGKK-Jahrestagung 1995

Wie bei der Jahrestagung 1993 schon besprochen wurde, soll die Jahrestagung 1995 entfallen, da im Juni 1995 die ICCG XI in Holland stattfindet. Die Jahreshauptversammlung kann am Dienstag, den 20.6.1995 während der ICCG XI in Den Haag abgehalten werden. Herr Woensdregt hat diesen Termin für die Versammlung vorgeschlagen.

Herr Woensdregt hat in einem Brief angedeutet, daß bis jetzt nur ca. 40 Antwortkarten nach der Versendung des ersten Zirkuläres zurückgeschickt wurden. (Das erste Zirkular wurde mit dem letzten DGKK-Mitteilungsblatt verschickt!) Mit dieser Antwortkarte werden weitere Informationen über die ICCG XI angefordert. Alle diejenigen, die Interesse an der ICCG XI haben, werden dringend gebeten, sich doch bei Herrn Woensdregt zu melden. Für ihn ist es wichtig, die Zahl der möglichen Teilnehmer abschätzen zu können. Zudem besteht die Gefahr, daß Sie keine weiteren Informationen mehr erhalten, wenn Sie die Antwortkarte nicht zurückschicken. Der DGKK-Schriftführer hat noch eine bescheidene Anzahl der ersten Zirkulare, die bei ihm angefordert werden können.

Die Organisation vor Ort übernehmen

C.F. Woensdregt (chairman)  
P. Daudey (co-chairman)  
J.J.M. Binsma, O.S.L. Bruinsma, P.J. Daudey, J. van der Eerden, R. de Goede, J. van Kessel, J.A.M. Meijer, H.H.C. de Moor

DGKK-Jahrestagung 1996

Schon bei der Jahreshauptversammlung 1993 in Berlin Gosen wurde vorgeschlagen, die Jahrestagung 1996 in Bonn/Köln



durchzuführen. Herr Bohaty, Herr Klapper und Herr Mühlberg haben sich bereit erklärt, diese Tagung in einer gemeinsamen Organisation auszurichten.

#### DGKK-Jahrestagung 1997

Herr Roland Diehl setzt sich dafür ein, daß diese Jahrestagung gemeinsam mit den Kollegen aus Italien in Freiburg stattfindet. 1989 fand eine gemeinsame Tagung in Parma statt und es ist an der Zeit, die damals ausgesprochene Einladung wahrzumachen.

#### 7. Diskussion und Beschluß über die Jahrestagung 1995 in Den Haag

Abstimmung über die DGKK-Jahreshauptversammlung in Den Haag 1995:

Ja-Stimmen	64
nein-Stimmen	0
Enthaltungen	8

#### 8. Diskussion über DGKK-Arbeitskreise

##### "Kristalle für Laser und Nichtlineare Optik"

Herr Ackermann hatte am 1.10.1993 in Idar-Oberstein ein Arbeitskreistreffen organisiert, das großen Anklang fand. Herr Paus nutzte die Gelegenheit und veranstaltete am 1.3.1994 im 2. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart ein weiteres Treffen.

- Die Diskussionen waren sehr fruchtbar
- Die Zeit war zu kurz
- Einzeldiskussionen werden mehr gewünscht
- Frage: Waren alle Interessenten angesprochen?

Herr G. Müller berichtet über den Arbeitskreis

##### "Herstellung und Charakterisierung von massiven GaAs- und InP-Kristallen"

Seit 1987 trifft sich dieser Arbeitskreis zweimal im Jahr (April/Oktober). Die Organisation und die Leitung des Arbeitskreises wurde bisher von Herrn A. Winnacker und Herrn G. Müller an der Universität Erlangen durchgeführt. Die Teilnehmerzahl hat sich recht konstant bei 50-60 eingependelt.

Der Arbeitskreis ist bestrebt, den Zusammenhang zwischen den Kristallzuchtbedingungen und den Kristalleigenschaften von GaAs und InP (vorwiegend vertikales Bridgman) zu erforschen.

Die Themenschwerpunkte sind dabei:

- LEC-Züchtung
- Bridgman-Züchtung (vertikal und horizontal, gradient-freeze)
- Hot Wall Czochralski (Gremmelmaier-Verfahren)
- semiisolierendes GaAs und InP
- Stöchiometrie von GaAs und InP
- intrinsische und extrinsische Punktdefekte und deren spektroskopischer Nachweis
- Versetzungsbildung und Versetzungsnetzwerke
- Auswirkungen von Kristall- und Scheibentemperatur auf elektronische Eigenschaften und deren Homogenität ("bulk and waferannealing")
- Charakterisierung von Inhomogenitäten der GaAs- und InP-Scheiben mit Rasterverfahren ("wafer mapping")

Veranstaltungen im Berichtszeitraum:

Am 20.+21. Oktober 1993 fand in Göttingen ein Arbeitskreistreffen statt. Herr Prof. H.C. Freyhardt hat zu diesem Treffen eingeladen.

Das nächste Treffen findet am 16. + 17. März am IAF in Freiburg statt und wird von Herrn Jantz organisiert.

Die zukünftige Entwicklung des Arbeitskreises sieht recht positiv aus, da auch von der Industrie neue GaAs-Programme in Angriff genommen werden. (Freiberger Elektronikwerkstoffe und BMFT Laser-Projekt auf GaAs)

##### "II-VI-Halbleiter und Verwandte Verbindungen"

Herr Müller-Vogt berichtet über den Arbeitskreis:

Innerhalb der DGKK ist die Zahl der Wissenschaftler, die sich mit II-VI-Halbleitern beschäftigt, inzwischen sehr klein geworden.

Aus diesem Grund wurden keine weiteren Arbeitskreise veranstaltet.

Bei der DFG gibt es inzwischen den Forschungsschwerpunkt II-VI-Halbleiter, der zwei weitere Jahre gefördert wird, da er für die Herstellung von blauen LED's interessant ist. Im Mai findet eine DFG-Tagung zu diesem Thema statt. Alle interessierten Mitglieder sind aufgerufen, sich bei Interesse anzumelden.

Im Herbst findet in Linz der "European Workshop on II-VI Semiconductors" statt. Herr Sitter ist Chairman der Tagung.

Im Frühjahr 1996 soll in Straßburg eine Tagung über Verunreinigungen und Baufehler abgehalten werden. Organisator wird Herr Siffert sein.

##### "Epitaxie von III-V-Halbleitern"

Herr Gyuro hat die Betreuung dieses Arbeitskreises von Herrn Speier übernommen.

Vom 2.12. bis 3.12.1993 traf sich dieser Arbeitskreis in Ulm, der von 111 Teilnehmern besucht wurde.

Das Programm war sehr umfangreich und mußte in mehreren parallelen Sitzungen abgearbeitet werden.

In einem Informationsblock wurde die III-V-Forschung an der Universität Ulm und bei Daimler Benz vorgestellt.

Es folgten Diskussionen über verfahrensspezifische Probleme bei MOVPE, MBE und LPE, gefolgt von parallelen Sitzungen über die Themenbereiche

- Neuartige Materialien/Neuartige Epitaxieaufgaben sowie

- Substrate/Epitaxieanlagen/Charakterisierung.

Abschließende Vorträge über "Fließende Grenzen zwischen den Epitaxieverfahren" und "Trends und Möglichkeiten in der Halbleiterindustrie" rundeten das Programm ab.

Für dieses Jahr ist ein Treffen am 8. + 9. 12. 94 in Duisburg geplant.

Da der Zeitrahmen für diesen Arbeitskreis nicht ausgedehnt werden soll, wird beim nächsten Treffen der Versuch gemacht, daß nur Kurzvorträge mit 2-3 Folien gehalten werden sollen und dadurch mehr Zeit für die Diskussion zur Verfügung steht.

##### Röntgentopographie

Herr H. Klapper berichtet sehr ausführlich über den Arbeitskreis Röntgentopographie, so daß an dieser Stelle nur ein kurzer Abriß gegeben werden kann.

Die Herbstschule im vergangenen Jahr in Güntersberge im Harz (27. - 30.9.1993) fand auch bei jüngeren Kollegen großen Anklang und wurde von ca. 60 Teilnehmern besucht. Sie wurde von Herrn Höche (Halle) organisiert und zusam-



men mit der Arbeitsgruppe "Realstruktur" der DGK veranstaltet. Einige Gebiete wurden anhand von eingeladenen Vorträgen ausführlich bearbeitet.

Themen der Tagung waren

- Röntgenoptik des Zweistrahlalles
- Monochromatoren für Synchrotronstrahlung
- Röntgenoptik mit gekrümmten Kristallen
- Polarisationsoptik mit Röntgenstrahlung
- Dichroismus im Röntgenbereich
- Hochauflösende Diffraktometrie
- Diffraktometrie an epitaktischen Systemen
- Relaxationsverhalten von Epi-Schichten

Die nächste Arbeitskreissitzung wird angesichts vieler anderer Veranstaltungen im Herbst 1995 stattfinden.

Das "2nd European Symposium on X-Ray Topography and High-Resolution Diffraction" findet in der Zeit vom 5. - 7. Sept. 1994 in Gosen (Berlin) statt. An der Organisation sind beteiligt: Klapper (Bonn), Berger (Berlin), Köhler (Berlin), Alex (Berlin), Jenichen (Berlin), Zaumseil (Frankfurt/Oder).

Geplant sind ca. 20 eingeladene Vorträge von je 25 min., weitere 15 Vorträge von je 15 min. und ca. 100 Poster. Bis jetzt gibt es schon 100 Voranmeldungen.

Die "Commission on Crystal Growth and Characterisation of Materials of the Intern. Union of Crystallography" setzt sich für Schulungen ein, die vor allem für Länder gedacht sind, in denen der Stand der Forschung weniger weit ist als in Europa. In Krakau/Polen wird vom 4. - 14. Sept. 1994 die "Intern. Summer School on Crystal Growth and Characterisation" stattfinden. Prof. Horowicz und Prof. Sangwal organisieren

diese Sommerschule. Geplant sind ca. 40 Vorträge/Vorlesungen. Die 70 Voranmeldungen kommen vor allem aus osteuropäischen Ländern, Nahost, China, Indien und Japan. Eine "Intern. School on Advanced Electronic Materials" (Crystal growth, characterisation, applivation) findet vom 6. - 15 Febr. 1995 in Madras/Indien am Crystal Growth Centre der Anna University statt. Prof K. Ramasamy organisiert diese Tagung. Das "3rd European Symposium on X-Ray Topography and High-Resolution Diffraction" findet im Frühjahr 1996 in Erice/Italien statt.

**9. Verschiedenes**

EURO-CRYST

Herr G. Müller berichtet als Mitglied des "International Advisory Committee" von EURO-CRYST über die Aktivitäten, die EURO-CRYST betreffen.

EURO-CRYST ist eine österreichische Initiative für ein europäisches Kristallzüchtungsinstitut. Projektmanager und Initiator ist Prof. Dr. A. Preisinger (Wien), Chairman des "Feasibility Boards" ist Prof. Dr. A. Witt (MIT, USA).

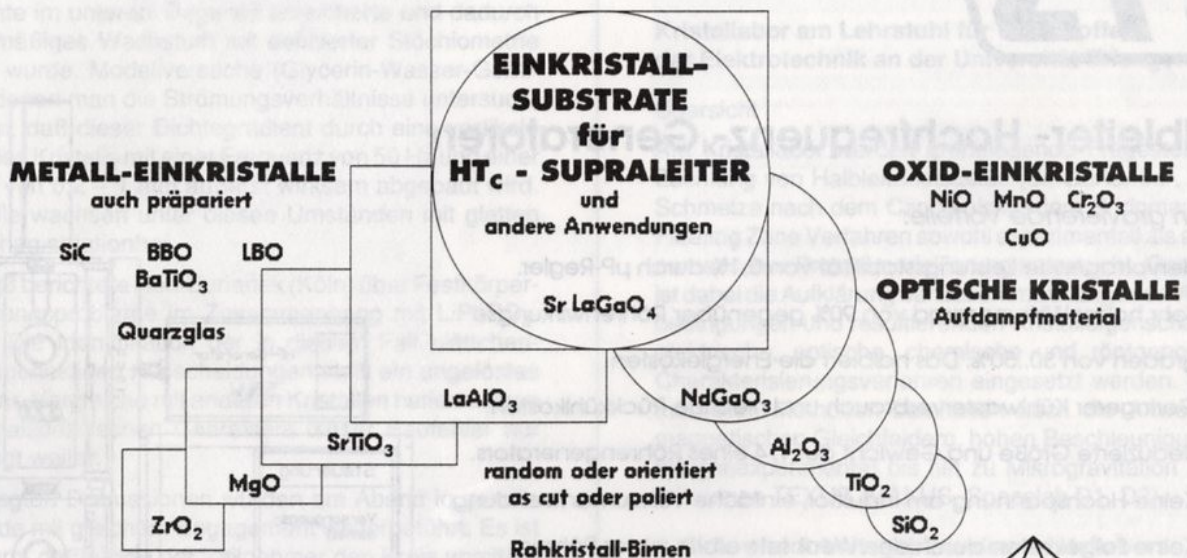
Allgemeine Zielsetzung:

Mit Hilfe dieser Institution soll die Wettbewerbsfähigkeit der europäischen Industrie gestärkt werden. Dies gilt besonders für Bereiche, wo die Verfügbarkeit von Kristallen eine Schlüsselrolle spielt ("strategische Materialien für Bauelemente der Systemindustrie in Europa/EU")

Arbeitsweise:

Es soll einerseits Grundlagenforschung geleistet werden, auf der anderen Seite sollen Projekte aus der Industrie bearbeitet werden ("science-based crystallization technology").

# Für Forschung und Produktion



## KRISTALLHANDEL KELPIN

69181 Leimen · Tel.: 0 62 24/7 25 58 · Telex 46 66 29 · Telefax 0 62 24/7 71 89





- Die Verbindungen zu existierenden nationalen Kristalllabors sind für eine erfolgreiche Arbeit notwendig und sollen weiter verbessert und gestärkt werden durch
  - Gemeinschaftsprojekte
  - Arbeitsmöglichkeiten für Gastwissenschaftler
  - Schulung und Weiterbildung
  - Datenbasen (europäische Vernetzung)
- Es soll auf keinen Fall eine Schwächung der bestehenden Institute durch Wegnahme von Forschungsgeldern eintreten, sondern eine "Zugpferdfunktion" für Förderprogramme zu "crystallization technology" in Europa übernehmen.

#### Ehrenmitglieder in der DGKK

Herr Schröder erläutert den anwesenden Mitgliedern, was der Vorstand in dieser Sache diskutiert und besprochen hat:

Der Vorstand hat sich mit dem Auftrag, der bei der letzten Jahreshauptversammlung erteilt wurde, befaßt, und dazu ein Protokoll einer früheren Hauptversammlung zu Rate gezogen, in dem ebenfalls die Ehrenmitgliedschaft auf der Tagesordnung stand. Damals wurde eine solche nicht gewünscht und abgelehnt. Bei der Diskussion innerhalb des Vorstandes zeigte sich sehr schnell, daß die Satzung der DGKK dafür keinen Spielraum läßt. Außerdem ist sich der Vorstand darüber einig, daß die Einführung einer Ehrenmitgliedschaft Konsequenzen hat, die sehr gut durchdacht werden müßten und weder vom Vorstand noch von der Hauptversammlung innerhalb kurzer Zeit ausdiskutiert werden können. Bei Gesprächen mit verschiedenen Mitgliedern der DGKK zeigte sich weiterhin, daß gerade innerhalb des Personenkreises, der für eine solche Ehrenmitgliedschaft in Frage käme, kein Verständnis dafür besteht. Die Gefahr bestünde, daß sich

bestimmte Personen sicherlich auch mit Recht geehrt fühlen, daß sich aber gleichzeitig andere zurückgesetzt fühlen, die nicht als Ehrenmitglieder vorgeschlagen werden. Der Vorstand ist außerdem der Meinung, daß derartige Änderungen von einer Kommission überdacht und vorbereitet werden müßten, und daß auch Vorschläge für eine Nominierung von einer Kommission geprüft und entschieden werden müßten.

gez. W. Schröder  
(Vorsitzender)

gez. H. Walcher  
(Schriftführer)

**Zu verkaufen**  
einzeln oder als Ganzes

### Einkristallziehanlage

Czochralski, Zonenziehen, Bridgman usw.

**Grundausrüstung:** La Physique Appliquée; Spitzenprodukt von 1981, bester Zustand; Ziehgestänge: unten, oben, Translation ab 1 mm/h  $\pm 0,25\%$ , Rotation, 100 bar; Schnellhub; Kühlkreislauf 100 kW.

**Kessel:**  $f = 30$  cm, Höhe 60-80 cm;  $10^{-9}$  bis 5 bar; doppelwandig; 10 zusätzliche Durchführungen und Fenster; HF-Durchführung.

**HF-Generator:** Hüttinger; 72 kW, fein regelbar; 150-300 kHz; HF-Übertrager.

**Pumpstand:** Leybold, 3000 l/s, diverse Hochdruckventile, Kühlfalle usw.

**Quotientenpyrometer:** Leybold, 900-2500°C, Auflösung  $\approx 1^\circ\text{C}$ .

**Weitere Geräte:** Manometer; PID-Regler; Schreiber; Übertrager usw.

Interessenten wenden sich an: Prof. Dr. H.-G. Purwins, Institut f. Angew. Physik, Corrensstr. 2/4, 48149 Münster, Tel. 0251/83-3511, Fax 0251/83-3513.



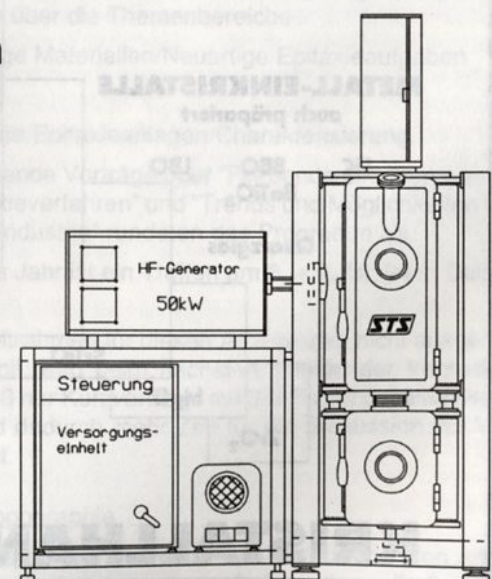
## SYSTEMTECHNIK SKORNA

### Halbleiter- Hochfrequenz- Generatoren

*bieten gravierende Vorteile:*

- ▶ Hervorragende Leistungsstabilität von 0,1% durch  $\mu\text{P}$ -Regler.
- ▶ Sehr hoher Wirkungsgrad von 90% gegenüber Röhrenwirkungsgraden von 30..50%. Das halbiert die Energiekosten.
- ▶ Geringerer Kühlwasserverbrauch und niedrige Rückkühlkosten.
- ▶ Reduzierte Größe und Gewicht auf 1/4 eines Röhrengenerators.
- ▶ Keine Hochspannung am Induktor, einfache Vakuumanwendung.
- ▶ Keine Folgekosten durch den Wechsel verbrauchter Röhren.
- ▶ Serielle RS232 Schnittstelle zur Prozeßsteuerung durch PC.

- Leistung: 3..100 kW
- Frequenz: 20..400kHz



Systemtechnik Skorna  
Eschenfelden 93  
92275 Hirschbach

Tel: 09665-8144  
Fax: 09665-8188

oder

Systemtechnik Skorna  
Max-Reger-Straße 1-3  
92237 Sulzbach-Rosenberg

Tel: 09661-9443  
Fax: 09661-9962



### 3. DGKK-Arbeitskreise

3.1 DGKK-AK Kristalle für Laser und Nichtlineare Optik,  
6./7. Oktober 1994, Berlin

Die Mitglieder des Arbeitskreises trafen sich diesmal im Institut für Kristallzüchtung (IKZ) in Berlin-Adlershof. Wie bereits im März dieses Jahres lag das Treffen auf zwei halben Tagen, die einen Diskussionsabend einschlossen. Fünf Vorträge waren angemeldet; davon wurden drei Vorträge gehalten; ein Redner war wegen dringender anderweitiger Verpflichtungen verhindert; ein weiterer Beitrag wurde auf eine Kurzinformation reduziert.

Herr Reiche (Berlin) befaßte sich in seinem Vortrag "Einfluß der Transportvorgänge in der Schmelze auf die Vorgänge an der Phasengrenze bei der Cz-Züchtung" unmittelbar mit dem Hauptthema des Treffens, der konstitutionellen Unterkühlung. Sein sehr praxisbezogener Vortrag mit vielen Beispiel-Kristallproben (vornehmlich  $\text{LiNbO}_3$ ) fand bei den Zuhörern eine gute Resonanz und führte zu lebhaften Diskussionen, die seine Rede immer wieder unterbrachen – was, ganz im Sinne eines aktiven Arbeitskreises, höchst willkommen und wünschenswert war.

Dies setzte sich beim Vortrag von Frau Lommel (Frankfurt) über "Elektrokristallisation von  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_{3-8}$  im Keramiktiegel" fort. Bei diesen Züchtungen übernimmt die elektrische Feldverteilung sozusagen die Rolle der konstitutionellen Unterkühlung. Die Kristalle entstehen durch anodische Hochtemperatur-Elektrolyse bei  $250 - 280^\circ$  im KOH-Flux und erreichen eine Größe von  $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ . Bei diesen Kristallen handelt es sich um kupferfreie Mitteltemperatur-Supraleiter mit einer Sprungtemperatur um 32 K; ihr Habitus läßt sich durch die angelegte elektrische Spannung einstellen und variieren.

Herr Pankrath (Osnabrück) berichtete über "Kristallzüchtung nach der Kristall-Vibrations-Methode". Hier ging es um die Schmelzlösungszüchtung von  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ -Kristallen, wobei die Schwierigkeit auftrat, daß sich die schwere Tantalat-Komponente im unteren Tiegelteil anreicherte und dadurch ein gleichmäßiges Wachstum mit definierter Stöchiometrie verhindert wurde. Modellversuche (Glycerin-Wasser-Gemische, mit denen man die Strömungsverhältnisse untersuchte), zeigten, daß dieser Dichtegradient durch eine vertikale Vibration des Kristalls mit einer Frequenz von 50 Hz und einer Amplitude von 0,2 – 1 mm äußerst wirksam abgebaut wird. Die Kristalle wachsen unter diesen Umständen mit glatten (100)-Flächen striationfrei.

Zum Schluß berichtete Herr Burianek (Köln) über Festkörper-Ausscheidungsprobleme im Zusammenhang mit  $\text{LiPbPO}_4$ -Kristallen. Die Identifikation der in diesem Fall plättchenförmigen, monoklinen Ausscheidungen stellt ein ungelöstes Problem dar. Vergleiche mit anderen Kristallen helfen wegen des materialspezifischen Charakters dieser Baufehler nur sehr bedingt weiter.

Die angeregten Diskussionen wurden am Abend in gemütlicher Runde mit gleichem Engagement weitergeführt. Es ist zu bedauern, daß einige der Teilnehmer den Kreis unmittelbar nach den Vorträgen vorzeitig verlassen mußten und dann für zweiseitige Gespräche leider nicht mehr zur Verfügung standen.

Der zweite Teil des Treffens am Freitagmorgen war mit einer ausführlichen Besichtigung der Forschungs- und Kristallzüchtungseinrichtungen des einladenden Instituts sowie mit einer Abschlußdiskussion ausgefüllt. An dieser Stelle bedankt sich der Schreiber dieser Zeilen im Namen aller AK-Teilnehmer bei dem Leiter und den Mitarbeitern des IKZ

herzlich für die Organisation des Treffens und für die Führung durch das Institut.

In der Abschlußdiskussion kam man überein, künftig die AK-Treffen nur noch einmal im Jahr, wegen der DGKK-Jahrestagung im September oder Oktober, stattfinden zu lassen. Im kommenden Jahr 1995 wollen wir uns am 28./29. September in Köln treffen. Die Organisation wird freundlicherweise von Herrn Mühlberg übernommen. Ein Generalthema wird in einer Vorankündigung etwa im Juli 95 mitgeteilt werden.

Die bei unserem AK-Treffen in Berlin angemeldeten Vorträge füllten gerade einen Nachmittag, so daß für die Institutsführung genügend Zeit zur Verfügung stand. Ich möchte an dieser Stelle alle Teilnehmer bitten, mit Anmeldungen zu kurzen Vorträgen zum Gelingen und zum fruchtbaren Erfahrungsaustausch beizutragen. Neben den kristallzüchtetechnischen Dingen sind wir an allen Beiträgen interessiert, die unsere Kristalle betreffen, an ihrer Charakterisierung im weitesten Sinn, an ihren optischen, elektrischen, magnetischen und thermischen Eigenschaften und – das soll noch hervorgehoben werden – auch an den chemischen Eigenschaften der Komponenten in der Schmelze, in der Lösung, im Gas, in Wechselwirkung mit den Tiegelmaterialelementen u.s.f.

Teilnehmer: L. Ackermann (FEE Idar-Oberstein), U. Becker (DLR Stuttgart), M. Burianek (Uni Köln), K. Dupré (FEE Idar-Oberstein), M. Mühlberg (Uni Köln), NN. Gairing (Uni Ulm), S. Ganschow (IKZ Berlin), R. Geray (Eßlingen), A. Kurtze (Swarowski, Wattens), J. Läger (Uni Ulm), A. Lentz (Uni Ulm), B. Lommel (Uni Frankfurt), R. Jooss (Uni Ulm), N. Michel (HAM, Schwendi), R. Pankrath (Uni Osnabrück), H. Paus (Uni Stuttgart), K. Petermann (Uni Hamburg), NN. Rau (IKZ Berlin), P. Reiche (IKZ Berlin), S. Scharl (DLR Stuttgart), R. Uecker (IKZ Berlin), Th. Wilke (Uni Frankfurt).

H. Paus, Stuttgart

### 4. Kristallzüchtung in Deutschland

#### Kristalllabor am Lehrstuhl für Werkstoffe der Elektrotechnik an der Universität Erlangen-Nürnberg

##### Übersicht

Am Kristalllabor werden grundlegende Fragestellungen der Züchtung von Halbleiterkristallen (Si, GaAs, InP, ...) aus der Schmelze nach dem Czochralski-, dem Bridgman- und dem Floating Zone Verfahren sowohl experimentell als auch mittels numerischer Prozeßmodellierung untersucht. Generelles Ziel ist dabei die Aufklärung der Zusammenhänge von Wachstumsbedingungen und resultierenden Kristalleigenschaften, wozu elektrische, optische, chemische und röntgenographische Charakterisierungsverfahren eingesetzt werden. Die experimentellen Methoden beinhalten auch die Anwendung von magnetischen Gleichfeldern, hohen Beschleunigungen (Zentrifugenexperimente) bis hin zu Mikrogravitation (Weltraummissionen TEXUS, MAXUS, Spacelab D1, D2).

##### 1. Ziele und Arbeitsgebiete des Kristalllabors

Das Kristalllabor an der Technischen Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg wurde 1979 als eine Abteilung des Lehrstuhls Werkstoffe der Elektrotechnik am Institut für Werkstoffwissenschaften gegründet, von Prof. Dr. G. Müller aufgebaut und seither geleitet.

Zu den wesentlichen Aufgaben des Kristalllabors gehört die Untersuchung grundlegender Phänomene bei der Kristallzüchtung, vor allem in Hinblick auf die Herstellung defektarmer Kristalle für die verschiedensten Anwendungsbereiche in der



Halbleitertechnik. Für diese Zielsetzung werden die bei der Kristallzüchtung ablaufenden physikalisch-chemischen Vorgänge untersucht, in ihren Zusammenhängen erfaßt und mit den Eigenschaften der gezüchteten Halbleiterkristalle in Verbindung gebracht. Experimentelle Prozeßanalysen und numerische Simulationen führen zu Kristallzüchtungsmodellen, die anhand realer Kristallzüchtungsergebnisse getestet werden. Die "reale" Züchtung von massiven Kristallen - die Palette reicht in Erlangen von Si, InP, GaAs, InSb, GaSb, InSb-NiSb,  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{S}_z$ ,  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  bis  $\text{CuInS}_2$  - gehört nicht nur zum Selbstverständnis eines Kristalllabors, sondern dient dazu, die wissenschaftlichen Zielsetzungen und Annahmen bei der Modellbildung laufend zu überprüfen.

Aufgrund seiner Einbindung in den Lehrstuhl Werkstoffe der Elektrotechnik (Prof. A. Winnacker, Prof. A. Hubert, Prof. G. Müller) trägt das Kristalllabor neben der Forschung auch seinen Teil zur Lehre und Ausbildung bei. Dies geschieht durch Vorlesungen und Seminare, Versuche in Fachpraktika (Zonenschmelzen und Czochralski-Verfahren) und durch Betreuung von Studienarbeiten (ca. 90), Diplomarbeiten (ca. 60) und Promotionsarbeiten (18, vgl. Verzeichnis) aus dem Gebiet der Halbleiterkristallzüchtung.

Die Untersuchungen zu den im folgenden dargestellten Forschungsbereichen (Abb. 1.1) werden im wesentlichen von diesen Promotions- und Diplomarbeiten getragen. Die Finanzierung des Personal- und Sachaufwandes geschieht in erheblichem Umfang aus Drittmitteln, vor allem des Bundesministeriums für Forschung und Technologie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Bayerischen Forschungsstiftung sowie Industriefirmen (Siemens AG, Freiburger Elektronikwerkstoffe, Wacker Chemitronic).

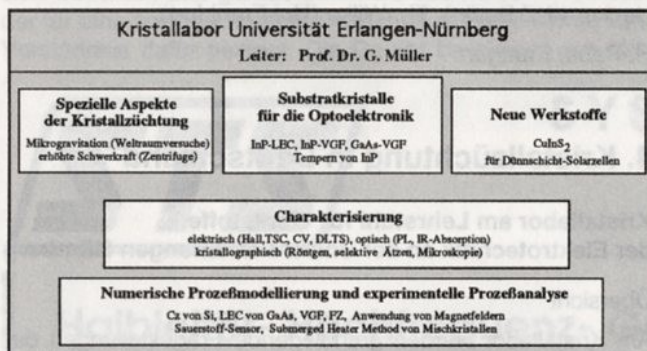


Abb. 1.1: Gliederung der Arbeitsgebiete am Erlanger Kristalllabor

## 2. Entwicklung von Verfahren zur Herstellung von Substratkristallen für die Optoelektronik

J. Amon, G. Hirt, D. Zemke

### 2.1. Züchtung von InP mit dem Liquid Encapsulated Czochralski (LEC) Verfahren

Das in der Industrie übliche Züchtungsverfahren für III-V Halbleiterkristalle ist das LEC-Verfahren. Für die Züchtung von InP wird die Schmelze mit einer Schmelzschuttschicht (Boroxid) abgedeckt. Die gesamte Züchtungsanordnung befindet sich in einem Autoklaven, in dem durch eine Inertgasbeschickung ein über dem Dissoziationsdampfdruck (27 bar bei der Schmelztemperatur des InP von 1062°C) liegender Druck eingestellt wird, um das Abdampfen des Phosphors aus der Schmelze zu verhindern. Der Kristall wird wie beim ursprünglichen Czochralski-Verfahren an einer rotierenden Ziehstange mit Hilfe eines Keimes aus der Schmelze gezogen. Zur Züchtung der InP-Kristalle steht am Kristalllabor eine Hochdruck-Czochralski-Anlage (Hersteller Siemens AG) zur Verfügung. Bei der Herstellung von semiisolierendem (s.i.) InP als Substratmaterial für optoelektronische integrierte Schaltkreise (OEIC)

wird Eisen zur Kompensation der unvermeidlichen flachen Donatoren der Schmelze zugegeben. Dabei ist eine möglichst geringe Eisenkonzentration anzustreben, da das schnell diffundierende Eisen die elektronischen Eigenschaften später aufgebrachtener Epitaxieschichten empfindlich beeinträchtigen kann.

Zum Einbauverhalten des Eisens, im InP in Abhängigkeit von den thermischen und hydrodynamischen Randbedingungen, wurden am Erlanger Kristalllabor umfangreiche Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurden u.a. mit Hilfe optischer Verfahren (Photolumineszenz, IR-Absorption) die Eisenverteilungen im gewachsenen Kristall bestimmt. Es konnte gezeigt werden, daß allein die Segregation wegen der unvermeidlichen Krümmung der Phasengrenze eine makroskopisch inhomogene radiale Verteilung des Fe in InP-Scheiben zur Folge hat. Darüber hinaus führen prozeßbedingte Temperaturfluktuationen an der Phasengrenze zu einem mikroskopisch inhomogenen Einbau, den Dotierstoffstreifungen ("striations").

Will man unter diesen Bedingungen auf mikroskopischer wie auch auf makroskopischer Ebene sicher semiisolierende Eigenschaften erhalten, ist im Kristall eine Fe-Konzentration einzustellen, die um mehr als den Faktor zwei größer ist, als die Konzentration der zu kompensierenden flachen Störstellen. Eine Reduzierung des Fe-Gehalts s.i. InP-Substrate ist daher nur möglich durch eine Homogenisierung des Fe-Einbaus oder durch eine weitergehende Reduzierung der Hintergrundkonzentration flacher Donatoren.

Hierzu wurde durch Ausnutzung des dämpfenden Einflusses von Magnetfeldern ( $B \approx 0.2 \text{ T}$ ) auf die Konvektion in der Schmelze erreicht, daß striations teilweise eliminiert und der makroskopische Fe-Einbau homogenisiert wird (Abb. 2.1).

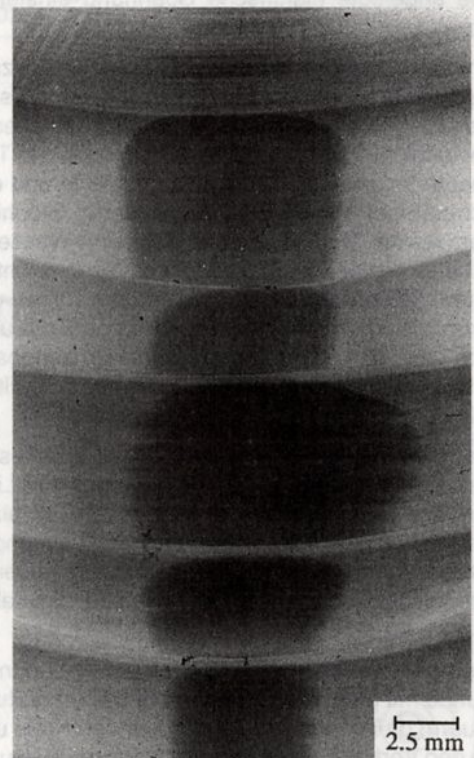


Abb. 2.1: IR-Durchlichtphotographie eines mit dem LEC-Verfahren unter wechselndem Magnetfeldeinfluß gezüchteten, Fe-dotierten  $\langle 111 \rangle$  InP-Kristalls. Zu erkennen ist der erhöhte Fe-Einbau an der Zentral-Facette und die Reduzierung der "striations" durch das Magnetfeld.

Durch eine Optimierung der thermischen Randbedingungen konnte die Versetzungsdichte (EPD) der LEC-Kristalle bereits auf etwa  $35.000 \text{ cm}^{-2}$  reduziert werden (vgl. Tab. 2.1). Eine



darüber hinausgehende drastische Reduzierung der Versetzungsdichte in niedrig dotierten InP-Kristallen, wie sie für die integrierte Optik benötigt werden (Werte um  $500-1000 \text{ cm}^{-2}$ ), ist aber mit dem LEC-Verfahren nicht zu erwarten. Die ungünstigen thermischen Bedingungen während des LEC-Prozesses (große radiale und axiale Temperaturgradienten) können durch Maßnahmen zur Optimierung des Züchtungsaufbaus, wie Installation von Zusatzheizern und Erhöhung der Boroxid-schicht nur teilweise verbessert werden.

Diese prozeßbedingten Grenzen des LEC-Verfahrens werden international auf verschiedene Weise bearbeitet. So gibt es mit dem Vapour Controlled Czochralski (VCZ) erste Erfolge, die EPD durch Verringerung der Temperaturgradienten und damit der thermischen Spannungen zu erniedrigen. Ein anderer Weg, der am Erlanger Kristalllabor seit etwa 1990 verfolgt wird, ist die Weiterentwicklung eines alternativen Züchtungs-verfahrens des Vertikalen Gradient Freeze Verfahrens.

**2.2. Züchtung von InP mit dem Vertikalen Gradient-Freeze (VGF) Verfahren**

Das VGF-Verfahren bietet aufgrund seiner günstigen geometrischen und thermischen Randbedingungen gegenüber dem konventionellen LEC-Verfahren eine Reihe von Vorteilen (hydrodynamisch stabile Schichtung, geringe thermische Gradienten, gute Einstellbarkeit der Phasengrenzform, zylindrische Kristallform durch Tiegel).

Am Erlanger Kristalllabor wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Linn High Therm ein Mehrzonenofen für die vertikale Gradient Freeze Technik entwickelt (Abb. 2.2).

Nach ersten Modellexperimenten mit Germanium, in denen mit diesem Verfahren erstmals eine konvexe Phasengrenze eingestellt werden konnte und der Entwicklung einer numeri-

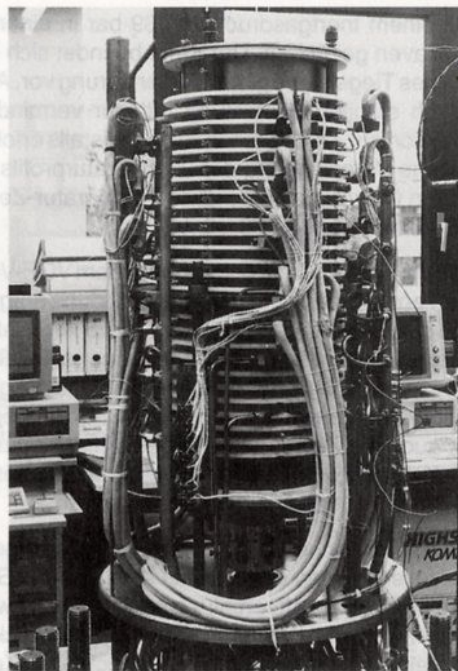


Abb. 2.2: Multizonenofen mit reiner Strahlungsisolierung zur Züchtung von InP- und GaAs-Kristallen nach dem VGF-Verfahren (Höhe des Ofens: 70 cm)

schen Prozeßsimulation (vgl. Kap. 4.2), wurde in den letzten zwei Jahren die Züchtung von 2"-InP-Kristallen erprobt.

Sie erfolgt in pyrolytisch abgeschiedenen Bornitrid-Tiegeln, die sich in einer Quarzglasampulle befinden. Wie beim LEC-Verfahren ist die Schmelze wegen des hohen Dissoziationsdampfdruckes des Phosphors mit Boroxid abgedeckt und

# CRYSTAL

**• Kristallpräparation**

- Orientieren, Sägen
- Polieren
- II-VI Substrate
- IV-VI Substrate
- Hoch-Tc Substrate
- Keimkristalle
- Sputtertargets
- Planoptik
- (Prismen, Fenster, Filter, ...)

**• Einkristalle**

- THM
- Bridgman
- II-VI
- IV-VI
- Metalle

**Herstellung und Vertrieb von Reinstoffen, Einkristallen und Planoptik**

**• Reinstoffe**

- Zn, Cd, Hg
- Sn, Pb
- Se, Te
- Mn
- und deren binäre und ternäre Verbindungen

**CRYSTAL GmbH**  
**Ostendstraße 1-14 12459 Berlin**  
**Tel. (030) 6 95 38 70**  
**Fax (030) 6 35 04 36**



es wird mit einem Inertgasdruck von 39 bar in einem Hochdruck-Autoklaven gezüchtet. Der Keim befindet sich im unteren Bereich des Tiegels und gibt die Orientierung vor. Aufgrund der thermisch stabilen Schichtung tritt nur vermindert Auftriebskonvektion auf. Das Wachstum des Kristalls erfolgt durch rein elektrische Verschiebung des Temperaturprofils von unten nach oben über rechnergestützte Temperatur-Zeit-Regelung der einzelnen Zonen.

Problematisch bei der Züchtung von InP mit dem VGF-Verfahren ist die hohe Tendenz des InP zur Zwillingsbildung aufgrund der niedrigen Stapelfehlerenergie von nur  $17 \pm 5$  meV/Atom und der Wechselwirkung mit dem Tiegel (heterogene Keimbildung). Sowohl die hinsichtlich der Zwillingsproblematik als günstiger anzusehende Züchtung in  $\langle 111 \rangle$  Richtung in Tiegeln mit Konus, als auch die Züchtung in Tiegeln ohne Konusbereich mit einem Keim von 2" Durchmesser führte bisher nur zu Kristallen, die nicht vollständig einkristall waren.

Elektrische und optische Untersuchungen an den gezüchteten InP-Kristallen zeigten aber bereits eine über die Scheiben sehr homogene Dotierstoffverteilung sowohl für Schwefel- als auch für Eisen-dotierte Kristalle (Abb. 2.3). Eindrucksvoll ist auch der direkte Vergleich des LEC-gezüchteten Keims mit dem gewachsenen VGF-Kristall an der Ankeimstelle, wo man deutlich das Verschwinden der striations erkennt (Abb. 2.4).

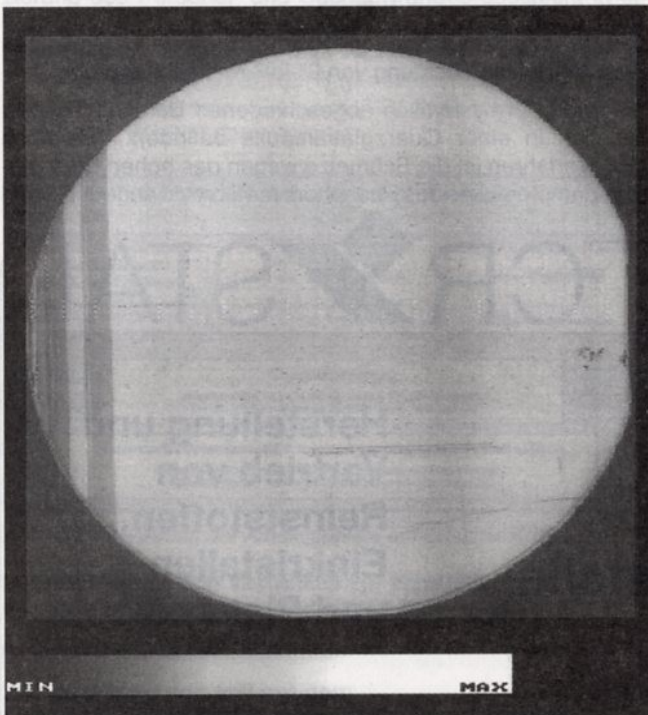


Abb. 2.3: PL-Rastermessung einer  $\langle 100 \rangle$ -orientierten 2"-InP:S Scheibe (VGF-Züchtung), Anregungswellenlänge 514.5 nm, -leistung 300 mW, Standardabweichung 1.8 % im einkristallinen Bereich.

Die Versetzungsdichte konnte bereits in den ersten nach dem VGF-gezüchteten Kristallen um eine halbe Größenordnung erniedrigt werden (Abb. 2.5).

Zur Zeit wird daran gearbeitet, eine Druckregelung zu entwickeln, mit der es möglich sein soll, den Phosphorpartialdruck im Gasraum der geschlossenen Ampulle definiert einzustellen. Dadurch soll eine Einstellung der Stöchiometrie ermöglicht, zumindest jedoch eine Anreicherung der Schmelze mit Indium aufgrund von Phosphorverlust verhindert werden.

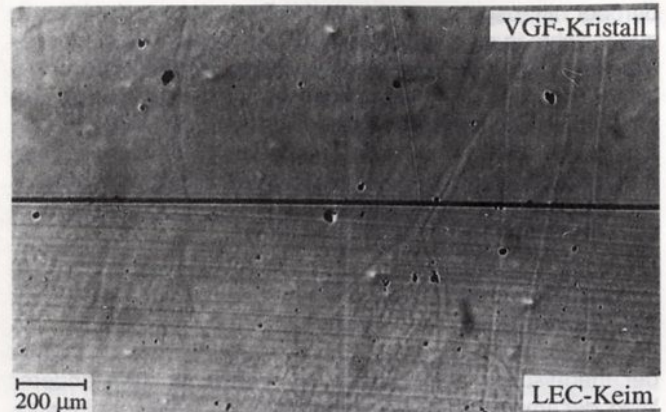


Abb. 2.4:  $\langle 110 \rangle$ -orientierter Längsschnitt durch den Übergangsbereich zwischen LEC-gezüchtetem Keim und VGF-gewachsenem Kristall.

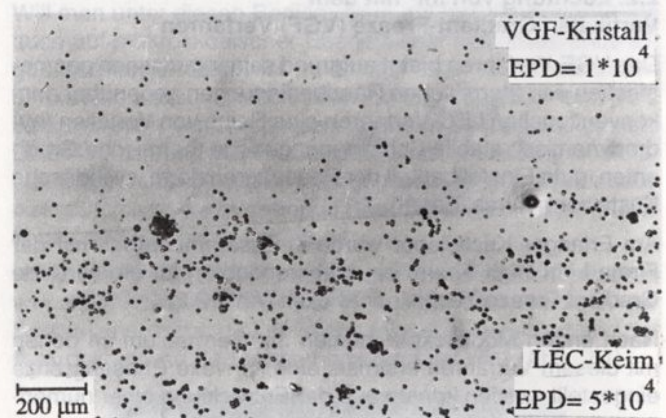


Abb. 2.5: Angeätzte Versetzungen in  $\langle 100 \rangle$ -orientiertem Längsschnitt durch den Übergangsbereich zwischen LEC-gezüchtetem Keim und VGF-gewachsenem Kristall.

### 2.3. Züchtung von GaAs mit dem Vertikalen Gradient-Freeze Verfahren

Seit Anfang 1994 wird in einem deutschen LASER-Verbundprojekt des BMFT (LASER 2000) daran gearbeitet, Hochleistungslaserdioden herzustellen, mit denen Festkörperlaser (z.B. zur Materialbearbeitung) gepumpt werden können. Für die Herstellung dieser Laserdioden werden versetzungsarme GaAs-Substrate (EPD  $< 1000$  cm<sup>-2</sup>) benötigt, die nach dem derzeitigen Stand der Technik nur mit dem vertikalen Gradient-Freeze Verfahren (VGF) hergestellt werden können.

Im Rahmen dieses Vorhabens hat das Erlanger Kristalllabor die Projektführung in einem VGF-Verbund, in dem als weitere Partner die Bergakademie Freiberg und das Zentrum für Funktionswerkstoffe Göttingen mitarbeiten.

Die VGF-Züchtung von GaAs erfolgt im Prinzip wie für InP im vorigen Abschnitt beschrieben (pBN-Tiegel). Der As-Partialdruck von etwa 1 bar in der Züchtungsampulle (SiO<sub>2</sub>) wird bislang mit einer Zuwaage von As eingestellt. In naher Zukunft soll auch mit einer regelbaren As-Quelle gearbeitet werden.

Erste erfolgreiche Züchtungen lieferten Kristalle, in Abb. 2.6 gezeigt.

### 2.4. Übersicht über Eigenschaften der Substratkristalle

Am Erlanger Kristalllabor können im LEC-Prozeß 2"- und 3"-InP-Kristalle, im VGF-Prozeß 2" InP- und GaAs-Kristalle mit den in Tab. 2.1. dargestellten Eigenschaften hergestellt werden.





## Firmen- und Produktinformation

### Unsere Stärken

- Wir sind erfahren in der Herstellung und Verarbeitung von Metallen, deren Legierungen und Verbindungen
- Wir schmelzen für Sie auch Kleinstmengen eines metallischen Werkstoffes
- Wir beraten Sie individuell
- Wir liefern innerhalb kürzester Zeit

### Herstellungsmethoden

#### Schmelzmetallurgie

- Vakuumlichtbogenschmelzen mit Festelektrode (Knopfschmelzen - Schnelle Erstarrung - Gießen)
- Vakuumlichtbogenschmelzen mit Abschmelzelektrode
- Induktionsschmelzen und Zentrifugalguß
- Zonenschmelzen

#### Umformen

- Kalt- und Warmwalzen

#### Pulvermetallurgie

- Mahlen und mechanisches Legieren (Schutzgas - Vakuum)
- Sieben, Sichten
- Mischen
- Pressen
- Sintern (Schutzgas - Vakuum)

### Werkstoffe

#### Reinmetalle

#### Legierungen

- Ti-, Zr-, Hf-, V-, Nb-, Ta-, Cr-, Mo-, W - Basis
- Al-, Cu-, Sn-, Zn-, Sb-, Bi-, Fe-, Ni-, Mn-, SE - Basis u.a.

#### Intermetallische Verbindungen

- TiAl-, TiNi-, NiMo-, FeAl-, FeTi - Basis u.a.

#### Hartstoffe (Silizide, Carbide u.a.)

#### Spezielle Mischoxide

#### Verbundwerkstoffe

### Lieferformen

Stücke, Granulate, Flakes, Pellets, Pulver, Formteile, Bleche, Folien, Stäbe

### Anwendungen

PVD-Beschichtungstechnik

Vorlegierungen für die Legierungsentwicklung

Standards für die Analytik

Pulvermetallurgie

Verschleißschutz

Spritztechnik u.a.



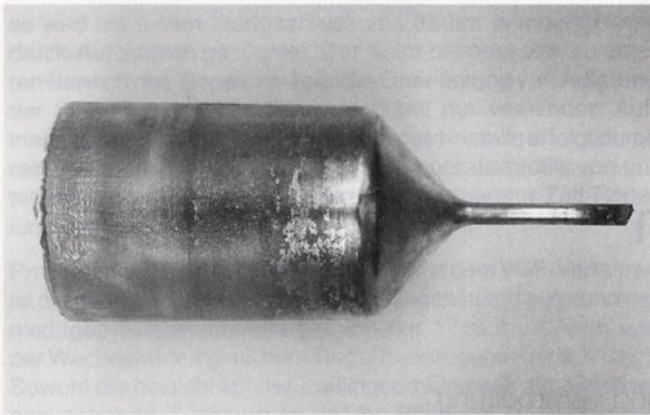


Abb. 2.6: Am Erlanger Kristalllabor mit dem VGF-Verfahren gezüchteter, Si-dotierter ( $[Si]=2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) GaAs-Kristall: Durchmesser: 50 mm (2 Zoll), Länge des 2-Zoll-Bereichs: 8 cm, Wachstumsrichtung  $\langle 100 \rangle$ .

Art	Dotierung	n bzw. p [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$\mu$ (300K) [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	$\rho$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	EPD [ $\text{cm}^{-2}$ ]
InP-LEC		n, $4 \cdot 10^{15}$	4.700		35.000
	Fe	s.i.	3.000	$1 \cdot 10^8$	35.000
InP-VGF	S	n, $7 \cdot 10^{17}$	2.400		5.000
	Fe	s.i.	3.700	$2 \cdot 10^7$	10.000
GaAs-VGF	Si	n, $2 \cdot 10^{18}$	2.200		3.500

Tab. 2.1: Erreichte Daten für Substrat-Kristalle am Erlanger Kristalllabor

## 2.5. Dampfdruckkontrollierte Züchtung von InP mit dem Horizontalen Gradient-Freeze Verfahren

Die Züchtung von kleinen InP-Kristallen (ca.  $8 \times 10 \times 100 \text{ mm}^3$ ) mit dem Horizontalen Gradient-Freeze (HGF) Verfahren wurde durchgeführt, weil hierbei der Partialdruck des Phosphors über der Schmelze mit geringerem apparativen Aufwand eingestellt werden kann. Dabei wurde untersucht, inwieweit sich die Stöchiometrie und damit die elektrischen Eigenschaften von InP durch die Züchtungsbedingungen beeinflussen lassen.

Es wurden Züchtungen mit Phosphor-Dampfdrücken zwischen 10 und 40 bar durchgeführt. Mit Hilfe coulometrischer Titration (bei Nippon Mining) und anderer Untersuchungsmethoden konnte allerdings im Rahmen des Auflösungsvermögens dieser Verfahren ( $\approx 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) keine nachweisbare Stöchiometrieänderung festgestellt werden. Auch in bezug auf die elektrischen Eigenschaften (Konzentrationen tiefer und flacher Störstellen) waren keine signifikanten, mit dem Züchtungsdampfdruck korrelierbaren Unterschiede nachzuweisen, wobei sich unter Berücksichtigung der aufgetretenen Hintergrundverunreinigung eine Obergrenze von  $\approx 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  für einen etwaigen Effekt abschätzen läßt. Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, daß das Existenzgebiet sowohl auf der Indium- als auch auf der Phosphor-reichen Seite des Phasendiagramms wesentlich kleiner sein könnte, als bisher in der Literatur vermutet wurde. Lediglich Photolumineszenz- und Spinresonanzmessungen deuten eine allerdings nicht quantitativ anzugebende Erhöhung der Konzentration des Antisite-Defektes  $P_{\text{In}}$  mit dem Phosphor-Dampfdruck an.

## 2.6. Temperung von InP zur Herstellung semiisolierender InP-Scheiben

Durch Tempern von nominell undotiertem, d.h. hochreinem, normalleitenden InP unter definierter Phosphor Atmosphäre ( $p_{\text{P}}=5 \text{ bar}$ ,  $T=900^\circ\text{C}$ ,  $t \approx 90 \text{ h}$ ) kann s.i. InP mit bemerkenswert guten elektronischen Eigenschaften ( $\mu \geq 4500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) hergestellt werden. Dieser Effekt wurde 1989 am Erlanger Kristalllabor entdeckt und später von anderen Labors (z.B. Nippon

Mining) reproduziert. Seitdem konnte durch systematische Untersuchungen und Variationen der Temperparameter (P-Druck, Temperdauer) und durch Kombination verschiedener elektrischer Untersuchungsverfahren (Hall-Effekt, DLTS, CV, TSC und PICTS) nachgewiesen werden, daß es bei der Temperung vor allem zu einer Vernichtung von Eigendefekten kommt, die als flache Donatoren in hochreinem InP die Störstellenbilanz bestimmen. Solche Eigendefekte, wie z.B. Phosphor-Leerstellen  $V_{\text{P}}$  und Indium-Atome auf Zwischen-gitterplätzen  $\text{In}_i$ , werden bei der Temperung unter Phosphor-atmosphäre durch den angebotenen Phosphor vernichtet. Für eine solche Verschiebung des Eigendefektgleichgewichtes ist nur eine vergleichsweise geringe Menge an Atomen erforderlich, die durch schnelle Diffusionsprozesse in das Material eindringen kann.

Gleichzeitig diffundiert Eisen in geringen Konzentrationen ( $[\text{Fe}] \leq 1 \cdot 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) aus unbekannter Quelle und mit hohem Diffusionskoeffizienten ( $D_{\text{Fe}, 900^\circ\text{C}} \approx 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) in die Proben ein. Da die Donator-Konzentration durch die Temperung reduziert wird, ist selbst bei einer so geringen Konzentration des tiefen Akzeptors eine Kompensation und damit eine Konversion der Proben in den s.i. Zustand möglich (s. Abb. 2.7).

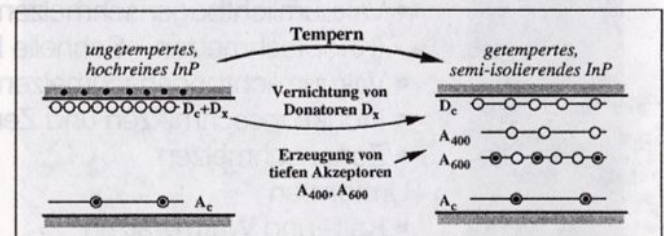


Abb. 2.7: Prinzipskizze der temperbedingten Änderungen im Bänder-schema

Für die Reproduzierbarkeit des Prozesses ist die Einstellung des niedrigen Fe-Gehalts der wichtigste Parameter. In einem alternativen Prozeß wurden Fe-dotierte 2"-Scheiben ( $[\text{Fe}] \leq 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) getempert, was zu Scheiben mit einem gegenüber kommerziell erhältlichem s.i. InP um eine Größenordnung reduzierten Fe-Gehalt bei gleichzeitig sehr gleichmäßiger Verteilung des spezifischen Widerstands führte (vgl. Abb. 2.8). Auch sind die im ungetemperten, Fe-dotierten Material unvermeidbaren Dotierstoffstreifen in getempertem Material nicht mehr zu beobachten.

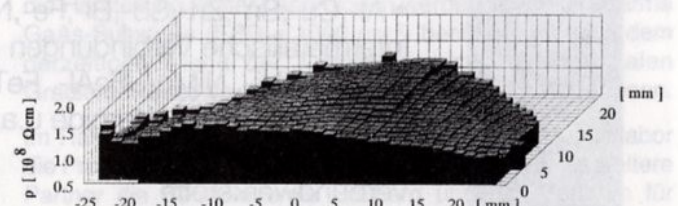


Abb. 2.8: Widerstands-Topogramm einer niedrig Fe-dotierten, getemperten, s.i. 2"-InP-Scheibe, gemessen mittels Time Dependant Charge Measurement (TDCM)

Als dritte Variante wurde schließlich die Verwendung einer Fe-Quelle beim Tempern von undotiertem InP erfolgreich eingesetzt, was ebenfalls zu s.i. InP mit niedrigem Fe-Gehalt führt.

Eine ausreichende Kompensation mit einem solchermaßen niedrigen Fe-Gehalt ist nur möglich aufgrund der temperbedingten Reduzierung der intrinsischen Störstellen (flache Donatoren) sowie der gleichmäßigeren Verteilung des Fe. Bei Verwendung dieser Substrate kann die Kontamination epitaktischer Schichten sowie die Absorption des Substrats im nahen Infrarot (Wellenleiterstrukturen) erheblich reduziert



werden - beides Merkmale, die getemperte Substrate für optoelektronische Anwendungen interessant erscheinen lassen.

### 3. Untersuchung spezieller Aspekte der Kristallzüchtung

F. Herrmann, J. Friedrich, P. Gille

#### 3.1. Züchtung von GaAs-Kristallen unter Mikrogravitation nach dem Floating Zone Verfahren

Viele Probleme in der Kristallzüchtung sind bei den verschiedenen Züchtungsverfahren mit der Verwendung von Tiegeln verbunden. So können Wechselwirkungen sowohl zwischen Tiegel und Schmelze als auch zwischen Tiegel und wachsendem Kristall zum Einbau von Verunreinigungen in den wachsenden Kristall führen, aber auch Fehlwachstum und die Generation diverser Kristalldefekte zur Folge haben.

Aus diesem Grund ist das Floating-Zone-Verfahren (FZ), bei dem die Schmelze allein durch die Oberflächenspannung gehalten wird und ausschließlich mit ihrem eigenen Festkörper in Kontakt steht, als tiegelfreier Prozeß eine für die Kristallzüchtung sehr interessante Methode. Allerdings sind aus hydrostatischen Gründen wegen der Wirkung der Schwerkraft auf der Erde bei den meisten Halbleitern nur sehr kleine Schmelzzonen stabil.

Während im Falle des Si durch eine spezielle Nadelöhr-Technik mit der FZ-Methode Kristalldurchmesser über 100 mm erreicht werden, können bei der FZ-Züchtung von GaAs nur Kristalle mit einem maximalen Durchmesser von 8 mm hergestellt werden, was sowohl für qualitative Untersuchungen des Züchtungsprozesses als auch für die Herstellung technisch interessanter Proben viel zu klein ist.

Im Weltraum, unter Mikrogravitation, bietet sich dagegen die Möglichkeit zu aussagefähigen Modellversuchen mit größeren

Dimensionen, was von unserer Arbeitsgruppe bei der zweiten deutschen Spacelab-Mission D2 (1993) in der Experimentserie FLOMU praktiziert wurde. Dabei konnten in abgeschlossenen Quarzglasampullen mit integrierter, geregelter As-Quelle fünf GaAs-Kristalle (Si- und undotiert) mit einem Durchmesser von 20 mm in einem Spiegelofen (PARELLI) gezüchtet werden. In Abb.3.1 ist ein D-2 Kristall im Vergleich mit einem auf der Erde gezüchteten FZ-GaAs-Kristall ( $\phi = 6$  mm) gezeigt.

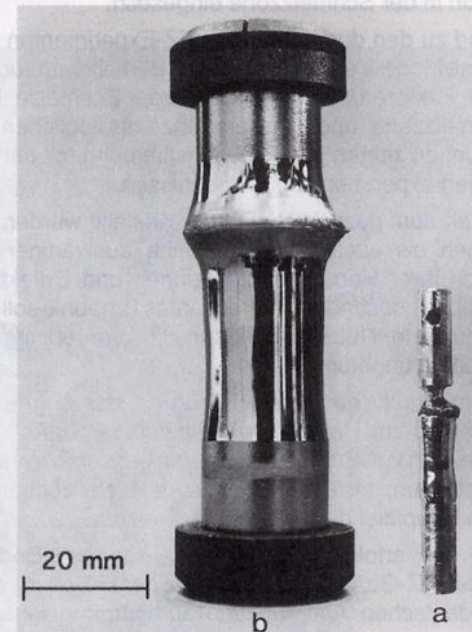


Abb. 3.1: Mit dem Floating-Zone Verfahren unter terrestrischen (a) und unter Weltraum-Bedingungen (b) gezüchtete GaAs-Kristalle.

# MaTecK

**Material-Technologie &  
Kristalle**  
für Forschung, Entwicklung  
und Produktion

Unser Leistungsangebot:

- **Kristallzüchtung von Metallen und deren Legierungen**
- **Reinstmaterialien**
- **Substrate, Wafer und Targets**
- **Kristallpräparation (Formgebung, Polieren und Orientieren)**
- **Auftragsforschung f. Werkstoffe und Kristalle**

**Dr. Hugo Schlich**

MaTecK - Büro für Forschungsmaterialien\*

Karl-Heinz-Beckurts-Str. 13

52428 Jülich

Telefon: 02461/69074-0 Fax: 02461/69074-9

\*vormals "Technisches Büro, Dr. Gerd Lamprecht" und  
"L&K Laborbedarf und Kristallhandel"



Bereits im Vorfeld der D2-Mission konnte durch numerische Berechnungen und ein Testexperiment an Bord einer Forschungsrakete (MAXUS) gezeigt werden, daß es aufgrund der freien Schmelzoberfläche für  $\varnothing \geq 10$  mm zur Ausbildung von instationärer Marangoni-Konvektion in GaAs-FZ kommt, die zur Entstehung von Mikroinhomogenitäten in Form von Dotierstoffstreifen führt. Aus diesem Grund wurde bei vier der fünf Züchtungsläufe ein Permanentmagnet zur Dämpfung der Konvektion in der Schmelzzone eingesetzt.

Begleitend zu den durchgeführten FZ-Experimenten wurden numerische Modelle erarbeitet, die eine Berechnung züchtungsrelevanter Faktoren wie Konvektion in der Schmelze, Formen von Schmelzzone und Phasengrenze ermöglichen. Diese Berechnungen zeigen gute Übereinstimmung mit den bei D2 gefundenen experimentellen Ergebnissen.

Die im Weltraum gezüchteten GaAs-Kristalle wurden sowohl in Erlangen als auch an einer Reihe auswärtiger Labors hinsichtlich ihrer Homogenität, Reinheit und Defektstruktur untersucht. Als besonders interessantes Ergebnis soll hier die stark reduzierte Netzwerkstruktur der Versetzungen und As-Präzipitate angeführt werden.

Insgesamt stellt, neben der Prüfung der Eignung des FZ-Verfahrens zur Herstellung hochwertiger GaAs-Kristalle, die Erarbeitung von Erkenntnissen zum besseren Verständnis der industriellen, terrestrischen GaAs-Kristallzüchtungsprozesse ein Hauptziel der Untersuchungen dar.

Aufgrund des erfolgreichen Verlaufs der vom Boden aus gesteuerten FZ-GaAs-Experimente bei der D-2 Mission wurde von der deutschen Agentur für Raumfahrtangelegenheiten (DARA) ein weiteres Projekt unserer Arbeitsgruppe zur FZ-Züchtung unter Schwerelosigkeit genehmigt, das die Herstellung von 2"-GaAs-Kristallen unter verbesserten thermischen Randbedingungen in einer widerstandsbeheizten FZ-Anlage bei einer unbemannten russischen Satellitenmission zum Ziel hat.

### 3.2. Züchtung von Kristallen unter erhöhter Schwerkraft

Bekanntlich kann die Schwerkraft über den Auftrieb in Flüssigkeiten und Gasen die Transportvorgänge beim Kristallwachstum entscheidend beeinflussen. Sie wird in der Regel in Experimenten und theoretischen Überlegungen zur Kristallzüchtung auf der Erde als gegebene Naturkonstante ( $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ ) angesehen. Eine Variation der Schwerkraft würde es prinzipiell erlauben, günstigere Transportbedingungen zu finden. So wurde z.B. in früheren Arbeiten am Kristalllabor gezeigt, daß die Wachstumsgeschwindigkeit bei der Züchtung von III-V Halbleitern mit dem Lösungszonverfahren (THM) bei 20facher Erdbeschleunigung um den Faktor 10 gesteigert werden kann, bis morphologische Instabilitäten in den gezüchteten Kristallen auftreten. Des weiteren wurde festgestellt, daß zeitabhängige Auftriebskonvektion und dadurch verursachte Dotierstoffstreifen beim Vertikalen Bridgman Verfahren mit Keimvorgabe von oben bei erhöhter Schwerkraft auf der Zentrifuge vermieden werden können. Mit Hilfe der numerischen Modellierung wurde dieser Effekt darauf zurückgeführt, daß unter erhöhter Schwerkraft durch den Einfluß der auf der Zentrifuge zusätzlich wirkenden Corioliskraft ein Übergang von zeitabhängiger Konvektion zu einer stationären Strömung stattfindet.

Ende der 80er Jahre wurden in der Literatur von einer russisch-französischen Arbeitsgruppe spektakuläre Ergebnisse bei der Kristallzüchtung auf Zentrifugen publiziert: Bei der gerichteten Erstarrung von mit Silber dotiertem Bleitellurid auf unterschiedlichen Zentrifugen wurde bei ganz bestimmten Beschleunigungswerten eine nahezu gleichmäßige, axiale Dotierstoffverteilung beobachtet. Ein solcher Segregations-

verlauf ist nach bisheriger Lehrmeinung nur unter diffusionskontrollierten Wachstumsbedingungen, also in extrem starken Magnetfeldern oder unter Mikrogravitation, möglich.

Am Kristalllabor wird nun seit Anfang 1994 anhand des sehr gut untersuchten Modellsystems Ge der Einfluß einer erhöhten Schwerkraft auf die axiale Segregation beim Kristallwachstum studiert. Für diese Untersuchungen wurde in einem mit der Universität eng kooperierenden Applikations- und Technikzentrum (ATZ-EVUS) in Vilseck eine Zentrifuge aufgebaut, bei der der horizontale Zentrifugenarm (Durchmesser ca. 2.6 m) mit bis zu 250 U/min um die vertikale Drehachse rotiert, was Beschleunigungen von bis zu 50 g bei einer Zuladung von max. 50 kg erlaubt.

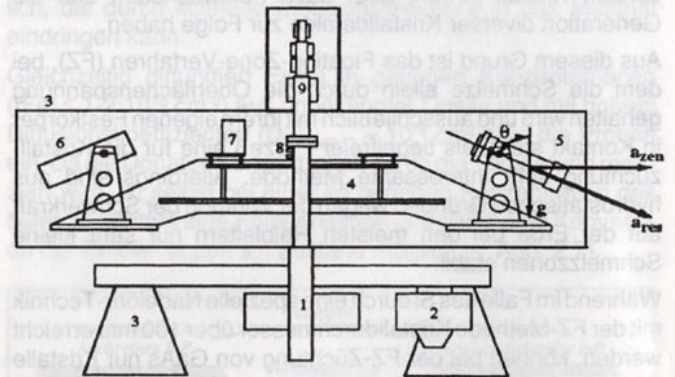


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Zentrifuge mit der ausschwenkbaren VGF-Ofenanlage  
(1) Drehachse, (2) Gleichstrommotor, (3) Grundträger und Gehäuse, (4) Zentrifugenarm, (5) ausschwenkbarer Mehrzonenofen, (6) Gegengewicht, (7) Thermospannungsverstärker, (8) Kühlwasserzufuhr, (9) Schleifringe für el. Signale und Versorgung

Für die Kristallzüchtungsexperimente mit Ge wurde eine wassergekühlte Mehrzonenofenanlage (Innendurchmesser von 36 mm, beheizte Länge von 280 mm) für Einsatztemperaturen bis zu 1200°C entwickelt. Die Ofenanlage mit der Kristallzüchtungsanordnung ist drehbar gelagert (Abb.3.2), so daß das Kristallwachstum parallel bzw. antiparallel zur resultierenden Beschleunigung erfolgt und damit dem normalen VGF-Verfahren auf der Erde mit Keimvorgabe von oben bzw. von unten entspricht. Abb. 3.3 zeigt einen bei 20facher Erdbeschleunigung gezüchteten Kristall.



Abb. 3.3: Erster bei 20facher Erdbeschleunigung auf der Zentrifuge mit dem VGF-Verfahren gezüchteter Germanium-Kristall.

Die Anlage steht auch anderen Arbeitsgruppen für Kristallzüchtung oder metallurgische Experimente bei erhöhten Beschleunigungen zur Verfügung.

### 3.3. Züchtung nach der Submerged Heater Methode

Mischkristalle, z. B. aus III-V-Verbindungshalbleitern, sind wegen der Möglichkeit, wesentliche Materialeigenschaften



# Geometrisch präzise

**Oberflächenpräparation in  
Vollendung mit LOGITECH  
Geräte-Systemen**

**Erreichbare Ergebnisse:**

- Planparallelität von  
< 2 Bogenminuten
- Dickenabweichung  $\pm 1 \mu\text{m}$
- Planheit bis zu  $\lambda / 10$
- Mikrorauigkeit < 1 nm RMS

**Anwendungsbereiche für  
LOGITECH Präparations-  
systeme:**

- Optik
- Elektro-Optik
- Halbleitertechnik
- Werkstoffentwicklung
- Technische Keramik
- Polymertechnologie



**Interessiert? Nehmen Sie Kontakt mit uns auf!**

 **Struers**

**Struers GmbH  
Produktbereich LOGITECH  
Albert-Einstein-Straße 5  
40699 Erkrath  
Telefon (02 11) 2003-35  
Telefax (02 11) 2003-99**



vektion und Wärmeübertragung in Schmelzen von Czochralski-Anordnungen industrieller Größenordnung durchgeführt. Da solche Anlagen an Hochschulen kaum zu betreiben sind, ermöglicht hier nur eine enge Zusammenarbeit mit der Kristallzüchtungsindustrie produktionsrelevante Experimente. In diesen Anlagen herrschen dreidimensionale, instationäre Strömungen vor, was spezielle Anforderungen sowohl an die Meßtechnik als auch an die numerische Simulation dieser Prozesse stellt.

**Experimentelle Analyse von Konvektion und Wärmetransport in Schmelzen von CZ- und LEC-Anlagen**

Zur Analyse von Konvektion und Wärmetransport werden bevorzugt spezielle Anordnungen von Thermoelementen eingesetzt, da eine direkte Beobachtung der Konvektion bei Halbleiterschmelzen wie z.B. Silizium oder Galliumarsenid derzeit nur mit Röntgenstrahlen und Streuteilchen, also mit extremem experimentellen Aufwand möglich ist.

Abb. 4.1 zeigt eine typische Anordnung zweier Thermolemente zur Detektion präzedierender Wellen in rotierenden Schmelzen, wie sie durch Auftrieb und Corioliskräfte verursacht werden. Aus der Phasendifferenz der beiden Meßsignale ergibt sich die azimutale Geschwindigkeit der Schmelze, welche typischerweise deutlich geringer als die Tiegelrotation gefunden wird. Die im Spektrum der jeweiligen Signale dominierende Frequenz ist im Fall nicht zu hoher Tiegelrotation näherungsweise ein ganzzahliges Vielfaches der Schmelzrotation, im gezeigten Beispiel etwa das dreifache, was sich als dreizählige, präzedierende Welle interpretieren läßt (vgl. Strömungsschema). Die Zähligkeiten steigen mit zunehmender Schmelzrotation an; Überlagerungen verschiedener Moden sind möglich. Diese präzedierenden Wellen verursachen

die dominierenden Temperaturfluktuationen in nicht zu schnell rotierenden Schmelzen (bis ca. 10 rpm), also z.B. in Si-Schmelzen beim Czochralski-Prozeß.

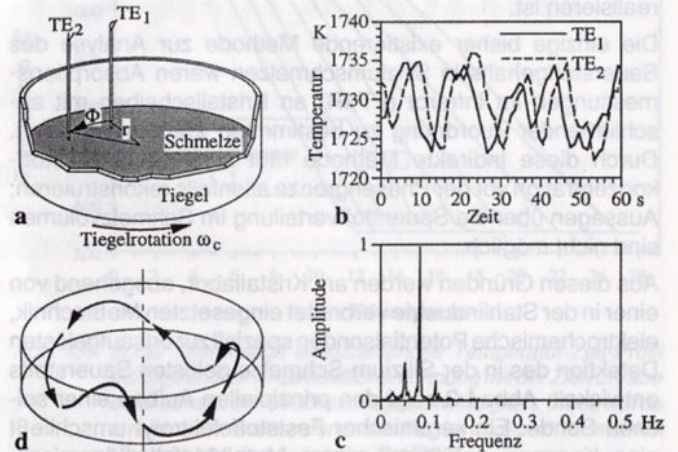


Abb. 4.1: Azimutale Anordnung zweier Thermolemente zur Detektion präzedierender Wellen in rotierenden Schmelzen (a). Ein Vergleich der Phasendifferenz der beiden Signale (b) mit der dominierenden Frequenz der Frequenzspektren (c) läßt auf eine dreizählige azimutale Welle schließen, die relativ entgegen der Tiegelrotation präzediert, d.h. deren Rotation geringer als die Tiegelrotation ist (d).

**Experimentelle Analyse des Sauerstofftransports in Silizium-Schmelzen**

Sauerstoffgehalt und -verteilung sind beim CZ-Prozeß von Silizium im Zusammenhang mit dem Gettern von Restverunreinigungen von außerordentlicher Bedeutung. Ange-

MgO

SrTiO<sub>3</sub>

KTP

Laserkristalle

BGO

piezoelektrische

Quarze

Fragen Sie uns,  
wenn es um  
Quarze und  
Kristalle geht!

Frank & Schulte GmbH

Alfredstr. 154  
D-45131 Essen  
Tel.: 02 01/45 06 - 0  
Fax: 0201/45 06 - 1 11  
Tx: 857 835 fus d



wie die elektronische Bandlücke oder die Gitterparameter maßgeschneidert einstellen zu können, von prinzipiellem Interesse für technische Anwendungen. Bekanntlich führt jedoch die Segregation bei der gerichteten Erstarrung einer mehrkomponentigen Schmelze, wie sie z. B. beim Bridgman- oder Czochralski-Verfahren auftritt, zu einer axial inhomogenen Verteilung der Mischkristallkomponenten. Aus diesem Grund gibt es seit langem Bemühungen, traditionelle Verfahren so zu modifizieren, daß die mit dem Kristallisationsprozeß verbundenen Änderungen der Schmelzenzusammensetzung ständig ausgeglichen werden. Seit 1983 werden auch im Kristalllabor derartige Möglichkeiten zur Herstellung homogener, ternärer Mischkristalle untersucht.

Ein neues Kristallzuchtungsverfahren, die Submerged Heater Methode (SHM), das sich diesem Anspruch stellt, wurde 1990 von Ostrogorsky vorgeschlagen und, z. T. in Zusammenarbeit mit ihm, im Kristalllabor experimentell realisiert. Die Grundidee der SHM basiert auf einem in die Schmelze einer üblichen vertikalen Bridgman-Anordnung eingetauchten und beheizbaren Stempel mit flachem Boden (Tauchheizer), der sich in geringem Abstand vor der Wachstumsfläche befindet und synchron mit dieser verschoben wird (Abb. 3.4).

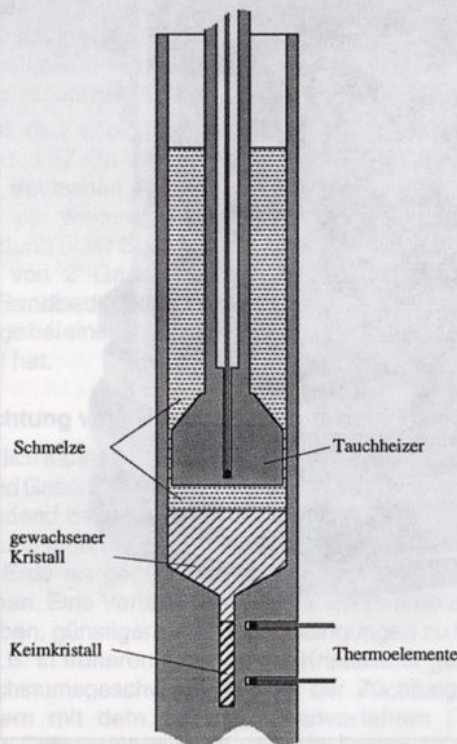


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Submerged Heater Methode in der für die Züchtung dotierter Kristalle verwendeten Form mit passivem Tauchheizer.

Der aus Graphit bestehende eingetauchte Heizer erfüllt zunächst die Aufgabe einer Konvektionsbarriere, indem er das Volumen der Schmelze vor der Wachstumsfläche stark einengt und aufgrund seiner hohen thermischen Leitfähigkeit radiale Temperaturgradienten verringert. Gleichzeitig wird durch diese Abtrennung eines konstanten Schmelzenvolumens die gleiche geometrische Konfiguration erreicht, die für das Zonenschmelzen charakteristisch ist. Die Kristallisation erfolgt aus einer flüssigen Zone, die aus einer Quelle (hier: Schmelze oberhalb des Tauchheizers) genährt wird und dadurch in ihrer Zusammensetzung konstant gehalten werden kann. Beide Mechanismen überlagern sich und führen zu einer axialen Verteilungsfunktion, die nach einer Anfangstransiente in einen homogenen Bereich mündet. Durch Untersuchungen an Te-dotiertem InSb konnte gezeigt werden, daß bei relativ

hohen Wachstumsgeschwindigkeiten (10 mm/h) die Verteilung weitgehend durch ein diffusionsbestimmtes Regime des Materialtransports zu erklären ist, während für geringere Wachstumsgeschwindigkeiten (ca. 1 mm/h), wie sie zur Verhinderung der konstitutionellen Unterkühlung bei der Züchtung von Mischkristallen erforderlich sind, der Einfluß der Zonenkonfiguration dominiert.

Die Übertragung dieser Ergebnisse auf die Züchtung pseudobinärer Mischkristalle, die an der Modellschmelze (Ga,In)Sb untersucht wird, zeigt die grundsätzliche Gültigkeit der an Dotanden gefundenen Verteilungsfunktion und damit die prinzipielle Eignung der SHM auch für die Züchtung homogener Mischkristalle. Trotz einiger Probleme bei der Prozeßführung (z.B. durch die Abhängigkeit der Liquidustemperatur von der Zusammensetzung im Bereich der Anfangstransiente) kann die Submerged Heater Methode als eine erfolgversprechende Variante zur Züchtung homogener Halbleitermischkristalle angesehen werden.

#### 4. Experimentelle Analyse und numerische Simulation von Schmelzzuchtungsprozessen

A. Seidl, H. J. Leister, J. Baumgartl, T. Jung, J. Amon

Da die Optimierung von komplexen Prozessen wie der Kristallzucht über langwierige Versuchsreihen allein aus finanziellen Gründen kaum noch möglich ist, rückt die numerische Prozeßsimulation immer weiter in den Vordergrund.

Gegenwärtig stehen am Kristalllabor verschiedene kommerzielle Programme (NEKTON, FIDAP) sowie das am Institut für Strömungsmechanik in Erlangen entwickelte Programm "FASTEST" zur Verfügung, welches ständig in Hinblick auf die Simulation von Kristallzuchtungsprozessen weiter ausgebaut wird. Je nach Komplexität der Geometrie werden zwei- oder dreidimensionale, stationäre oder zeitabhängige Berechnungen von Wärme- und Stofftransport unter Berücksichtigung von Wärmeleitung bzw. -diffusion, Konvektion und Strahlung durchgeführt. Auf diese Weise läßt sich der Einfluß der thermischen und geometrischen Randbedingungen auf den Zuchtungsprozeß auch im komplexen Zusammenspiel der einzelnen Parameter untersuchen; insbesondere lassen sich Parametervariationen effizient durchführen.

Für diese Arbeiten stehen am Kristalllabor mehrere Workstations zur Verfügung. Darüber hinaus besteht für dreidimensionale, instationäre Konvektionsberechnungen Zugriff auf die leistungsfähigsten Vektor- und Parallelrechner an verschiedenen Rechenzentren. Durch die Teilnahme am "Bayerischen Forschungsverbund für technisch-wissenschaftliches Hochleistungsrechnen" führt der Erfahrungsaustausch mit Fachleuten aus der Mathematik und der Strömungsmechanik zu neuen, effizienten Methoden in der numerischen Simulation.

Zur Validierung (bzw. Falsifizierung!) solcher Ergebnisse sind experimentelle Vergleichsdaten unerlässlich; daher werden die Arbeiten zur numerischen Modellierung am Erlanger Kristalllabor von vielfältigen Modellexperimenten begleitet. In den zu simulierenden Anordnungen und Anlagen werden sowohl direkt Temperatur- und Konzentrationsverteilungen ermittelt als auch indirekt experimentelle Daten über Konvektionsvorgänge gewonnen. Diese Ergebnisse tragen allein schon zum besseren Verständnis der Transportmechanismen bei und können darüber hinaus zum Vergleich mit numerischen Ergebnissen herangezogen werden. Umgekehrt kann auch die Simulation Impulse geben, welche Transporteffekte zu erwarten und daher gezielt experimentell zu untersuchen sind.

#### 4.1. Czochralski-Verfahren

In den letzten Jahren wurden von unserer Arbeitsgruppe verstärkt experimentelle und numerische Arbeiten zur Kon-



strebt wird eine sowohl axial als auch radial möglichst homogene Verteilung auf möglichst niedrigem Niveau, was jedoch mit wachsenden Kristalldurchmessern immer schwieriger zu realisieren ist.

Die einzige bisher existierende Methode zur Analyse des Sauerstoffgehalts in Siliziumschmelzen waren Absorptionsmessungen im Infrarot (FT-IR) an Kristallscheiben mit anschließender Zuordnung zu bestimmten Züchtungsstadien. Durch diese indirekte Methode läßt sich die Sauerstoffkonzentration vor der Phasengrenze allenfalls rekonstruieren; Aussagen über die Sauerstoffverteilung im Schmelzvolumen sind nicht möglich.

Aus diesen Gründen werden am Kristalllabor, ausgehend von einer in der Stahlindustrie verbreitet eingesetzten Meßtechnik, elektrochemische Potentialsonden speziell zur ortsaufgelösten Detektion des in der Silizium-Schmelze gelösten Sauerstoffs entwickelt. Abb. 4.2 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer solchen Sonde. Ein keramischer Feststoffelektrolyt umschließt eine Kammer, gefüllt mit einem Metall/Metalloxidgemisch, welches einen definierten Referenz-Sauerstoffpartialdruck erzeugt. An der Oberfläche des Feststoffelektrolyten, welche mit der Schmelze in Kontakt ist, liegt ein Sauerstoffpartialdruck vor, der von der Sauerstoffkonzentration sowie von der freien Lösungsenthalpie von Sauerstoff in der Schmelze abhängt. Aus dem zwischen Referenzgemisch und Schmelze zu messenden Potential läßt sich (temperaturabhängig) der an der Schmelzseite des Feststoffelektrolyten vorliegende Sauerstoffpartialdruck und daraus die Sauerstoffkonzentration ermitteln.

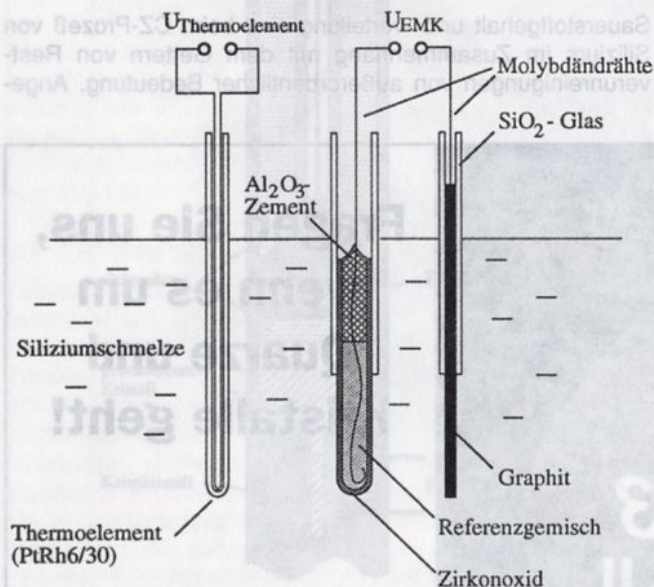


Abb. 4.2: Prinzipieller Aufbau der elektrochemischen Potentialsonden für Silizium-Schmelzen. Wesentliche Komponenten sind der Sauerstoffionenleiter mit eingeschlossenem Referenzgemisch, der Schmelzkontakt aus Graphit sowie das Thermoelement.

Mit dieser Meßtechnik ist nun die Sauerstoff-Konzentration in Silizium-Schmelzen zum einen zeitaufgelöst als direkte Reaktion auf Änderungen der Randbedingungen in der Züchtungsanordnung (Stickstoff-Gasstrom, Tiegelrotation) erfassbar; zum anderen sind auch ortsaufgelöste Messungen in der Schmelze möglich. Basierend auf den Ergebnissen dieser derzeit durchgeführten Messungen können die zum Sauerstofftransport beitragenden Mechanismen in Silizium-Schmelzen analysiert werden.

#### Numerische Simulation

Als numerische Methode zur Berechnung von Strömungen in Czochralski-Anordnungen wird "FASTEST", ein dreidimensionales, zeitabhängiges Finite-Volumen-Mehrgitterverfahren verwendet, das aufgrund eines hohen Vektorisierungsgrades vornehmlich auf Vektor- und parallelen Vektorrechnern zum Einsatz kommt. Damit ist der Zugriff auf eine vergleichsweise hohe Rechenleistung gewährleistet. Für Testrechnungen sind die Programme auf RISC-Workstations ablauffähig. Beispielhaft soll kurz die Simulation einer dreidimensionalen, zeitabhängigen Strömung erläutert werden, wie sie in Abb. 4.1d dargestellt ist.

Als mathematisches Modell dienen die Navier-Stokes-Gleichungen für Newtonsche Fluide in einem rotierenden Bezugssystem, in dem mit steigender Rotationsrate der Einfluß der Zentrifugal- und Corioliskraft zunimmt. Bedingt durch die Temperaturdifferenz am Tiegelrand entstehen Auftriebskräfte, die ihrerseits die Strömung antreiben. Die Wechselwirkung aller beteiligten Kräfte kann zu sehr komplexen dreidimensionalen Strömungsmustern führen. Mittels der numerischen Simulationen konnte gefunden werden, daß sich in der Schmelze drei-, vier- und fünfzählige Wellenstrukturen ausbilden (Abb. 4.3), wobei die Zähligkeit mit steigender Rotationsrate des Tiegels zunimmt. Dies zeigt deutlich, daß die bisher aus Handhabbarkeitsgründen verwendeten 2-dimensionalen, d.h. axialsymmetrischen Ansätze für die Modellierung der großen Schmelzvolumen in Czochralski-Anordnungen zur Untersuchung solcher Fragestellungen nicht ausreichend sind.

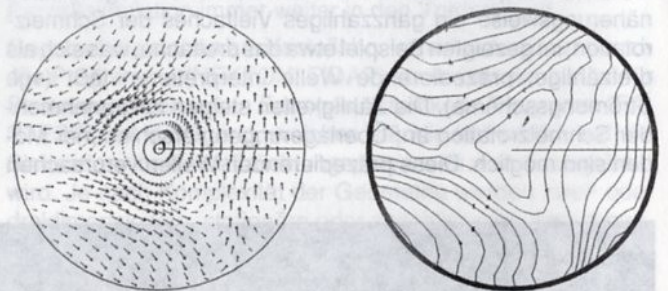


Abb. 4.3: Dreizählige Temperatur- und Strömungsverteilung in der Draufsicht direkt unterhalb der freien Schmelzoberfläche. Die Tiegelrotation beträgt 4 rpm.

Ebenso konnte in Übereinstimmung mit den Experimenten festgestellt werden, daß die Amplitude der Temperaturfluktuationen mit steigender Tiegelrotationsrate abnimmt. Die Strömungssimulation liefert darüber hinaus direkte Informationen über die Strömungsrichtungen und -verläufe in der Schmelze, die experimentell nicht zu gewinnen sind.

Außerdem zeigen diese Ergebnisse, daß zur Analyse von Czochralski-Anordnungen mit großen Schmelzvolumina einfachere zweidimensionale, d.h. axialsymmetrische numerische Modelle nicht ausreichen, da die real vorliegenden dreidimensionalen Strömungskonfigurationen mit diesen Ansätzen nicht zu erfassen sind.

#### 4.2. VGF-Verfahren

Als zweites Arbeitsgebiet der numerischen Prozeßmodellierung am Erlanger Kristalllabor ist die Simulation und Entwicklung des VGF-Prozesses zu nennen. Hier geht es vor allem um eine Untersuchung der Dynamik des Wachstumsprozesses, d.h. die Untersuchung der Wachstumsgeschwindigkeit und der Form der Phasengrenze als Funktion unterschiedlicher Temperaturprofile.

Zur Untersuchung dieser Problematik wird eine axialsymmetrische Version des bei der Simulation des Czochralski-Verfahrens bereits angeführten Programmes "FASTEST" angewendet. Das Modell beinhaltet den Tiegel, die Schmelze und den Kristall, als Randbedingung werden Wärmeübergangskoeffizienten zu einem gegebenen Temperatur-



profil im Ofen angegeben. Es beinhaltet ferner die Lösung des Stefan-Problems der freien Phasengrenze und ermöglicht damit insbesondere die Optimierung des VGF-Verfahrens hinsichtlich einer leicht konvexen Form der Phasengrenze.

In der Testphase des neu entwickelten VGF-Ofens wurden Züchtungsexperimente mit Germanium zur Untersuchung des Wärmeflusses und der Phasengrenzform durchgeführt. Die Abb. 4.4 zeigt als Beispiel einen Vergleich berechneter und im Experiment beobachteter Phasengrenzformen für zwei unterschiedliche Temperaturprofile. Damit konnte gezeigt werden, daß die Einstellung einer konvexen Phasengrenze beim Bridgman-Verfahren möglich ist.

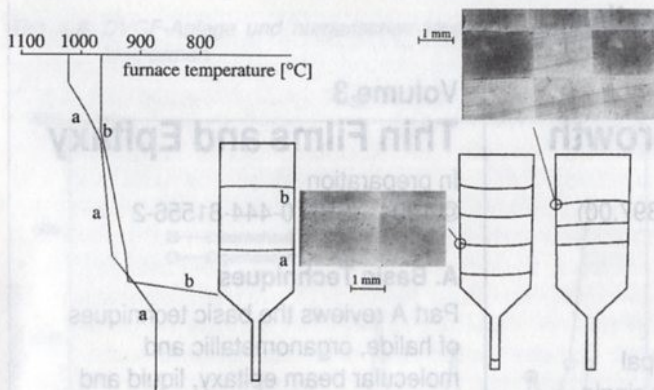


Abb. 4.4: Berechnete und auf angeätzten Schnitten durch den gewachsenen Kristall beobachtete Formen der Phasengrenze bei der Züchtung von Ga-dotiertem Germanium mit unterschiedlichen Temperaturprofilen

Mittels Dotierstoffstreifungen, die durch Rotation der Ampulle erzeugt wurden, konnte die Wachstumsgeschwindigkeit während eines Experimentes bestimmt und mit numerischen Ergebnissen verglichen werden (s. Abb. 4.5).

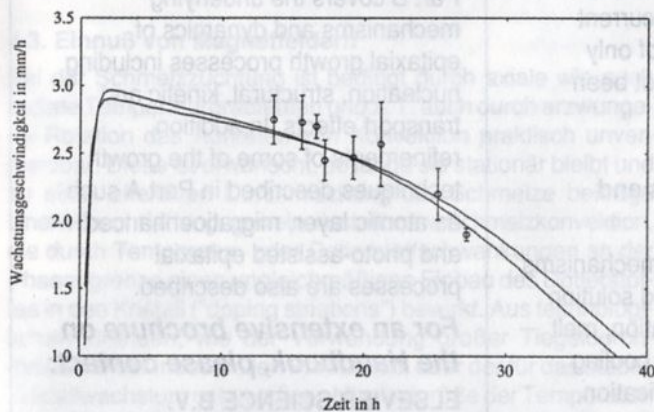


Abb. 4.5: Berechnete und aus dem Abstand von Rotations-Streifen ausgemessene Wachstumsgeschwindigkeit im Falle einer VGF-InP-Züchtung bei reiner Translation des Temperaturprofils mit konstanter Geschwindigkeit

Mit Hilfe dieses Modelles wurde ebenfalls ein erster Ansatz zu einer "inversen Simulation" des VGF-Verfahrens gemacht. Dabei wird in dem Programm ein Regler implementiert der die Prozeßparameter (Temperaturprofil) durch Rückkopplung der Abweichung von einem vorgegebenen Sollwert (Wachstumsrate, Durchbiegung der Phasengrenze) so anpaßt, daß man schließlich als Ergebnis ein optimiertes Temperatur-Zeit-Profil erhält. Die Abb. 4.6 zeigt ein aus einer derartigen Rechnung resultierendes Profil welches für die Züchtung von InP verwendet wurde.

Außerdem können mit diesem Modell die Schmelzkonvektion und die dadurch beeinflusste Dotierstoffverteilung in Kristall

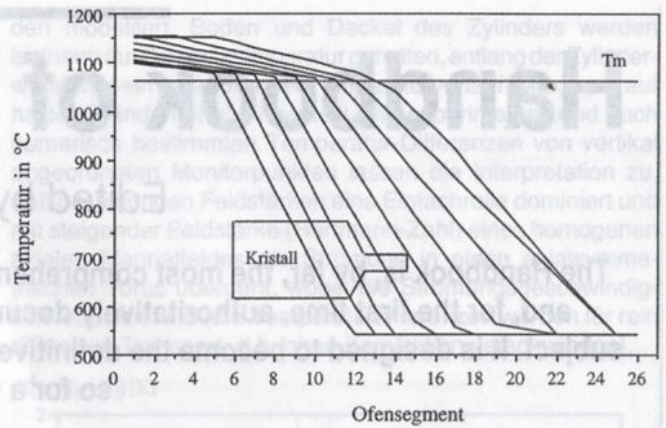


Abb. 4.6: In der Ofenanlage einzustellendes Temperatur-Zeit-Profil als Ergebnis einer Simulationsrechnung mit der Zielvorgabe einer konstanten Wachstumsgeschwindigkeit. Diese wurde erreicht mittels einer durch den Regler angepaßten leichten Überhöhung des gesamten Profils.

und Schmelze berechnet werden, ein Beispiel hierzu zeigt die Abb. 4.7. Diese Rechnungen sind jedoch mit der hier noch verwendeten seriellen Version des Programmes "FASTEST" zu zeitaufwendig für systematische Untersuchungen.

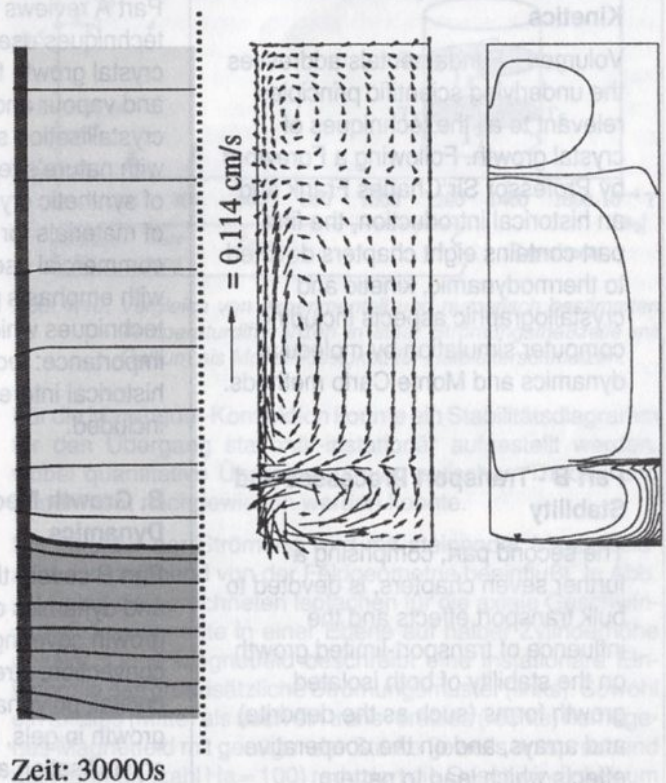


Abb. 4.7: "Momentaufnahme" der berechneten Temperatur-Strömungs- und Konzentrationsfelder während einer Ga:Ge-Züchtung

Etwa Mitte 1994 Zeit wurde unter Verwendung des kommerziellen Finite-Elemente-Programmes "FIDAP" mit der Entwicklung eines globalen Modells der VGF-Ofenanlage begonnen. Diese Arbeiten befinden sich gegenwärtig noch in einer Testphase, die ersten Ergebnisse (s. Abb. 4.8, 4.9) sind aber ermutigend und lassen es möglich erscheinen, z.B. die Auswirkungen konstruktiver Änderungen im Aufbau des Mehrzonenofens oder in der Anordnung von Ampulle und Tiegel im voraus abschätzen zu können.



# Handbook of Crystal Growth

Edited by D.T.J. Hurlé

The Handbook is, by far, the most comprehensive compendium on crystal growth ever published and, for the first time, authoritatively documents in one publication the fundamentals of the subject. It is designed to become the definitive work on the science of crystal growth and to remain so for a very long time.

## Volume 1 Fundamentals

© 1993 1232 pages (in 2 parts)  
Price: Dfl. 680.00 (US\$ 388.50)  
ISBN 0-444-88908-6

### Part A - Thermodynamics and Kinetics

Volume I - Fundamentals addresses the underlying scientific principles relevant to all the techniques of crystal growth. Following a Foreword by Professor Sir Charles Frank and an historical introduction, the first part contains eight chapters devoted to thermodynamic, kinetic and crystallographic aspects including computer simulation by molecular dynamics and Monte Carlo methods.

### Part B - Transport Processes and Stability

The second part, comprising a further seven chapters, is devoted to bulk transport effects and the influence of transport-limited growth on the stability of both isolated growth forms (such as the dendrite) and arrays, and on the cooperative effects which lead to pattern formation. All the presentations are superbly authoritative.

## Subscription Order

*A subscription order for the Handbook of Crystal Growth (3 volumes) entitles the purchaser to a 15% DISCOUNT.*

## Volume 2 Bulk Crystal Growth

© 1994 1352 pages  
Price: Dfl. 695.00 (US\$ 397.00)  
ISBN 0-444-81554-6

### A. Basic Techniques

Part A reviews the principal techniques used for bulk single crystal growth from melt, solution and vapour and for industrial mass crystallisation starting, in chapter 1, with nature's techniques. The growth of synthetic crystals of a wide range of materials for research and commercial use is covered in depth, with emphasis placed on those techniques which are of current importance: techniques of only historical interest have not been included.

### B. Growth Mechanisms and Dynamics

Part B covers the basic mechanisms and dynamics of melt and solution growth covering segregation, melt convection, stress in the cooling crystal, polyphase solidification, growth in gels, spherulitic crystallisation and the numerical modelling of Bridgman and Czochralski growth processes.



ELSEVIER  
SCIENCE

## Volume 3 Thin Films and Epitaxy

In preparation  
© 1994 ISBN 0-444-81556-2

### A. Basic Techniques

Part A reviews the basic techniques of halide, organometallic and molecular beam epitaxy, liquid and solid phase epitaxial techniques, rapid solidification by pulsed laser annealing and laser ablation of oxide thin films. The final chapter is devoted to the growth of diamond films.

### B. Growth and Dynamics

Part B covers the underlying mechanisms and dynamics of epitaxial growth processes including nucleation, structural, kinetic and transport effects. In addition, refinements of some of the growth techniques described in Part A such as atomic layer, migration-enhanced and photo-assisted epitaxial processes are also described.

**For an extensive brochure on the Handbook, please contact:**

**ELSEVIER SCIENCE B.V.**

attn. C. Ryan  
P.O. Box 103, 1000 AC Amsterdam  
The Netherlands  
Fax: (+31) 20 5862580

Customers in the USA and Canada

**ELSEVIER SCIENCE INC.**

attn. J. Weislogel  
P.O. Box 882, Madison Square Station  
New York, NY 10159, USA  
Fax: (212) 633 3680

No postage will be added to prepaid book orders.  
Dutch Guilder price(s) quoted applies worldwide US  
Dollar price(s) quoted may be subject to exchange rate  
fluctuations. Customers in the European Union should  
add the appropriate VAT rate applicable in their country  
to the price(s). In New York State please add  
applicable sales tax. All prices are subject to change  
without prior notice.



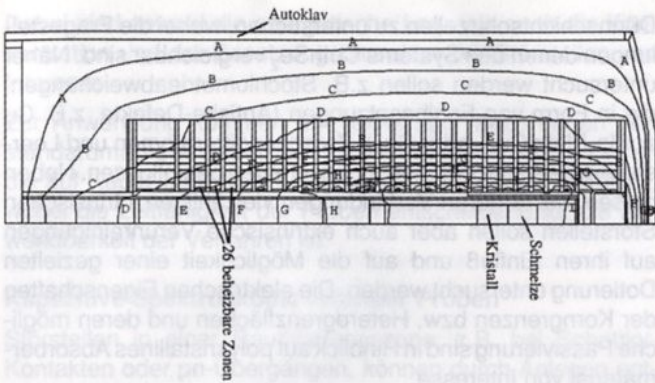


Abb. 4.8: DVGF-Anlage und numerisches Modell mit berechneten Isothermen

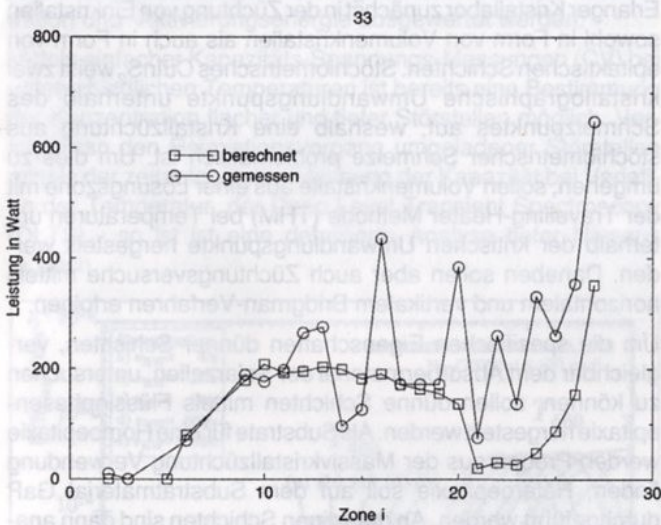


Abb. 4.9: Vergleich der berechneten und gemessenen Leistungsaufnahme der einzelnen Heiz-Zonen

**4.3. Einfluß von Magnetfeldern**

Bei der Schmelzzüchtung ist bedingt durch axiale wie auch radiale Temperaturgradienten und z. T. auch durch erzwungene Rotation das Auftreten von Konvektion praktisch unvermeidbar. Diese ist erwünscht, so lange sie stationär bleibt und zu einer effektiven Durchmischung der Schmelze beiträgt. Unerwünscht ist hingegen eine instationäre Schmelzkonvektion, die durch Temperatur- oder Dotierstoffschwankungen an der Phasengrenze einen ungleichmäßigen Einbau des Dotierstoffes in den Kristall ("doping striations") bewirkt. Aus technologischen Gründen, wie der Verwendung großer Tiegel Durchmesser in der industriellen Produktion, oder der für das stabile Kristallwachstum notwendigen Mindestgröße der Temperaturgradienten läßt sich die instationäre Konvektion oftmals nicht vermeiden.

Da Halbleiterschmelzen elektrisch leitfähig sind, besteht die Möglichkeit, äußere Magnetfelder zur Dämpfung der Konvektion einzusetzen. Die Magnetohydrodynamik flüssiger Metalle beschreibt die physikalischen Vorgänge in Schmelze und Magnetfeld; insbesondere ist die bremsende Wirkung der Lorentz-Kraft (bei statischen Magnetfeldern) auf die Fluidgeschwindigkeit von besonderer Bedeutung, allerdings können sich dabei die Strömungskonfigurationen verändern.

Am Kristalllabor wurden grundlegende experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Auswirkung von Magnetfeldern auf die Auftriebs- und Marangonikonvektion in Abhängigkeit von thermischen Randbedingungen und Magnetfeldern durchgeführt.

Ein Beispiel dafür zeigt Abb. 4.10. Es wird das Zonenschmelzverfahren in zylindrischen Ampullen mit festen Wän-

den modelliert. Boden und Deckel des Zylinders werden isotherm auf Schmelztemperatur gehalten, entlang der Zylinderwand wird ein parabolischer Temperaturverlauf (Maximum auf halber Zylinderhöhe) eingestellt. Die experimentell und auch numerisch bestimmten Temperatur-Differenzen von vertikal angeordneten Monitorpunkten lassen die Interpretation zu, daß bei niedrigen Feldstärken eine Einfachrolle dominiert und mit steigender Feldstärke (Hartmann-Zahl) eines homogenen axialen Magnetfeldes die Strömung in einen axialsymmetrischen Torus übergeht, wobei die Strömungsgeschwindigkeit reduziert wird (die Temperaturdifferenzen würden für rein diffusiven Transport, d.h. ohne Konvektion verschwinden).

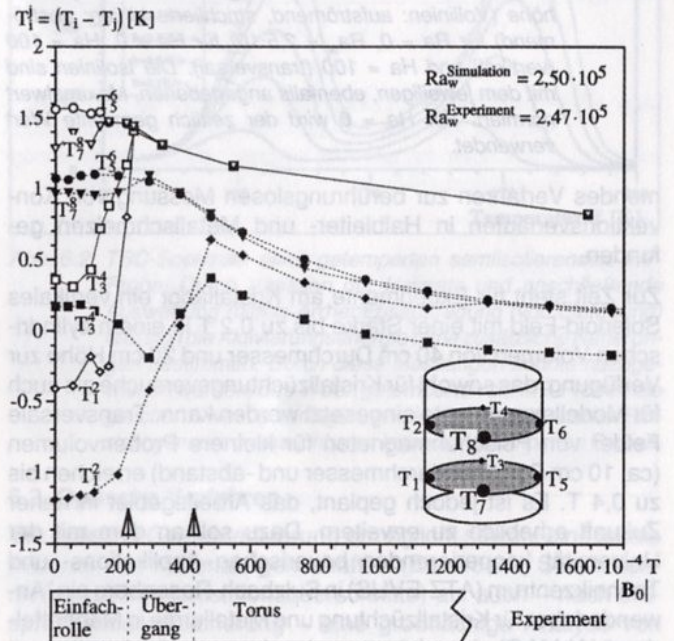


Abb. 4.10: Vergleich von experimentell und numerisch bestimmten Temperaturdifferenzen in einer Strömungsmeßzelle mit Gallium als Modellflüssigkeit für Halbleiterschmelzen.

Für die Marangoni-Konvektion konnte ein Stabilitätsdiagramm für den Übergang stationär-instationär aufgestellt werden, wobei quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment nachgewiesen werden konnte.

Die Struktur der Strömung wird mit steigender Magnetfeldstärke zunehmend von der Feldgeometrie beeinflusst. In Abb. 4.11 sind die berechneten Isotachen für die axiale Geschwindigkeitskomponente in einer Ebene auf halber Zylinderhöhe gezeigt. Ohne Magnetfeld beschreibt eine instationäre Einfachrolle das grundsätzliche Strömungsmuster (links). Sowohl ein axiales (Mitte) als auch ein transversales (rechts) homogenes Magnetfeld mit genügender Stärke (jeweils entsprechend der Hartmannzahl  $Ha = 100$ ) reduziert die Geschwindigkeit um etwa den Faktor 2 und erzwingt in beiden Fällen eine stationäre Strömung. Die Strömungskonfiguration wird jedoch durch die Symmetrie des Feldes geprägt.

Mit Hilfe der magnetohydrodynamischen Theorie konnte gezeigt werden, daß in einem von außen angelegten magnetischen Gleichfeld, das schwach genug ist, um die Strömung kaum zu beeinflussen, durch die Schmelzkonvektion selbst wiederum ein Feld induziert wird, das zwar  $10^6$  mal schwächer, aber dennoch nachweisbar ist. Dieser Nachweis ist dann auch experimentell gelungen. In einer theoretischen Arbeit (näherungsweise Lösung des inversen Potentialproblems) konnte durch einen russischen Gastwissenschaftler (Dr. Berkov) nachgewiesen werden, daß durch Vermessen des induzierten Feldes auf den Verlauf der Konvektion rückgeschlossen werden kann. Damit ist ein neues, ohne Streuteilchen auskom-



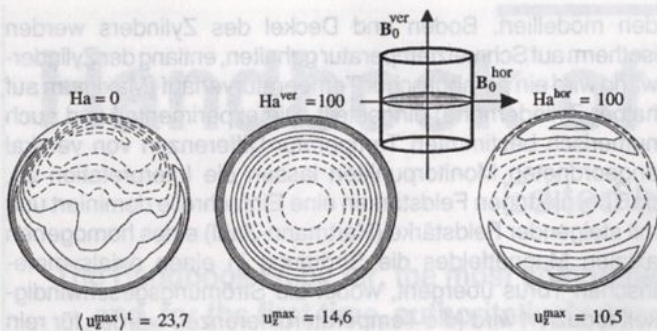


Abb. 4.11: Isotachen der axialen Geschwindigkeit auf halber Zylinderhöhe (Volllinien: aufströmend, strichlierte Linien: abströmend) für  $Ra = 0$ ,  $Ra_w = 2,5 \cdot 10^5$  für  $Ha = 0$ ,  $Ha = 100$  (vertikal) und  $Ha = 100$  (transversal). Die Isolinien sind mit dem jeweiligen, ebenfalls angegebenen, Maximalwert normiert. Für  $Ha = 0$  wird der zeitlich gemittelte Wert verwendet.

mendes Verfahren zur berührungslosen Messung von Konvektionsverläufen in Halbleiter- und Metallschmelzen gefunden.

Zur Zeit steht für Experimente am Kristalllabor ein vertikales Solenoid-Feld mit einer Stärke bis zu 0,2 T in einem zylindrischen Volumen von 40 cm Durchmesser und 20 cm Höhe zur Verfügung, das sowohl für Kristallzüchtungsversuche als auch für Modellexperimente eingesetzt werden kann. Transversale Felder von Polschuhmagneten für kleinere Probenvolumen (ca. 10 cm Polschuhdurchmesser und -abstand) erreichen bis zu 0,4 T. Es ist jedoch geplant, das Arbeitsgebiet in naher Zukunft erheblich zu erweitern. Dazu soll an dem mit der Universität kooperierenden bayerischen Applikations- und Technikzentrum (ATZ-EVUS) in Sulzbach-Rosenberg ein "Anwenderlabor für Kristallzüchtung und Metallurgie in Magnetfeldern" (ALMAG) eingerichtet werden. In enger Kooperation mit dem Kristalllabor sollen sowohl eigene Experimente als auch Versuche anderer deutscher und europäischer Arbeitsgruppen auf diesem Forschungsgebiet durchgeführt werden.

## 5. Neue Arbeitsthemen Kupfer-Indium-Disulfid (CIS)

R. Lerner, D. Wolf

Bei der Suche nach einer kostengünstigeren Möglichkeit zur Herstellung von Solarzellen gegenüber dem heute kommerziell verwendeten kristallinen Silizium sind Materialien mit direktem Bandübergang auf der Basis des Chalkopyrithalbleiters Kupfer-Indium-Diselenid  $CuInSe_2$  (CIS) stärker in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Bei diesen Materialien reichen bereits Schichtdicken im  $\mu m$ -Bereich für eine effektive Umwandlung des Sonnenlichts in elektrische Energie aus. Dünne Schichten bedeuten sowohl einen geringen Materialverbrauch als auch kurze Durchlaufzeiten bei der Prozessierung und sie dürfen auch polykristallin sein.

Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von  $CuInSe_2$  erreichen unter Laborbedingungen bereits Wirkungsgrade von 16 - 17%. Schwierigkeiten bereitet noch die Bildung von Gitterfehlstellen durch Abweichungen von der Stöchiometrie, die die elektrischen Eigenschaften des Materials beeinflussen. Eine weitere Problematik ist die physiologische Bedenklichkeit des Selen, die bei einem Übergang zu dem Materialsystem Kupfer-Indium-Schwefel vermieden werden könnte. Darüber hinaus besitzt dieses Material noch eine höhere Bandlücke.

In einem Mitte 1994 am Kristalllabor begonnenen Kupfer-Indium-Disulfid-Projekt sollen die Eigenschaften des Materialsystems Kupfer-Indium-Schwefel näher untersucht werden, um das Potential des  $CuInS_2$  in Hinsicht auf die Herstellung von

Dünnschichtsolarzellen zu untersuchen, wobei die Fragestellungen denen des Systems  $CuInSe_2$  vergleichbar sind. Näher untersucht werden sollen z.B. Stöchiometrieabweichungen, die in Form von Fehlbesetzungen (Antisite-Defekte, z.B. Cu auf In-Platz  $Cu_{In}$  oder  $Cu_S$ ), Zwischengitteratomen und Leerstellen die elektronischen Eigenschaften beeinflussen. Neben diesen, bei ternären Verbindungen vielzähligen intrinsischen Störstellen sollen aber auch extrinsische Verunreinigungen auf ihren Einfluß und auf die Möglichkeit einer gezielten Dotierung untersucht werden. Die elektrischen Eigenschaften der Korngrenzen bzw. Heterogrenzflächen und deren mögliche Passivierung sind in Hinblick auf polykristallines Absorbermaterial von Interesse.

Da quantitative Untersuchungen zu dieser Thematik jedoch Einkristalle erfordern, liegt der Schwerpunkt der Arbeiten am Erlanger Kristalllabor zunächst in der Züchtung von Einkristallen sowohl in Form von Volumenkristallen als auch in Form von epitaktischen Schichten. Stöchiometrisches  $CuInS_2$  weist zwei kristallographische Umwandlungspunkte unterhalb des Schmelzpunktes auf, weshalb eine Kristallzüchtung aus stöchiometrischer Schmelze problematisch ist. Um dies zu umgehen, sollen Volumenkristalle aus einer Lösungszone mit der Travelling-Heater Methode (THM) bei Temperaturen unterhalb der kritischen Umwandlungspunkte hergestellt werden. Daneben sollen aber auch Züchtungsversuche mittels horizontalem und vertikalem Bridgman-Verfahren erfolgen.

Um die spezifischen Eigenschaften dünner Schichten, vergleichbar dem Absorbermaterial der Solarzellen, untersuchen zu können, sollen dünne Schichten mittels Flüssigphasenepitaxie hergestellt werden. Als Substrate für eine Homoepitaxie werden Proben aus der Massivkristallzüchtung Verwendung finden, Heteroepitaxie soll auf dem Substratmaterial GaP durchgeführt werden. An derartigen Schichten sind dann analog zu den Massivkristallen die Materialaspekte zu untersuchen; ferner kann anhand dieser dünnen Epitaxieschichten aber auch der Einfluß der Heterogrenzflächen näher untersucht werden.

Das Projekt ist Teil eines großen bayerischen Verbund-Vorhabens FORSOL, an dem neben der Firma Siemens-SOLAR eine Vielzahl bayerischer Hochschulinstitute beteiligt ist.

Die Charakterisierung der für Dünnschichtsolarzellen wichtigen Materialeigenschaften wird sowohl im eigenen Institut als auch bei den Verbundpartnern erfolgen.

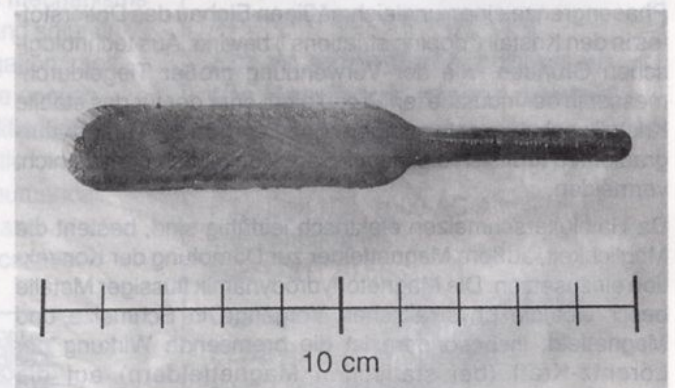


Abb. 5.1: Erster gelungener Züchtungsversuch von  $CuInS_2$  nach dem HGF-Verfahren

## 6. Charakterisierung

G. Hirt, A. Seidl

### 6.1. Elektrische Verfahren

Die elektrische Charakterisierung ermöglicht eine Analyse der für die Transporteigenschaften relevanten Störstellenbilanz.



Dabei sind sowohl die energetische Lage als auch die Konzentration und der Besetzungscharakter der Störstellen von Interesse.

Zur Anwendung kommen am Kristallabor dazu neben den standardmäßig eingesetzten Hall-Messungen auch Verfahren die auf Kapazitäts- oder Leitfähigkeits-Messungen beruhen, wobei die Leitfähigkeit der Proben entscheidend für die Anwendbarkeit der Verfahren ist.

**Kapazitive Spektroskopie leitender Proben**

Störstellen in einer Raumladungszone, z.B. bei Schottky-Kontakten oder pn-Übergängen, können durch Anlegen entsprechender Sperrspannungen umgeladen werden. Diese intendierte Umladung kann durch Messung der Sperrschichtkapazität gemessen und in Bezug auf die Störstellen-Konzentration und -Aktivierungsenergie ausgewertet werden.

Mittels einfacher Kapazitäts-Spannungs-Messungen (CV) bei unterschiedlichen Temperaturen ist bereits eine Bestimmung der Konzentration flacher und tiefer Störstellen möglich. Verfolgt man den Relaxationsvorgang umgeladener Störstellen mittels der zeitaufgelösten Messung der Kapazität bei Variation der Temperatur, der Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) - so ist eine detaillierte Analyse tiefer Niveaus möglich.

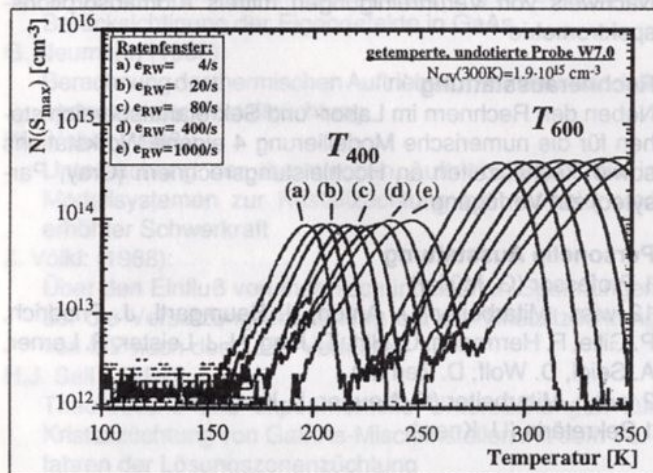


Abb. 6.1: DLTS-Spektrum einer getemperten InP-Probe. Deutlich erkennbar ist das Auftreten zweier charakteristischer Niveaus mit Aktivierungsenergien von 400 und 600 meV, die neben den flachen Störstellen die Störstellenbilanz von getempertem InP bestimmen und die für die Konversion in den semiisolierenden Zustand verantwortlich sind.

Eingesetzt wurden diese Verfahren im Kristallabor insbesondere zur Aufklärung der Störstellenbilanz getempert InP-Proben. Schottky-Kontakte mit Barrierenhöhen bis zu 1 eV auf n-leitenden InP konnten mit einem speziellen Aufdampfverfahren hergestellt werden.

Auch zur Untersuchung von GaAs-Proben aus Weltraumexperimenten wurden DLTS-Messungen eingesetzt.

**Leitfähigkeits-Spektroskopie semiisolierender Proben**

Kapazitive Messungen sind an semiisolierendem Material sowohl aus physikalischen Gründen (Umladbarkeit der Niveaus) als auch aus meßtechnischen Gründen (Detektierbarkeit der Sperrschichtkapazität) nicht anwendbar. Stattdessen ist es aber möglich, durch optische Anregung die Störstellen umzuladen und den Relaxationsprozeß als induzierte Leitfähigkeit zu messen. Dies wird zum einen mittels des gleichgewichtsnahen Verfahrens Thermally Stimulated Current (TSC) als auch mittels der Messung optisch induzierter Stromtransienten, Photo-Induced Current Spektroskopie

(PICTS) zur Untersuchung der energetischen Lage von Störstellen eingesetzt.

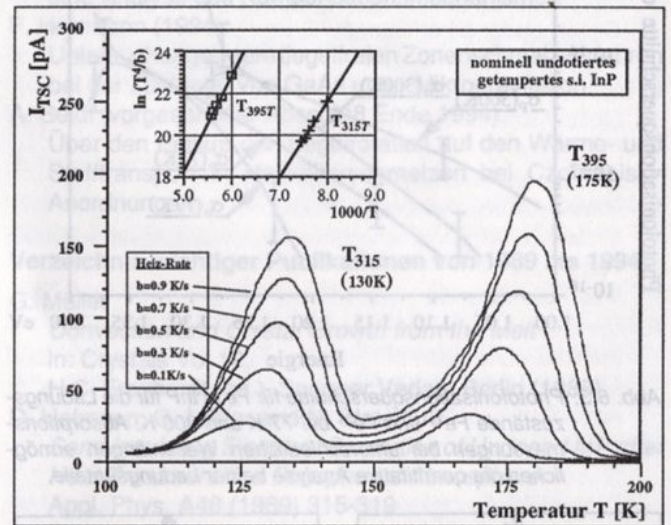


Abb. 6.2: TSC-Spektrum einer getemperten semiisolierenden InP-Probe. Durch Variation der Heizrate und anschließende Auswertung mittels Arrheniusauftragung (vgl. Einfügung) läßt sich die Aktivierungsenergie ohne zusätzliche Näherungen bestimmen. Durch diese Messungen konnte nachgewiesen werden, daß in den getemperten s.i. InP-Proben die gleichen Niveaus vorliegen, wie in den in quantitativer Hinsicht genauer untersuchbaren leitenden getemperten Proben.

**6.2. Optische Verfahren**

Die optische Charakterisierung ermöglicht sowohl eine lokale Analyse von Materialeigenschaften (Bandlücke, Störstellenniveaus, Photoionisationsquerschnitte) als auch – nach entsprechender Kalibrierung – eine großflächige Analyse von Kristallscheiben hinsichtlich der Verteilung von Dotierstoffen, von freien Ladungsträgern oder auch hinsichtlich Inhomogenitäten von deren Lebensdauer.

Die wesentlichen am Kristallabor eingesetzten Verfahren sind die Photolumineszenz sowie die optische Absorption im nahen Infrarot. Möglich sind zum einen die Messung von Lumineszenz- bzw. Absorptionsspektren bei unterschiedlichen Temperaturen, außerdem Rastermessungen kompletter Scheiben bei bestimmten Wellenlängen.

Eine besonders wichtige Anwendung der optischen Absorption ist die zerstörungsfreie, quantitative und ortsaufgelöste Analyse der Fe-Verteilung in semiisolierendem InP:Fe, und zwar getrennt für die Ladungszustände Fe<sup>2+</sup> und Fe<sup>3+</sup>. Abb. 6.3 zeigt die am Kristallabor ermittelten jeweiligen Photoionisationsquerschnitte  $\sigma_n$  und  $\sigma_p$ , die zur quantitativen Auswertung hinsichtlich der Störstellenkonzentration benötigt werden. Als Anwendung wird ein Beispiel für eine typische Fe<sup>2+</sup>- bzw. Fe<sup>3+</sup>-Verteilung in einem Längsschnitt eines hoch Fedotierten InP-Kristalls in Abb. 6.4 gezeigt.

**7. Ausblick**

Die Verfügbarkeit von Einkristallen wird auch in Zukunft für die Grundlagenforschung, für die angewandte Forschung und auch für die Entwicklung und Produktion von vielen Gütern der Hochtechnologie eine Schlüsselrolle spielen. Dies gilt nicht mehr nur für die bisherigen klassischen Anwendungsfelder von Einkristallen, die Elektronik und Photonik, sondern künftig auch für die Bereiche Metallurgie, Pharmazie bis hin zur Biotechnologie. Kristallzüchtung als die Wissenschaft und Technik zur Herstellung von Einkristallen, in massiver Form und zunehmend auch in Form dünner Schichten (Epitaxie) ist somit für viele Bereiche eine Schlüsseltechnologie, deren Beherrschung strategische Vorteile bedeuten kann.



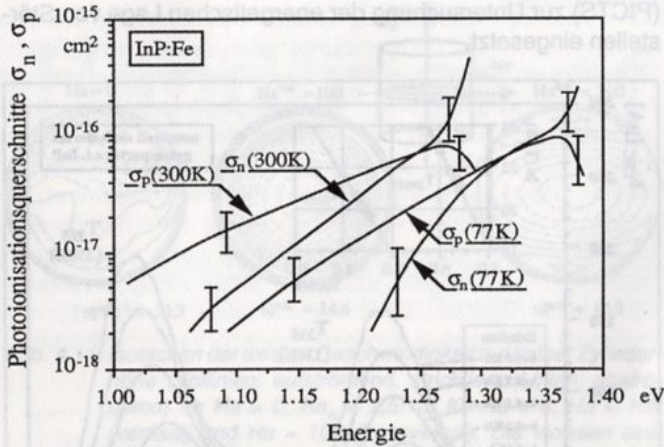
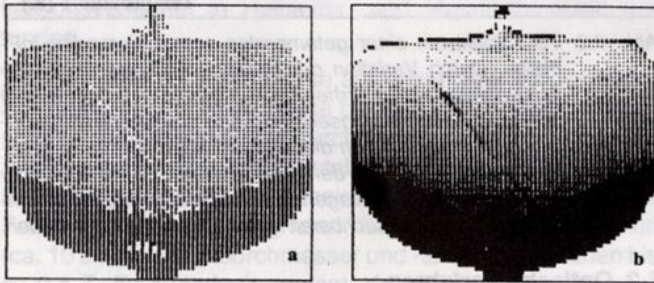


Abb. 6.3: Photoionisationsquerschnitte für Fe in InP für die Ladungszustände  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  bei 77 K und 300 K. Absorptionsmessungen bei unterschiedlichen Wellenlängen ermöglichen die quantitative Analyse beider Ladungsanteile.



$[Fe^{2+}]$ :  $1.5 - 2.5 \cdot 10^{16} cm^{-3}$

$[Fe^{3+}]$ :  $1.5 \cdot 10^{16} - 1.5 \cdot 10^{17} cm^{-3}$

Abb. 6.4: Verteilung von  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  in einem Längsschnitt eines hoch Fe-dotierten InP-Kristalls. Die relativ homogene Verteilung von  $Fe^{2+}$  entspricht der Verteilung der kompensierten flachen Donatoren, während  $Fe^{3+}$  die Segregation von überschüssigem Fe zeigt. Der dunkle Bereich am Kristallende zeigt den Beginn von Ausscheidungen an.

Forschung im Bereich der Kristallzüchtung eignet sich wie bisher auch weiterhin wegen der engen Verbindung und der Wechselwirkung von Werkstoffwissenschaften, Physik, Chemie und etlichen Ingenieurwissenschaften hervorragend zur Ausbildung von jungen Wissenschaftlern, weil hier bereits interdisziplinäres Arbeiten und Industrienähe die Fragestellungen prägt.

Eine steigende Bedeutung kommt künftig der numerischen Modellierung von Kristallzüchtungsprozessen und -anlagen zu. Hierfür werden vermehrt Methoden des Hochleistungsrechnens einzusetzen sein, wobei die Kristallzüchtung von den enormen Fortschritten in den Bereichen der angewandten Mathematik, der Informatik und der numerischen Strömungsmechanik profitiert. Auch in dieser Hinsicht erweist sich die Einbettung des Kristalllabors an der Technischen Fakultät der Universität als vorteilhaft.

Zukünftige Arbeitsgebiete des Kristalllabors werden sich zwar an den oben dargestellten Themenschwerpunkten orientieren - es werden aber kontinuierlich auch neue Felder aufgegriffen, wenn dafür technisches Interesse entsteht und sich ein Bedarf an solchen Forschungs- und Entwicklungsaufgaben ergibt, die mit den Randbedingungen eines universitären Kristalllabors vereinbar sind.

## 8. Anhang

### Ausstattung

#### Technologische Geräte und Anlagen

Kristallzüchtungsanlagen:

2 Hochdruck Czochralski Anlagen (LEC-InP)

- 1 Hochdruck-Multizonen Ofenanlage (VGF-InP und GaAs)
- 1 Multizonen Ofenanlage (VGF-Germanium)
- 1 Mehrzonen-Ofen (HB-Züchtung)
- 1 Ofen zur Temperung von InP-Proben unter kontrolliertem Phosphor-Dampfdruck
- 2 Aufdampfanlagen
- Anlagen zur Vorbereitung der Kristallzüchtung und Präparation von Scheiben:
  - (1 Rundschleifmaschine, 3 Innenloch-Diamantsägen, Schleif- und Poliermaschinen)

### Meßtechnische Einrichtungen

Meßplätze zur elektrischen Charakterisierung:

Hall-Meßplatz (temperaturabhängig 77K-650K); 4-Spitzen-Meßplatz zur orts aufgelösten Bestimmung des Widerstands; Meßplatz zur Untersuchung der Störstellenbilanz mittels kapazitiver Verfahren (CV, DLTS) und Leitfähigkeitsspektroskopie (PICTS, TSC).

Meßplätze zur optischen Charakterisierung:

Photolumineszenz bei 77K und 300K, IR-Absorption, beides orts aufgelöst

Metallographische Charakterisierungsmöglichkeiten: Röntgenanlage zur Bestimmung der Kristallorientierung durch Laue-Messungen; Untersuchung der Homogenität (Dotierstoffstreifen) und Kristalldefekte (EPD) mittels selektiver Ätzverfahren, Nachweis von Verunreinigungen mittels Atomabsorptionsspektrometrie

### Recherausstattung

Neben den Rechnern im Labor- und Sekretariatsbereich stehen für die numerische Modellierung 4 eigene Workstations sowie Rechenzeiten an Hochleistungsrechnern (Cray, Parsytec) zur Verfügung.

### Personelle Ausstattung

- 1 Professor (G. Müller)
- 12 wiss. Mitarbeiter (J. Amon, J. Baumgartl, J. Friedrich, P. Gille, F. Herrmann, G. Hirt, T. Jung, H. J. Leister, R. Lerner, A. Seidl, D. Wolf; D. Zemke)
- 2 techn. Mitarbeiter (G. Neuner, L. Kowalski)
- 1 Sekretärin (U. Knerr)

### Drittmittelprojekte

In der Arbeitsgruppe Kristalllabor des Instituts für Werkstoffwissenschaften werden zur Zeit folgende Verbund- und Drittmittelprojekte bearbeitet:

1. "Untersuchungen zu intrinsischen Kompensationsmechanismen und Herstellungsbedingungen von defektarmen semiisolierenden InP-Substraten" im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms "Optische Signalverarbeitung" (Abschluß Mitte 1995)
2. "Optimierung der thermischen Bedingungen bei der LEC-Züchtung", Teilprojekt im Rahmen eines BMVg-Projektes mit Freiburger Elektronikwerkstoffe, Freiberg
3. "Verbesserte Homogenität von Halbleiter-Einkristallen bei der Schmelzzüchtung unter erhöhter Gravitation," Projekt der DARA (Deutsche Agentur für Raumfahrtangelegenheiten)
4. "Numerische Simulationsrechnungen zur Unterstützung von Entwurf und Bau einer Mehrzonen-Ofenanlage für Weltraumeinsätze", Projekt der DARA (Abschluß 1995)
5. "Untersuchungen zur Herstellung von GaAs-Kristallen mit dem tiegelfreien Zonenschmelzverfahren unter Mikrogravitationsbedingungen", Projekt der DARA
6. "Untersuchungen zum Segregationsverhalten bei der Züchtung von Halbleitermischkristallen aus der Schmelze nach der Submerged Heater Method (SHM) am Beispiel des Modellsystems (In,Ga)Sb", DFG (Abschluß Ende 1994)



7. "Numerische Simulation des Kristallwachstums aus Schmelzen" im Rahmen des Forschungsverbundes Technisch-Wissenschaftliches Hochleistungs-Rechnen (FORTWIHR)
8. "Grundlegende Untersuchungen zur Züchtung versetzungsarmer GaAs-Substratscheiben mit dem vertikalen Gradient-Freeze-Verfahren" im Rahmen des BMFT-Schwerpunktprogramms "Lasereforschung und Lasertechnik" (Beginn 1994)
9. "Werkstoffwissenschaftliche Beiträge zur F+E von polykristallinen Dünnschicht-Solarzellen auf der Basis von ternären Verbindungshalbleitern mit Chalkopyritstruktur" im Rahmen des bayerischen Forschungsverbunds Solarenergie FORSOL-CIS (Beginn Mitte 1994)

#### Dissertationen am Kristalllabor:

- E. Tomzig (1979):  
HgJ<sub>2</sub> - Einkristalle als Material für Gamma- und Röntgendetektoren
- P. Kyr (1985):  
Über den Einfluß des konvektiven Wärme- und Stofftransports auf die gerichtete Erstarrung des InSb-NiSb-Eutektikums
- R.A. Stein (1986):  
Über die Lösungszonenzüchtung von GaAs- und InP-Einkristallen und deren Charakterisierung mit besonderer Berücksichtigung der Eigendefekte in GaAs
- G. Neumann (1986):  
Berechnung der thermischen Auftriebskonvektion in Modellsystemen zur Kristallzüchtung
- W. Weber (1988):  
Untersuchung der thermischen Auftriebskonvektion in Modellsystemen zur Kristallzüchtung bei normaler und erhöhter Schwerkraft
- J. Völkl: (1988):  
Über den Einfluß von thermisch induzierten Spannungen auf die Versetzungsentstehung bei der Kristallzüchtung von InP nach dem LEC-Verfahren
- H.J. Sell (1989):  
Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Kristallzüchtung von GalnAs-Mischkristallen mit dem Verfahren der Lösungszonenzüchtung
- G. Traeger (1990) (initiiert von Prof. Zschauer):  
Verteilung von Dotierstoffen in Halbleiterheterostrukturen am Beispiel von Zink-dotierten In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>A<sub>1-y</sub>P<sub>1-y</sub>-Schichten auf InP
- H. Matz (1990), (initiiert von Prof. Zschauer):  
Experimentelle Untersuchung der Mischungslücke im Materialsystem In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>P<sub>1-y</sub>A<sub>sy</sub>
- R. Rupp (1991):  
Über die Herstellung von GaAs mit dem tiegelfreien Zonenschmelzverfahren unter besonderer Berücksichtigung der thermokapillaren Konvektion
- J. Baumgartl (1992):  
Numerische und experimentelle Untersuchungen zur Wirkung magnetischer Felder in Kristallzüchtungsanordnungen
- D. Hofmann (1992):  
Untersuchungen zum vertikalen Bridgman-Prozeß als Herstellungsverfahren für semiisolierende InP-Kristalle
- F. Mosel: (1993):  
Kristallzüchtung von semiisolierenden Fe-dotierten InP-Kristallen mit dem Czochralski-Verfahren (LEC)
- T. Jung (1993):  
Numerische Prozeßsimulation der Kristallzüchtung nach dem vertikalen Bridgman-Verfahren
- N. Schäfer (1994):  
Zum Einfluß der Stöchiometrie bei der Kristallzüchtung von InP

- G. Hirt (1994):  
Herstellung von semiisolierendem InP durch Tempern - eine Analyse des Kompensationsmechanismus
- F. Herrmann (1994):  
Untersuchungen zum tiegelfreien Zonenschmelzverfahren bei der Züchtung von GaAs unter Mikrogravitation
- A. Seidl (vorgesehener Abschluß Ende 1994):  
Über den Einfluß der Tiegelrotation auf den Wärme- und Stofftransport in Halbleiterschmelzen bei Czochralski-Anordnungen

#### Verzeichnis wichtiger Publikationen von 1989 bis 1994:

- G. Müller  
*Convection and Crystal Growth from the Melt*  
in: Crystals Vol 12,  
H.C. Freyhardt (ed.), Springer Verlag, Berlin (1988)
- D. Hofmann, G. Müller and N. Streckfuß  
*Semi-Insulating Electrical Properties of Undoped InP after Heat Treatment in a Phosphorus Atmosphere*  
Appl. Phys. **A48** (1989) 315-319
- J. Völkl and G. Müller  
*A New Model for the Calculation of Dislocation Formation in Semiconductor Melt Growth by Taking into Account the Dynamics of Plastic Deformation*  
J. Cryst. Growth **97** (1989) 136-145
- R. Rupp, G. Müller and G. Neumann  
*Three-Dimensional Time Dependent Modelling of the Marangoni Convection on Zone Melting Configurations for GaAs*  
J. Cryst. Growth **97** (1989) 34-41
- H.J. Sell and G. Müller  
*Numerical Modelling of the Growth and Composition of Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>As Bulk Mixed Crystals by the Travelling Heater Method*  
J. Cryst. Growth **97** (1989) 194-200
- G. Müller, D. Hofmann, P. Kipfer and F. Mosel  
*The Preparation of Fe-doped and Nominally Undoped Semi-Insulating InP*  
Proc. of 2nd Int. Conf. on InP and Rel. Mat. 1990, Denver, Colorado (USA), 21-24
- W. Weber, G. Neumann and G. Müller  
*Stabilizing Influence of the Coriolis Force During Melt Growth on a Centrifuge*  
J. Cryst. Growth **100** (1990) 145-158
- G. Müller  
*A Comparative Study of Crystal Growth Phenomena Under Reduced and Enhanced Gravity*  
J. Cryst. Growth **99** (1990) 1242-1257
- J. Baumgartl, M. Gewalt, R. Rupp, J. Stierlen and G. Müller  
*The Use of Magnetic Fields and Microgravity in Melt Growth of Semiconductors: A Comparative Study*  
Proc. of VIIIth European Symposium on Materials and Fluid Sciences under Microgravity 1990, ESA SP-295 (1990) 47-58
- R. Rupp and G. Müller  
*Experimental Study of the Surface Tension of Molten GaAs and its Temperature Dependence under Controlled As-Vapor Pressure*  
J. Cryst. Growth **113** (1991) 131-139
- P. Kipfer, J. Lindolf, D. Hofmann and G. Müller  
*Study of the Influence of the Phosphorus Pressure on the Preparation of Nominally Undoped Semi-Insulating InP Wafers*  
J. Appl. Phys. **69** (1991) 3860-3864
- G. Müller  
*InP - the Basic Material of Integrated Optoelectronics for Fiber Communication Systems*  
Physica Scripta **T35** (1991) 201-209



- G. Hirt, D. Hofmann, F. Mosel, N. Schäfer and G. Müller  
*Compensation Mechanisms in Nominally Undoped Semi-Insulating InP and Comparison with Undoped InP Grown under Stoichiometry Control*  
J. Electron. Materials **20** (1991) 1065-1068
- F. Mosel, A. Seidl, D. Hofmann and G. Müller  
*Optical and Electrical Characterization of n- and p-Type Fe-Doped InP*  
J. Electron. Materials **20** (1991) 1091-1094
- N. Schäfer, J. Stierlen and G. Müller  
*Growth of InP Crystals by the Horizontal Gradient Freeze Technique*  
Mat. Res. Eng. **B9** (1991) 19-22
- F. Mosel, A. Seidl, D. Hofmann and G. Müller  
*Infrared Absorption of n- and p-Type Fe-Doped InP and Mapping of the Fe Distribution*  
Appl. Surf. Sci. **50** (1991) 364-368
- G. Müller, G. Hirt and D. Hofmann  
*Current Issues in Bulk Growth of s.i III-V-Materials*  
Proc. of 7th Conference on Semi-Insulating III-V Materials 1992, Ixtapa (Mexico)  
C.J. Miner, W. Ford, E.R. Weber (eds.), IOP Publ. Ltd., Bristol (UK) (1993) 73-83
- D. Hofmann, T. Jung and G. Müller  
*Growth of 2 inch Ge: Ga Crystals by the Dynamical Vertical Gradient Freeze Process and its Numerical Modelling Including Transient Segregation*  
J. Cryst. Growth **128** (1992) 213-218
- A.G. Ostrogorsky, H.J. Sell, S. Scharl and G. Müller  
*Convection and Segregation During Growth of Ge and InSb Crystals by the Submerged Heater Method*  
J. Cryst. Growth **128** (1992) 201-206
- F.M. Herrmann, J. Baumgartl, T. Feulner and G. Müller  
*The Use of Magnetic Fields for Damping Unsteady Marangoni Convection in GaAs Floating Zones Under  $\mu$ G*  
Proc. of VIIIth European Symposium on Materials and Fluid Science in Microgravity, ESA SP-333 (1992) 57-60
- G. Müller  
*Convective Instabilities in Melt Growth Configurations*  
J. Cryst. Growth **128** (1992) 26-36
- G. Müller, G. Neumann and W. Weber  
*The Growth of Homogeneous Semiconductor Crystals in a Centrifuge by the Stabilizing Influence of the Coriolis Force*  
J. Cryst. Growth **119** (1992) 8-23
- A.G. Ostrogorsky, G. Müller  
*A Model of Effective Segregation Coefficient, Accounting for Convection in the Solute Layer at the Growth Interface*  
J. Cryst. Growth **121** (1992) 587-598
- J. Baumgartl and G. Müller  
*Calculation of the Effects of Magnetic Field Damping on Fluid Flow-Comparison of Magnetohydrodynamic Models of Different Complexity*  
Microgravity Q **2** (1992) 197-201
- G. Wittmann, F. Mosel, G. Müller, A. Seidl and A. Winnacker  
*Investigation of the Distribution of Fe in Semi-Insulating LEC-Grown InP by Photoluminescence and Absorption Imaging*  
Mat. Sci. Eng. **B20** (1993) 91-93
- J. Baumgartl, A. Hubert and G. Müller  
*The Use of Magnetohydrodynamic Effects to Investigate Fluid Flow in Electrically Conducting Melts*  
Physics of Fluids **A 5** (1993) 3280-3289
- G. Hirt, S. Bornhorst, J. Friedrich, N. Schäfer and G. Müller  
*Electronic Properties of InP Grown and Annealed Under Controlled Phosphorus Atmosphere*  
Proc. of 5th Int. Conf. on InP and Related Materials 1993, Paris (France) 313-316
- A. Seidl, F. Mosel, J. Friedrich, U. Kretzer and G. Müller  
*Optical Cross Sections and Distribution of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> in Semi-Insulating LEC-Grown InP:Fe*  
Mat. Sci. Eng. **B21** (1993) 321-324
- J. Baumgartl, A. Bune, K. Koai, G. Müller and A. Seidl  
*Global Simulation of Heat Transport, Including Melt Convection in a Czochralski Crystal Growth Process - Combined Finite Element/Finite Volume Approach*  
Mat. Sci. Eng. **A173** (1993) 913
- D. Hofmann, T. Jung, N. Schäfer, D. Zemke and G. Müller  
*Model-Based Directional Solidification of Semiconductor Materials by the VGF-Technique Using Multi-Zone Cold Wall Furnace Technology*  
Mat. Sci. Eng. **A173** (1993) 67-71
- G. Hirt, D. Wolf and G. Müller  
*Quantitative Study of the Contribution of Deep and Shallow Levels to the Compensation Mechanisms in Annealed InP*  
J. Appl. Phys. **74** (1993) 5538-5545
- K. Kainosho, O. Oda, G. Hirt and G. Müller  
*Semi-Insulating Behavior of Undoped InP*  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **325** (1994) 101-112
- A. Seidl, G. McCord, G. Müller and H.-J. Leister  
*Experimental Observation and Numerical Simulation of Wave Patterns in a Czochralski Silicon Melt*  
J. Cryst. Growth **137** (1994) 326-334
- A.G. Ostrogorsky and G. Müller  
*Normal and Zone Solidification Using the Submerged Heater Method*  
J. Cryst. Growth **137** (1994) 66-71
- K. Koai, A. Seidl, H.J. Leister, G. Müller and A. Köhler  
*Modelling of Thermal Fluid Flow in the Liquid Encapsulated Czochralski Process and Comparison with Experiments*  
J. Cryst. Growth **137** (1994) 41-47
- A. Seidl, R. Marten and G. Müller  
*Development of an Electrochemical Oxygen Sensor for Czochralski Silicon Melts*  
J. Electrochem. Soc. **141** (1994) 2564-2566
- G. Hirt, D. Wolf and G. Müller  
*Diffusion Mechanisms Controlling the Preparation of Semi-Insulating InP*  
Proc. of 8th Conf. on Semi-Insulating III-V Materials 1994, Warsaw (Poland), in print
- D. Wolf, G. Hirt, F. Mosel, G. Müller and J. Völkl  
*Preparation of 2"-InP Wafers with Low Fe-Content by Wafer-Annealing*  
2nd EXMATEC-Workshop 1994, Parma, Italy in Mat. Sci. Eng. (1994) in print

#### Adresse

#### Prof. Dr. Georg Müller

Kristalllabor  
Institut für Werkstoffwissenschaften, LS6  
**Universität Erlangen-Nürnberg**  
Martensstraße 7, 91058 Erlangen, Germany  
Tel.: (09131) 85-76 36 oder -76 33 (Sekr.)  
Fax: (09131) 85-84 95  
e-mail: crystal@fauww63.www.uni-erlangen.de



## 5. Tagungsberichte

CLEO/Europe '94, Amsterdam 29. 8. – 2. 9. 1994

Aus der Sicht des Kristallzüchters gab es einige interessante Schwerpunktthemen. Die Vorträge über 'up conversion' von Seltenen Erdionen in verschiedenen Wirtskristallen zeigten, daß auf diesem Wege viele Wellenlängen, insb. im sichtbaren Spektralbereich, mit relativ effizienten Lasern, erschlossen werden können, die bei herkömmlichen Lasern nur sehr aufwendig und relativ ineffizient realisiert werden können. Insb. für den Bereich der Dioden gepumpten Laser und Laserkristalle mit 'up conversion'-Effekt nahmen die fluoridischen Kristalle eine hervorragende Stellung ein.

Der zweite Hauptthemenbereich befaßte sich mit Dioden gepumpten Festkörper-Lasern. Hervorzuheben sind hier Materialien wie Nd: Lanthan-Scandium-Borat, und Nd: Gadolinium-Vanadat, die auf Grund ihrer Eigenschaften besonders für den Bau von kommerziellen Dioden gepumpten Lasern effizient erscheinen.

Ein besonderes Highlight stellte der Vortrag von Herrn Gießen, Universität Stuttgart, dar, der einen Dioden gepumpten Laser aus Yb:YAG vorstellte, mit dem bereits Leistungen von bis zu 12 Watt bei einer optischen Pumpleistung von 20 – 24 Watt erzielt werden konnten. Das vorgestellte Konzept einer Weiterentwicklung dieses Lasertyps geht davon aus, daß man in absehbarer Zeit mit diesem Laser den Kilowatt-Bereich erreichen will.

Die Vielzahl der Vorträge über 'optical parametric oscillators', die hauptsächlich mit BBO, KTP und KNbO<sub>3</sub> verwirklicht werden und die Perspektiven über diesen technischen Weg, einen breiten Spektralbereich relativ effizient zu erschließen, läßt vermuten, daß diese nlo Kristalle in naher Zukunft eine enorme Bedeutung erhalten werden.

Als Kristallzüchter vermißte ich Angaben über die Charakterisierung hinsichtlich der Qualität der verwendeten Kristalle, da die vorgestellten Daten wie 'threshold' und 'slope efficiency' eigentlich nur miteinander verglichen werden können, wenn gleichwertige Kristallqualitäten verwendet werden. In Gesprächen, die außerhalb der Vorträge mit verschiedenen Beteiligten stattfanden, wurde bestätigt, daß Kristalle aus verschiedenen Quellen ganz unterschiedliche Leistungscharakteristika zeigen, so daß es durchaus vorkommen kann, daß ein von seinen Materialkonstanten gutes Kristallmaterial auf Grund von Publikationen, die auf qualitativ schlechterem Kristallmaterial basieren, aus den Augen verloren wird und demgegenüber andere Materialien, die zufällig in besserer Qualität vorlagen, der Vorzug für weitere technische Entwicklungen gegeben wird. Hier bedarf es nach meiner Meinung einer Norm, die bestimmt, nach welchem Kriterium die Qualität eines Laserkristalls beurteilt werden kann, so daß Vergleiche zwischen Kristallmaterialien wirklich aussagekräftig sind.

Leider fielen etliche Vorträge (mit interessanten Aspekten), die von russischen Teilnehmern angemeldet wurden, wegen Nichterscheinen der Vortragenden aus. Auch die meisten Posterboards der angekündigten Arbeiten aus Rußland blieben leer.

L. Ackermann, Idar-Oberstein

## 6. Übersichtsartikel

X-RAY DIFFRACTION TOPOGRAPHY AT THE ESRF

J. Härtwig, J. Baruchel, F. Zontone, R. Barrett  
European Synchrotron Radiation Facility, BP 220,  
F-38043 Grenoble, France

### 1. Introduction

High resolution X-ray diffraction topography [1-4] was developed during the late fifties and sixties partly in connection with the need to characterize the real (defect) structure of single crystals produced for the electronics industry. The possibilities of the technique were extended to other kinds of single crystal materials, and greatly enhanced when synchrotron radiation was available. Experimentally, diffraction topography mainly consists in recording one or several Bragg spots on a two dimensional sensitive detector, which in many cases is just an X-ray film.

Most of the synchrotron radiation facilities providing X-rays with energies greater than 10 keV have a station where diffraction topography is performed. The advantages of synchrotron radiation for X-ray topography are well known: high intensity, continuous spectrum, tunability, polarisability and time structure [5]. This allowed, in the past fifteen years, to perform interesting investigations on crystal growth, defects movements and plastic deformation, domains and phase boundaries, epilayers, induced distortions, ... [2,3,5]. However the present synchrotron radiation diffraction topography setups are still limited by their flux, the non availability of high energy photons, the obtainable resolution and the reduced size of the admissible sample environment devices. When working at a third generation machine like the European Synchrotron Radiation Source (ESRF), these source related advantages lead to completely new possibilities, which may have an important impact on the characterization of growing and grown crystals. Thus, we would like to present them directly to the crystal growth community, because their members are thought to be one of the main profiteers of these new developments and will be welcome as users of the ESRF beamlines in Grenoble.

We will first describe some characteristics of the ESRF, report about the present state of the ID19 beamline, devoted to topography and high resolution diffraction, and illustrate some of the new possibilities with experiments performed on the ID11 'Materials Science' and the D5 'Optical Open Bending Magnet' beamlines.

### 2. Some characteristics of the ESRF

The ESRF storage ring is a **low emittance** (i.e. small source size and divergence), **high brilliance** source, able to produce X-ray photons up to about 200 keV. It is financially supported by twelve European countries, and is mainly devoted to basic and applied scientific research. It allows the installation 29 insertion devices (ID - wigglers, undulators, wavelength shifters) beamlines as well as 29 bending magnet ones. More than 100 experimental stations could be installed. The characteristics of this third generation source are superior to all sources known up to now. Obtained values for the **X-ray beam position stability** are 1% of the beam size in horizontal and 10% in the vertical direction, this means they are in the order of 1 µm rms. The rms **beam divergences** are between about 15 µrad and 110 µrad horizontally, and between about 5 µrad and 13 µrad vertically (which are already comparable with crystal Darwin widths!). The **stored current** in the multi-bunch mode may be now up to 175 mA and will reach 200 mA as standard value at the beginning of 1995. **Life times** of about 60 hours are reached for 100 mA and about 25 hours is foreseen in the



200 mA mode. These excellent parameters result in a high **brilliance** of the source which, for an 1.5 m long undulator may deliver  $10^{19}$  photons/s/mrad<sup>2</sup>/mm<sup>2</sup>/0.1%bw.

### 3. Topography and High Resolution Diffraction Beamline: present status

At the ESRF a given beamline is designed to cover an investigation technique. The source only provides photons to this beamline, which is consequently optimized (photon energy range, beam size and divergence, polarization characteristics,...) to fulfill the requirements of the corresponding investigation technique. In the case of the ID 19 "Topography and High Resolution Diffraction Beamline" this optimization led to the choice of a **long beamline** (145 m) and of a high-and variable magnetic field **wiggler** (critical energy 36 keV, 11 poles, period  $\lambda_0 = 150$  mm,  $B_{\max} = 1.5$  T). The **source size** is  $0.2 \times 0.1$  mm<sup>2</sup> (H x V) and the **used source divergence**  $0.3 \times 0.1$  mrad<sup>2</sup>. This allows to have at the sample position an about **40 x 14 mm<sup>2</sup>** (H x V) wide, spectrally and spatially homogeneous beam with high photon flux, high brilliance (maximum about  $7 \times 10^{14}$  photons/s/radm<sup>2</sup>/mm<sup>2</sup>/0.1%bw at  $B_{\max}$  and 100 mA) and a **tunable photon energy** in the range of about 6 - 120 keV.

These parameters open new possibilities for the topographical and diffractometric techniques in several fields: 1. in real time (exposure times down to about  $10^{-2}$  s, or using stroboscopy to  $10^{-9}$  s), 2. using short wavelengths to investigate thick and heavy crystals, 3. with bulky sample environment; and 4. with high sensitivity and high angular and spatial resolution. The instrumentation of the beamline is designed to take advantage of these experimental possibilities.

This ID19 beamline is expected to be fully operational at the end of 1995. The optical hutch, located just after the front end, will mainly contain the diaphragms, slits, and filters. No mirrors are used in this beamline because even the best ones produce a rather inhomogeneous reflected beam [6]. It will be possible to perform, in this hutch, experiments requiring a small (about  $10 \times 4$  mm<sup>2</sup>) but very intense beam. An about 100 m long tunnel will join the first hutch to the satellite laboratory (already built), outside the experimental hall, where the monochromator and experiments hutches will be situated. The experiments hutch ( $5 \times 5$  m<sup>2</sup>, and 4 m height) will have a marble floor such that equipment could easily be transferred, and new element mounts quickly be made up.

The beamline is designed to use either the white beam or a monochromatic beam in the experiments hutch. The monochromatic beam will be delivered by two types of monochromators. The first one, located in the experiments hutch, consists of a 'single' crystal diffracting in the horizontal plane. In addition, it will be possible to vibrate this monochromator, up to 200 Hz, within a small ( $\approx 1$  mrad) angular range [7]. This allows to investigate distorted samples, and/or to overcome the spatial energy dispersion associated with the extended beam surface and the small source size (0.2 mm), which is a problem for some applications [8]. The second monochromator will be a 'Hasylab type' double crystal, fixed exit, one [9]. It will diffract in the vertical plane and be located in the monochromators hutch. The first crystal will be water cooled. This double crystal monochromator can be combined with another monochromators in the experimental hutch.

We are presently commissioning a "sample environment" setup for 'real time' (white beam or monochromatic) experiments, which moves on a marble floor. It accommodates special stages including a liquid helium or a closed cycle helium cryostats, an electromagnet, a high temperature furnace and a straining stage. This "heavy" setup may carry also other instruments like a crystal growth apparatus with a weight up to

about 100 kg. On the other hand "high precision" cameras, working in the horizontal and vertical planes, are being designed to optimize the angular and spatial resolution.

Detectors are a crucial part of the diffraction topography instrument. A substantial effort is being devoted to this topic, in order to make the best possible use of the ESRF source. Several kinds of detectors are currently used: CCD cameras equipped with a visible light optics and scintillators (with the possibility to record dynamic experiments), films, energy sensitive proportional counters. The detection is also coupled with specific image treatments adapted for the diffraction topography techniques with this source.

## 4. Experimental Examples

### 4.1. Real Time Experiments in White Beam Topography

White Beam Diffraction Topography (WBTD, Laue technique) [10] is probably the simplest available X-ray diffraction imaging technique. The third generation synchrotrons and their associated new possibilities made of this simple technique an actually powerful one for the quick characterization of crystals, for real time experiments, and even for high resolution ones.

Real time experiments are such that the recording time of the pertinent information is shorter than the typical evolution time of the physical process. The early high resolution topographs required exposure times of several hours (X-ray generators), or several seconds (present synchrotron radiation facilities). At the ESRF the exposure times are reduced to parts of a second. This allows the study, in 'real time', of an extended range of physical processes, which includes new developments in fields already under investigation (crystal growth, defect movements, resonator vibrations, domains and phases transitions, ...). Fig. 1 illustrates on a "static" example the ESRF diffraction topographic 'real time' new possibilities. It is a white beam topograph of a 0.32 mm thick germanium crystal, where dislocations and inclusions are observed. This topograph corresponds to a wavelength  $\lambda = 0.26$  Å (48 keV), and was recorded in only **10<sup>-2</sup> seconds** when using the ID11 wiggler as a source. This kind of result indicate that 1) the X-ray background and the heating of the sample can be reduced to a level such that high quality images can be produced with standard film material 2) very short exposure times (down by a factor  $10^2 - 10^3$  below the standard exposure time at other synchrotron radiation topographic setups) can be achieved.

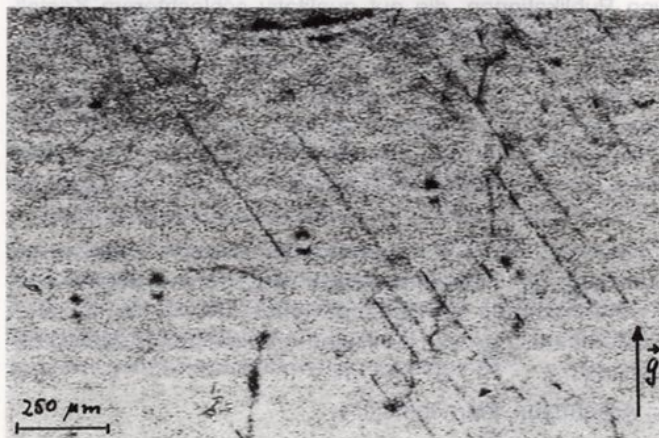


Fig. 1: Enlargement of the  $11\bar{1}$  ( $\lambda = 0.26$  Å) topograph of a 0.325 mm thick germanium crystal (taken at ID11).  $\vec{g}$  is the diffraction vector.

WBTD is usually foreseen when planning 'real time' experiments. This is even more necessary for crystal growth investigations, where the orientation of the sample is not known in advance. WBTD produces of course several diffraction topographs simultaneously and usually reduces the exposure



times with respect to its monochromatic counterpart. When considering the flux available from an insertion device at the ESRF, it could be thought that exposure times could be reduced to the few microseconds level. This is unfortunately not the case, because of the **heat load** of the sample.

The inhomogeneous heat load associated with the absorbed power can produce an unacceptable distortion of the sample, the topograph becoming meaningless. This effect is most important for long wavelength used and sample materials with low heat conductivity and a large thermal expansion coefficient. Fortunately it is possible to estimate the induced distortions in dependence on the beam and crystal properties and to minimize them. Thus, when working with the white beam from a wiggler or a bending magnet, filtering of the beam appears necessary. An example of the change of the ID19 spectrum by iron filters of different thicknesses is shown in Fig. 2. In addition we will have the possibility of modifying the spectrum by lowering the wiggler magnetic field. This will reduce the high energy photon contribution, and consequently the background and higher harmonics.

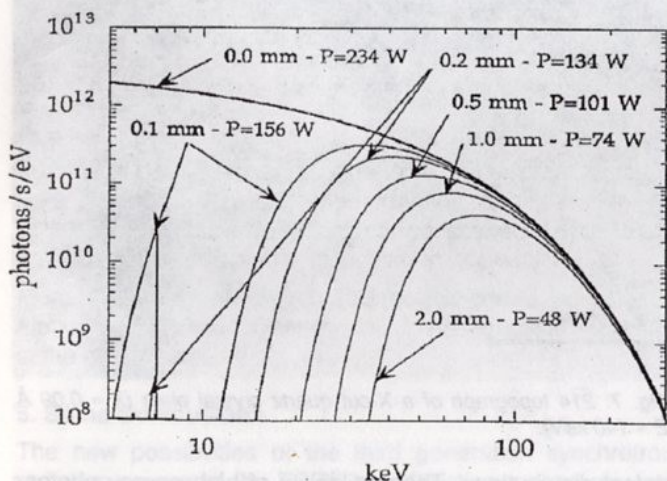


Fig. 2: Example for the change of the ID19 spectrum by iron filters of different thicknesses. P is the beam power.

These above results indicate that 'real time' (in the  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  s range) diffraction topographic high resolution investigations under a bulky sample environment are immediately possible on several ESRF lines, but that they imply some precautions in order not to distort the sample.

**4.2. Spatial Resolution**

The very small source sizes available at ESRF and the large source to sample distance at ID19 (but also at other beamlines) lead to a tremendous improvement of geometrical (spatial) resolution for the imaging techniques. Table 1 shows a comparison of some source parameters and the geometrical resolution for diffraction topography stations at ESRF (ID19), and the ones existing at LURE, and DORIS II (HASYLAB).

	ESRF	LURE	DORIS II
source	wiggler	bending magnet	bending magnet
distance [m]	145	30	32
E [GeV]	6	1.85	3.7 - 5.3
B [T]	1.5 (max)	1.67	1.23
$E_c$ [keV]	35.9 (max)	3.8	16.2 (for 4.45 GeV)
FWHM size [mm]	0.20 h * 0.11 v	4.2 h * 3.0 v	2.2 h * 1.3 v
crystal film distance [cm]	10	10	10
geom. resolution [m]	0.14 h * 0.08 v	14 h * 10 v	7 h * 4 v

Table 1: Comparison of some source parameters and the geometrical resolution for topography stations at ESRF (ID19), LURE, and DORIS II (HASYLAB)

Fig. 3 shows the measured evolution ('Optics' Open Bending magnet D5) of dislocation widths in the sample of Fig. 1 as a function of the distance. The width of the dislocations extrapolated to zero distance, are in perfect agreement with the 'intrinsic' calculated ones (8.7 mm for the 111 reflection, and 18.6 mm for the 220 one), and the slope ( $2.5 \cdot 10^{-5}$ ) of the Fig. 3 line is small enough to retain a good spatial resolution when setting the film as far as 1 meter from the sample. This slope will reduce about five times at ID19, were the source size is smaller and its distance to the sample larger than at D5. This property is of large practical importance, because often it is necessary to retain a good spatial resolution at large distances from the investigated samples. Very often the investigated dynamical phenomena result from the variation of an applied external parameter (temperature, field, stress,...) which implies a bulky sample environment (furnace, cryostat, electromagnet, traction device machine,...), and consequently an enhanced crystal to detector distance. In particular, this holds for crystal growth experiments.

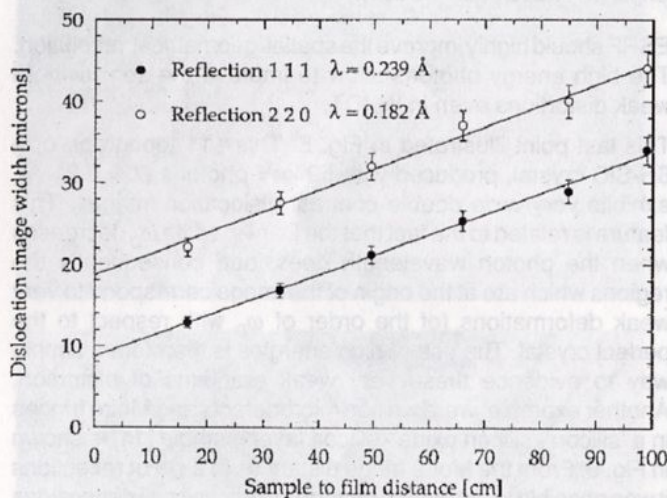


Fig. 3: Image width vs. sample-to-film distance of the central screw dislocation of Fig. 1, but in a topograph taken at D5. The calculated kinematical image widths are 8.7 mm for the 111 and 18.6 mm for the 220 reflections respectively.

**4.3. Investigation of heavy or bulky crystals**

Another feature illustrated by the first diffraction topographic experiments performed at the ESRF [11, 12] is the high energy corresponding to the recorded Bragg spots ( $E = 50$ - $100$  keV). This allows the investigation, in the transmission mode, of bulky or heavy samples (heavy semiconductors, rare earth compounds,...). The investigation of a 1 cm thick silicon and of a 1.4 mm thick iron crystals [11, 12] are examples of these new possibilities. Fig. 4 shows a white beam topograph of  $\alpha$ -Fe cube with 5 mm side length. It is a 282 reflection and corresponds to a wavelength  $\lambda \approx 0.08$  Å (170 keV). The X-ray topographic investigation of such crystals, in transmission, was possible in the past only on samples about 10 times thinner. The thick or heavy samples were, up to now, the exclusive domain of (low resolution) neutron diffraction topography [13]. These results are also important for investigations with a bulky sample environment, where it may be necessary to "look" through thick windows.

**4.4. High Resolution and Sensitivity**

The expression 'High resolution diffraction topographic experiments' is found in the literature to describe at least two distinct kinds of experiments: either those where a very high spatial resolution is achieved, or the ones where a very high sensitivity to weak distortions is required (plane wave or 'ultra'-plane wave topography). We already saw (table 1) that the



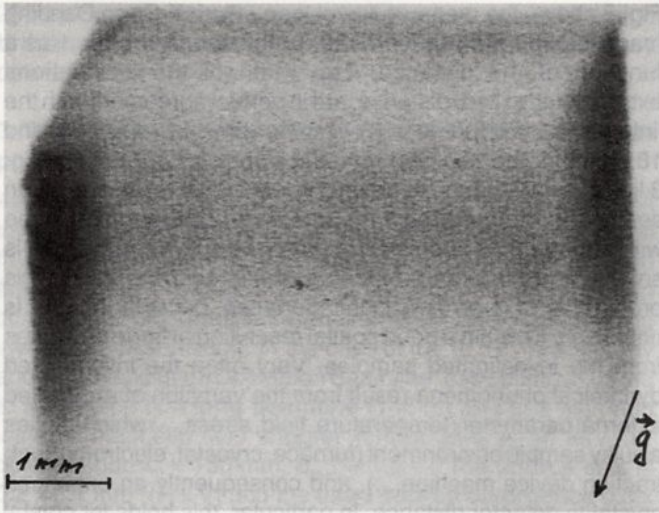


Fig. 4: White beam  $28\bar{2}$  topograph of a  $\alpha$ -Fe cube with 5 mm side length ( $\lambda = 0.269 \text{ \AA}$ ,  $E = 46 \text{ keV}$ ).

ESRF should highly improve the spatial 'geometrical' resolution. The high energy photons allow to improve the sensitivity to weak distortions even in WBDT.

This last point illustrated in Fig. 5. This  $11\bar{1}$  topograph of a 6H-SiC crystal, produced with 59 keV photons ( $\lambda \approx 0.21 \text{ \AA}$ ), exhibits very wide double contrast dislocation images. This feature is related to the fact that the Darwin width  $\omega_D$  decreases when the photon wavelength does, and consequently the regions which are at the origin of the image correspond to very weak deformations (of the order of  $\omega_D$  with respect to the perfect crystal). The use of high energies is therefore a simple way to evidence these very weak gradients of distortion. Another example, where we see microdefects and Moiré fringes in a 'silicon - silicon oxide - silicon layer' sample [14] is shown in Fig. 6. From the Moiré fringe distances in a set of reflections it was possible to determine changes in the unit cell dimensions in the silicon top layer with respect to the substrate in the order of some  $10^{-8}$  to some  $10^{-7}$ . Fig. 7 shows, in quartz, a weak line contrast (the starting region of dislocations in the left side of the topograph) which is due to a small lattice parameter step ( $\Delta d/d$  less than about  $5 \cdot 10^{-7}$ ) in the bulk of the material and the connected lattice relaxation. Among the diffraction topographic techniques only the plane wave topography record this contrast with a higher sensitivity [15].

#### 4.5. White Beam Section Topography

Section topographs are an invaluable technique to investigate small distortions or the depth location of deformations or of

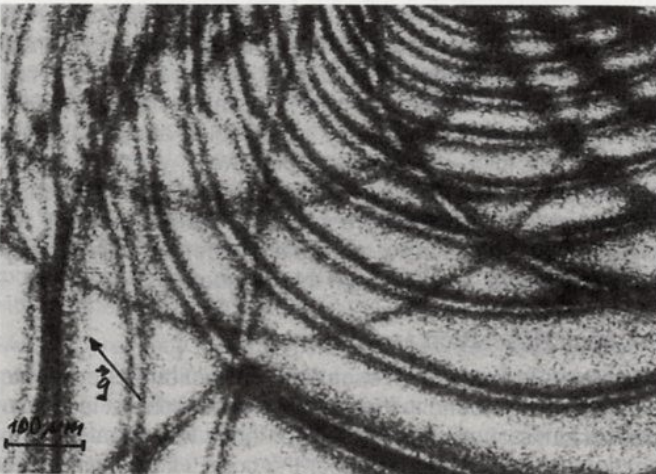


Fig. 5: Network of dislocations in the  $11\bar{1}$  topograph ( $\lambda \approx 0.211 \text{ \AA}$ ,  $E = 59 \text{ keV}$ ) of a 6H-SiC crystal



Fig. 6:  $0\ 2\ 2$  topograph of a silicon-silicon oxide-silicon layer sample ( $\lambda = 0.33 \text{ \AA}$ ,  $E = 38 \text{ keV}$ )

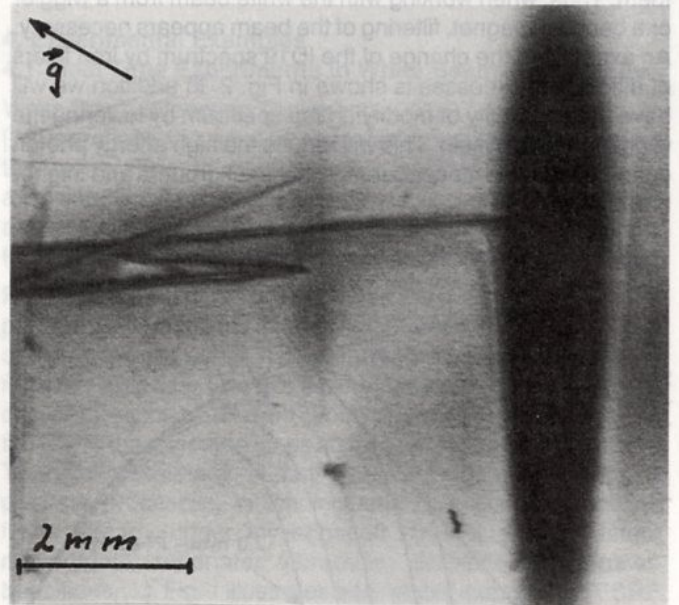


Fig. 7:  $2\bar{1}4$  topograph of a X-cut quartz crystal plate ( $\lambda = 0.09 \text{ \AA}$ ,  $E = 140 \text{ keV}$ ).

defect distributions. The availability of high energy photons allows to investigate in this way thick samples. Let us note that this implies to have precise and strongly absorbing slits, a non trivial, but solvable, problem, and that heat load is much weaker for this technique. Fig. 8 shows the evolution of a 0.9 mm thick  $\text{KTiOPO}_4$  (KTP) crystal section topographs a) before and b) during the application of a small field ( $\approx 30 \text{ V/cm}$ ) applied along the c polar axis. Fig. 8a shows the characteristic Kato's interference fringes indicative of the high crystalline quality of the sample. Fig. 8b displays a lot of small dots which correspond to ionic conduction lines, and the interference fringes are no longer visible.

Section topographs benefit, in addition, from the fact that the resolution is retained when setting the detector far from the sample. This allowed us to separate regions (surface layers) very slightly misoriented with respect to the crystal matrix.

#### 4.6. Monochromatic Beam Topography

First experimental results in monochromatic beam topography at the ESRF were obtained with just a silicon crystal monochromator diffracting in the horizontal plane. This simple arrangement already produces 'nearly plane waves' with a small spectral window. This is shown on Fig. 9 topographs (same crystal like in Fig. 1), recorded on a) the peak, b) on the low angle wing of the rocking curve and c) on the peak, with an added vibration of the monochromator [7]. The exposure times were, at D5: 15 s (Fig. 9a) and 30 s (Fig. 9b, c). Complicated contrasts occur on Fig. 9a topograph. They belong to long range, weak strain fields as well as to localized strong deformations. The enhanced flux allows images to be formed from weaker scattering processes, like in the weak beam



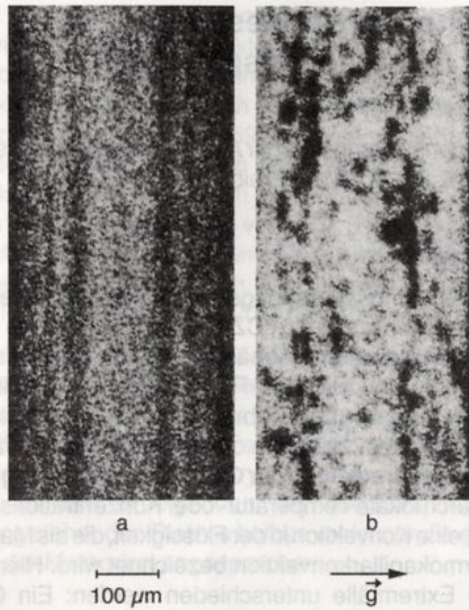


Fig. 8: White beam section topographs ( $\bar{2}08$  reflection,  $\lambda = 0.37 \text{ \AA}$ ,  $E = 33.5 \text{ keV}$ ) of a  $0.9 \text{ mm}$  thick  $\text{KTiOPO}_4$  (KTP) crystal a) before and b) during the application of a small field ( $\approx 20 \text{ V/cm}$ ) applied along the  $c$  polar axis.

topograph of Fig. 9b. This leads to narrower defect images from regions of very strong deformation, hence raising the density at which individual defects can be resolved. An integrated image is easily obtained (Fig. 9c) when necessary.

More sophisticated arrangements (double and multiple crystal monochromators, analyser crystal, ...) will be available at ID19 in the near future.

### 5. Some Conclusions

The new possibilities of the third generation synchrotron radiation source of the ESRF for diffraction topography are illustrated by experiments performed on the ID11 'Materials Science' and the D5 'Optical Open Bending Magnet' beamlines. They show that a) typical exposure times for white beam topography (down to about  $10^{-2} \text{ s}$ ) are about  $10^{-2}$  to  $10^{-3}$  times shorter than at other synchrotron radiation topographic setups, b) the diffracted beam divergence (about  $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ rad}$ ) is small enough to retain a good spatial resolution when setting the film far (1 meter) from the sample, c) with short wavelengths (in the order of  $10 \text{ pm}$  and less) is possible to carry out topographical investigations of bulky or heavy samples or to detect weak long-range deformation fields of defects, d) monochromatic beam topographs, performed on a simple setup in a "low divergent wave" or "weak beam" mode, give clues about the actual deformations around defects.

Special attention is to be paid to the heat load in white beam topography even when not working with highly absorbing and thermally insulating materials. Some criteria to estimate and minimize the effect were tested.

The several instruments (white or monochromatic beam 'sample environment' diffractometers, high precision cameras) which are being built for the ID19 'Topography and High Resolution Diffraction Beamline' are designed in order to make the best use of the enhanced possibilities offered by the source. The transformation of these technical possibilities in outstanding scientific results is the task of all our scientific community.

### Acknowledgments

We wish to thank all the colleagues who helped us during the first diffraction topographic experiments at the ESRF: Åke Kvick and Michael Krumrey from the Diffraction group (at

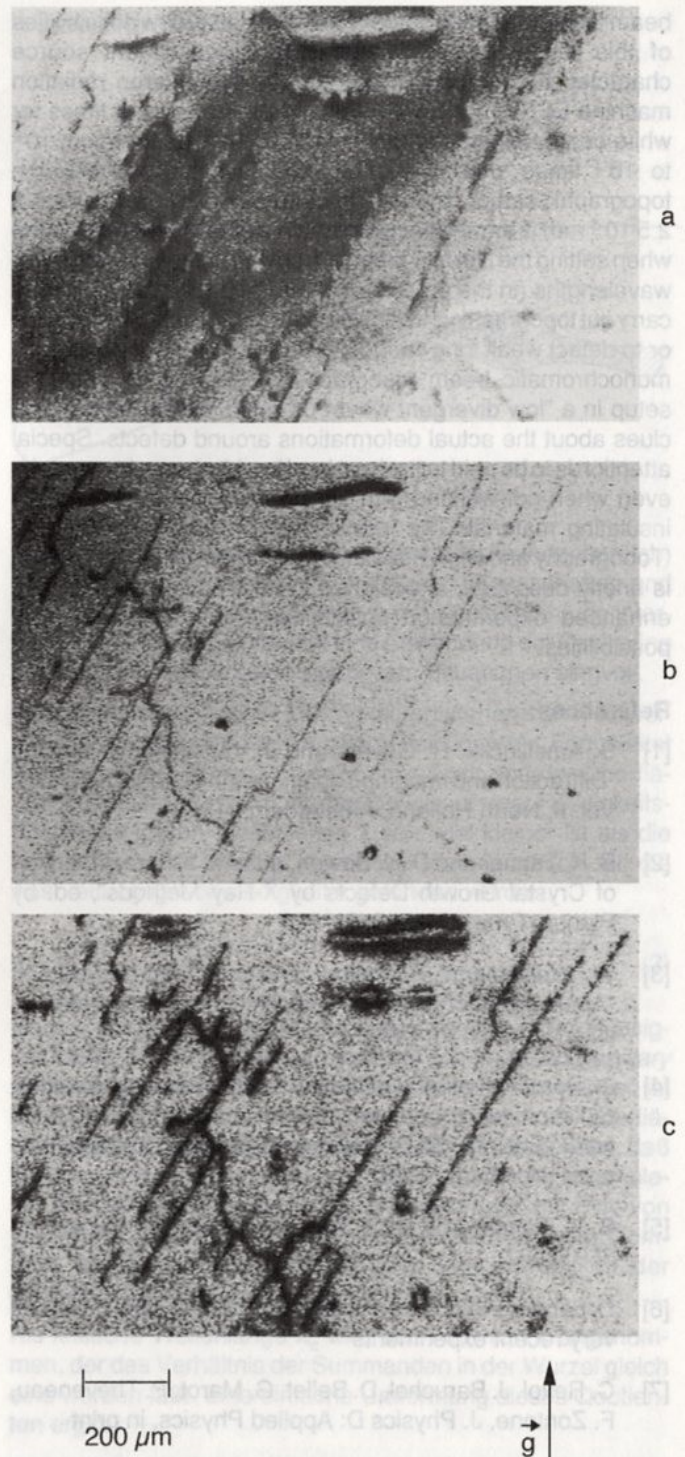


Fig. 9: Monochromatic beam topographs (same crystal like in Fig. 1), recorded in transmission geometry in a quasi non-dispersive arrangement with Si monochromator and  $11\bar{1}$  reflection.  $\lambda = 0.17 \text{ \AA}$ ,  $E = 73 \text{ keV}$ . Angular position on a) the peak, b) on the high angle wing of the rocking curve and c) on the peak, but with an added vibration of the monochromator. Exposure times (at D5): a) 15 s, b, c) 30 s.

ID11), Andreas Freund and Guy Rolland from the Optics Group (at D5), and Laurent Chabert, René Chagnon, Marc Diot, Ange Draperi, Yves Epelboin, Jo Gastaldi, Jiri Kulda, Eetu Prieur, Petra Rejmankova, Cecile Revol and Michel Schlenker.

### Abstract

Diffraction topography is an imaging technique for single crystals which allows the visualization of defects, domains, phases, ..., present within the crystal volume. We describe, through preliminary experiments performed, in white and also monochromatic beam, on the wiggler of the ID11 'Materials Science' beamline or on the D5 'Optical Open Bending Magnet'



beamline of the ESRF, some of the completely new possibilities of this technique associated with the excellent source characteristics of the third generation synchrotron radiation machine ESRF. They show that a) typical exposure times for white beam topography (down to about  $10^{-2}$  s) are about  $10^{-2}$  to  $10^{-3}$  times shorter than at other synchrotron radiation topographic setups, b) the diffracted beam divergence (about  $2.5 \cdot 10^{-5}$  rad) is small enough to retain a good spatial resolution when setting the film far (1 meter) from the sample, c) with short wavelengths (in the order of 0.01 nm and less) is possible to carry out topographical investigations of bulky or heavy samples or to detect weak long-range deformation fields of defects, d) monochromatic beam topographs, performed on a simple setup in a "low divergent wave" or "weak beam" mode, give clues about the actual deformations around defects. Special attention is to be paid to the heat load in white beam topography even when not working with highly absorbing and thermally insulating materials. The instrumentation of the ESRF ID19 'Topography and High Resolution Diffraction Beamline', which is briefly described, is designed to take advantage of these enhanced experimental possibilities, illustrate these new possibilities.

#### References:

- [1] S. Amellinckx, R. Gevers and J. Van Landuyt, editors, "Diffraction and Imaging Techniques in Material Science", Vol. II, North Holland, Amsterdam, (1978)
- [2] B. K. Tanner and D. K. Bowen, editors, "Characterization of Crystal Growth Defects by X-Ray Methods", ed. by Plenum Press, New York 1980
- [3] W. Weissmann, F. Balibar and J. F. Petroff, editors, "Applications of X-ray topographic methods to materials science", Plenum Press, New York (1984)
- [4] J. Baruchel et al., editors "Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies" (HERCULES vol I), Editions de Physique and Springer Verlag, Paris and Heidelberg (1993)
- [5] B. K. Tanner and D. K. Bowen, Mater. Sci. Reports **8**, 369 (1992)
- [6] D. Laberge, J. Susini, private communication based on very recent experiments
- [7] C. Revol, J. Baruchel, D. Bellet, G. Marot, P. Théveneau, F. Zontone, J. Physics D: Applied Physics, in print
- [8] J. Baruchel, A. Draperi, F. Zontone, **26**, A9 (1993)
- [9] R. Treusch, S. Joks, G. Materlik, Nucl. Inst. and Meth. **A332**, 314 (1993)
- [10] J. Miltat in [2], p. 401
- [11] J. Baruchel, Y. Epelboin, J. Gastaldi, J. Härtwig, J. Kulda, P. Rejmánková, M. Schlenker, F. Zontone, phys. stat. sol. (a), **141**, 59 (1994)
- [12] J. Baruchel, J. Härtwig, F. Zontone, Synchrotron Radiation News 7, 19 (1994)
- [13] J. Baruchel in [4], and references therein
- [14] J. Härtwig, E. Prieur, A. Garcia, B. Aspard, G. Rolland, to be published
- [15] J. Härtwig, V. Holy, R. Kittner, J. Kubena, V. Lerche, phys. stat. sol. (a) **105**, 61 (1988)

## 6.2 Methoden zur Messung der Oberflächenspannung

Ansgar Tegetmeier

Kristallographisches Institut der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Hebelstr. 25, 79104 Freiburg

### 1 Einleitung

In Kristallzüchtungsanordnungen, in denen freie Oberflächen von Flüssigkeiten auftreten (CZ, FZ, HB), spielen die Oberflächenspannung und ihre Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration eine wichtige Rolle. Einerseits bestimmt die Oberflächenspannung, neben Anordnung, Dichte und Benetzungswinkeln, die Form der freien Oberfläche, andererseits bewirken Gradienten der Oberflächenspannung, hervorgerufen durch lokale Temperatur- oder Konzentrationsinhomogenitäten, eine Konvektion in der Flüssigkeit, die als Marangoni- bzw. Thermokapillarkonvektion bezeichnet wird. Hierbei können zwei Extremfälle unterschieden werden: Ein Gradient senkrecht zur Oberfläche führt erst ab einem kritischen Wert, der durch die sogenannte erste kritische Marangonizahl charakterisiert wird, zum Einsetzen von Konvektion. Ein zur Oberfläche paralleler Gradient bewirkt im Gegensatz dazu ein sofortiges Einsetzen einer Strömung [Sch88].

Wichtig für den Einfluß der Marangonikonvektion auf das Kristallwachstum ist natürlich ihr relativer Anteil am Stoff- bzw. Energietransport, insbesondere im Vergleich zu Auftriebskonvektion und Diffusion. Versuche unter Schwerelosigkeit ermöglichen z.B. durch die Abwesenheit der Auftriebskonvektion eine isolierte Betrachtung der Marangonikonvektion und ihrer Auswirkungen auf einen wachsenden Kristall. So gewonnene Ergebnisse können allerdings nicht direkt auf normale Schwerkraftbedingungen angewandt werden, da die genannten Strömungsarten normalerweise nichtlinear gekoppelt sind. Weiterhin ist die Geometrie einer freien Oberfläche unter Schwerelosigkeit oft abweichend von der unter Schwerkraft, was einen merklichen Einfluß auf die Strömungsverhältnisse haben kann.

Allgemein ist für Anordnungen mit freier Flüssigkeitsoberfläche zu erwarten, daß sich die Form der Oberfläche auf das Strömungsmuster auswirkt, woraus folgt, daß die Oberflächenspannung nicht nur über Marangoniefekte das Kristallwachstum beeinflußt, sondern ebenfalls, indirekter, über die Form der freien Flüssigkeitsoberflächen.

In den letzten Jahren hat sich die Bedeutung numerischer Simulationen in der Kristallzüchtung stetig verstärkt. Der potentiellen Ersparnis bei der Ermittlung optimaler Züchtungsparameter stehen allerdings numerische Probleme, die Modellbildung sowie die Rechenkapazitäten betreffend und die nur ungenaue Kenntnis vieler wichtiger Eigenschaften der jeweiligen Anordnung und vor allem der verwendeten Substanzen gegenüber. Die letztgenannten Probleme können zu erheblichen Fehlern bei den Ergebnissen von Strömungssimulationen und natürlich auch denen geschlossen berechenbarer Gleichungen führen. Eine bessere Kenntnis von Materialeigenschaften wie Dichte, Wärmeleitung, Diffusionskoeffizienten und, nicht zuletzt, Oberflächenspannung ist also Voraussetzung für eine höhere Genauigkeit numerischer Simulationen.

Für eine Vielzahl interessanter Substanzen in der Kristallzüchtung ist die Oberflächenspannung allerdings nur unzureichend oder gar nicht bekannt. Die Standardabweichungen der gemessenen Werte sind oft größer als 10% und die des Temperaturkoeffizienten oft größer als 30%, während für nur recht wenige Substanzkombinationen der Konzentrationskoeffizient überhaupt bestimmt worden ist. Diese Unsicherhei-



ten sind vor allem durch Eigenschaften der Substanzen bedingt, wie hohe Schmelzpunkte, Reaktivitäten und Dampfdrücke, die die Durchführung einer Messung bzw. die Kontrolle eines Experiments beträchtlich erschweren: So liegt z.B. der Schmelzpunkt von  $ZrO_2$  bei 2690 °C, was zumindest schwerwiegende Probleme bezüglich eines Behältermaterials aufwirft. Flüssiges Si löst praktisch jedes Material an und geringe Mengen an  $O_2$  (Verwendung von  $SiO_2$ -Tiegeln) können die Oberflächenspannung bereits um 10% absinken lassen [Har84]. Die Oberflächenspannung von GaAs variiert in Abhängigkeit vom As Partialdruck um über 20% des Absolutwerts [Rup91].

An dieser Stelle sollen einige Methoden zur Messung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten vorgestellt und diskutiert werden. Dies geschieht in Anlehnung an einen Übersichtsartikel von Passerone [Pas91] und einen Abschnitt aus dem Buch "Physical Chemistry of Surfaces" von Adamson [Ada90]. Es wird im folgenden, der Übersicht und des zur Verfügung stehenden Platzes halber, meist nur die einfachste Version der Methoden angesprochen.

## 2 Messung der Oberflächenspannung

### 2.1 Dynamische Methoden

Je nachdem, ob die interessierenden Oberflächen zu jedem Zeitpunkt der Messung als im energetischen Gleichgewicht befindlich betrachtet werden können oder nicht, spricht man von *statischen oder dynamischen Meßmethoden*. Die Verwirklichung dynamischer Meßmethoden ist in der Regel mit einem recht hohen experimentellem Aufwand verbunden, und es muß mit einer empfindlichen Reaktion auf Störungen gerechnet werden. Andererseits kann mit Hilfe dieser Techniken eine Zeitauflösung von z. T. erheblich weniger als einer Sekunde erzielt werden. Dynamische Methoden zur Messung der Oberflächenspannung sind vor allem für die Untersuchung schnell ablaufender Prozesse auf Flüssigkeitsoberflächen geeignet.

Ein Beispiel für eine dynamische Methode ist die sogenannte *Levitated Drop Technik*. Ein frei fallender, deformierter Tropfen tendiert dazu, seine Oberfläche zu verkleinern, um seine freie Oberflächenenergie zu minimieren. Allerdings kommt der Tropfen nach Erreichen der Kugelform nicht zur Ruhe, da der Impuls der Flüssigkeitsteilchen eine erneute Auslenkung bewirkt (Abb. 1). Es entsteht eine Schwingung, deren Frequenz  $\omega$  zusammen mit der Tropfenmasse  $m$  in einem einfachen Zusammenhang zur Oberflächenspannung  $\gamma$  steht:

$$\gamma = (3/8) \pi m \omega^2 \quad (1)$$

Durch Messung der Schwingungsfrequenz eines freien Tropfens kann somit, bei Kenntnis der Tropfenmasse, die Oberflächenspannung bestimmt werden. Allerdings vermindert sich die Genauigkeit der Messung beträchtlich, wenn äußere Kräfte auf den Tropfen wirken. Es ist unmittelbar einzusehen, daß  $\mu g$ -Bedingungen die Anwendbarkeit der Methode entscheidend verbessern können. Versuche mit flüssigen Metallen wurden z.B. im Sommer dieses Jahres während der IML-2 Mission von Egrý et al. durchgeführt. Eine Beschreibung des Versuchsaufbaus findet sich in [Egr91].

Nach einem ähnlichem Prinzip wie die *Levitated Drop Methode* funktioniert die *Oscillating Jet Technik*. Hierbei wird eine Flüssigkeit aus einem Rohr mit elliptischem Querschnitt geleitet (Abb. 1). Der Strahl tendiert dazu, eine möglichst kleine Oberfläche, also einen kreisförmigen Querschnitt zu bilden, und analog zum Fall des freien Tropfens entsteht eine radiale Schwingung der Flüssigkeitssäule. Deren Wellenlänge ist neben einigen geometrischen Parametern von der Dichte der Flüssigkeit und ihrer Oberflächenspannung abhängig. Die letztere kann also bei Kenntnis der übrigen Parameter bestimmt werden. Insbesondere mit dieser Methode läßt sich

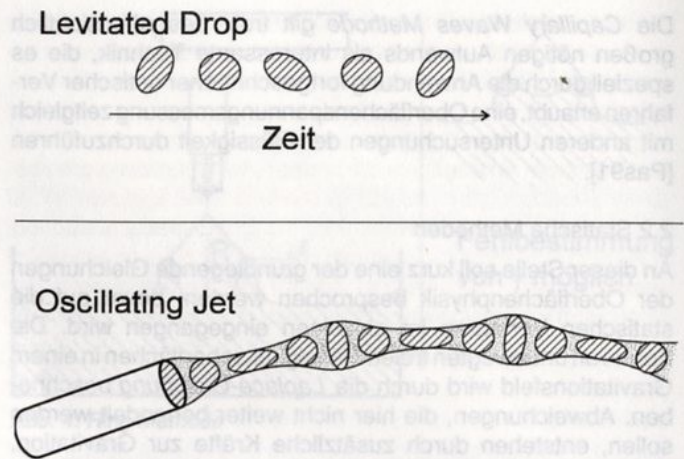


Abb. 1: Levitated Drop und Oscillating Jet Methode

eine sehr gute Zeitauflösung (bis in den Millisekundenbereich) erzielen. Wegen der oft problematischen Eigenschaften und hohen Kosten der meisten heute in der Kristallzüchtung interessanten Substanzen scheint eine Anwendung der Oscillating Jet Methode jedoch nur in speziellen Situationen sinnvoll.

Oberflächenwellen einer Flüssigkeit entstehen durch Abweichungen der Grenzflächenform vom Gleichgewicht. Fortgeleitet werden solche Wellen von der Schwerkraft und der Oberflächenspannung. Für harmonische Wellen auf einer Flüssigkeitsoberfläche, deren Wellenlänge  $\lambda$  sehr viel kleiner ist als die Höhe über dem Grund, kann folgender Ausdruck für die Ausbreitungsgeschwindigkeit  $v$  gefunden werden:

$$v = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi\gamma}{\rho\lambda}} \quad (2)$$

worin  $g$  die Erdbeschleunigung und  $\rho$  die Dichte der Flüssigkeit bezeichnen. Will man nun nach der sogenannten *Capillary Waves Methode* die Oberflächenspannung bestimmen, so ist es günstig, Wellen zu untersuchen, die nur von der Oberflächenspannung beeinflusst werden. Dabei ist zu bedenken, daß bei komplizierteren Anordnungen der Ausdruck für  $v$  komplexer ausfällt als in Gleichung (2). Trotzdem kann mit Hilfe von Gleichung (2) eine einfache Abschätzung darüber vorgenommen werden, welche Ursache die Geschwindigkeit der Oberflächenwellen stärker bestimmt.

Als kritische Wellenlänge  $\lambda_c$  wird der Wert von  $\lambda$  angenommen, der das Verhältnis der Summanden in der Wurzel gleich eins werden läßt. Eine einfache Umformung dieses Quotienten ergibt:

$$\frac{\rho g}{\gamma} \lambda_c^2 = 4\pi^2 \approx 40. \quad (3)$$

Die linke Seite von Gleichung (3) stellt die statische Bondzahl  $Bo$  der Flüssigkeit mit der Wellenlänge als charakteristischer Länge dar. Ist  $Bo \leq 1$ , so dominiert die Oberflächenspannung. Diese Abschätzung gilt auch für kompliziertere Anordnungen als die hier diskutierte. Die Oberflächenspannung kann in diesem Fall, durch Messen von  $v$  und  $\lambda$  und mit Kenntnis der Dichte  $\rho$ , aus Gleichung (2) ähnlichen Zusammenhängen unter Vernachlässigung der Gravitationskraft bestimmt werden.

Es soll zur Veranschaulichung eine Modellsubstanz  $M$  mit einer Dichte  $\rho$  von 5.0 g/cm<sup>3</sup> und einer Oberflächenspannung  $\gamma$  von 500 mN/cm betrachtet werden. Die Erdbeschleunigung  $g$  sei gleich 10 m/s<sup>2</sup>. Bei einer Wellenlänge von 2 cm sind Gravitation und Oberflächenspannung in etwa gleich wirksam, eine Wellenlänge von 0.3 cm ( $Bo \approx 1$ ) hat als beherrschenden Träger die Oberflächenspannung.



Die *Capillary Waves Methode* gilt trotz des offensichtlich großen nötigen Aufwands als interessante Technik, die es speziell durch die Anwendung fortgeschrittener optischer Verfahren erlaubt, eine Oberflächenspannungsmessung zeitgleich mit anderen Untersuchungen der Flüssigkeit durchzuführen [Pas91].

## 2.2 Statische Methoden

An dieser Stelle soll kurz eine der grundlegende Gleichungen der Oberflächenphysik besprochen werden, bevor auf die statischen Verfahren im einzelnen eingegangen wird. Die Form von unbewegten freien Flüssigkeitsoberflächen in einem Gravitationsfeld wird durch die *Laplace-Gleichung* beschrieben. Abweichungen, die hier nicht weiter behandelt werden sollen, entstehen durch zusätzliche Kräfte zur Gravitation, etwa solche, die durch eine Hochfrequenzheizung an einer leitenden Flüssigkeit wirken. Die Laplace Gleichung hat folgende Gestalt:

$$\gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P = \Delta P_0 - \Delta \rho g z. \quad (4)$$

$R_1$  und  $R_2$  sind darin auf der Oberfläche senkrecht stehende, ortsabhängige Kurvenradien, deren Koordinatenlinien senkrecht zueinander verlaufen.  $\Delta P$  ist der Druckunterschied an der Grenzfläche, der durch den Druckunterschied  $\Delta P_0$  bei  $z=0$  und den hydrostatischen Druck ausgedrückt werden kann. Dieser ist gleich dem Produkt aus Gravitation  $g$ , Höhe  $z$ , und der Dichtedifferenz  $\Delta \rho$  zwischen Flüssigkeit und Umgebung. Ist die letztere gasförmig, so kann in Gleichung (4)  $\Delta \rho$  in sehr guter Näherung durch  $\rho$  ersetzt werden. Für rotationsymmetrische Anordnungen kann die Zonenform vollständig durch ein Profil beschrieben werden. Es besteht die Konvention, daß  $R_1$  sich in der Papierebene und  $R_2$  sich senkrecht zur Papierebene drehend angenommen wird. Durch die Laplacegleichung lassen sich einige interessante Fälle sehr schnell analysieren. Für eine ebene Fläche ( $R_1 = R_2 = \infty$ ) folgt, daß an der Grenzfläche kein Druckunterschied vorliegt. Für eine flüssige, kleine Kugel mit Radius  $R$  gilt nach Gleichung (4) für die Druckdifferenz zwischen innen und außen:

$$\frac{2\gamma}{R} = \Delta P, \quad (5)$$

(für eine Seifenblase gilt:  $4\gamma/R = \Delta P$ ), wobei  $\Delta P$  über den Ort konstant ist und mit abnehmendem Radius ansteigt.

Die wohl bekannteste Methode zur Messung der Oberflächenspannung überhaupt ist die *Capillary Rise* Technik. Dabei wird ein dünnes Rohr mit Radius  $r$  in einen Behälter mit der zu messenden Flüssigkeit getaucht (Abb. 2). Je nach Benetzungswinkel  $\theta$  steigt oder sinkt die Flüssigkeit in dem Rohr gegenüber dem Flüssigkeitsspiegel im Behälter. Vereinfachend wird angenommen, daß die freie Oberfläche in der Kapillare eine sphärische Form annimmt. Es gilt dann:  $R=R_1=R_2$  und Gleichung (5) ist anwendbar. Die Druckdifferenz zwischen den Grenzflächen ist gleich dem hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule  $\rho g h$ . Für den Kurvenradius  $R$  gilt:  $R=r/\cos(\theta)$ . Kombinieren dieser Ausdrücke und Auflösen nach  $\gamma$  ergibt:

$$\gamma = \frac{R \Delta P}{2} = \frac{r}{\cos(\theta)} \rho g h = \frac{r \rho g h}{2 \cos(\theta)} \quad (6)$$

Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit kann also bei Kenntnis der Dichte  $\rho$ , der Höhe  $h$  der Säule und des Benetzungswinkels  $\theta$  bestimmt werden.

Probleme können sich bei der Messung des Benetzungswinkels ergeben. Insbesondere für undurchsichtige Substan-

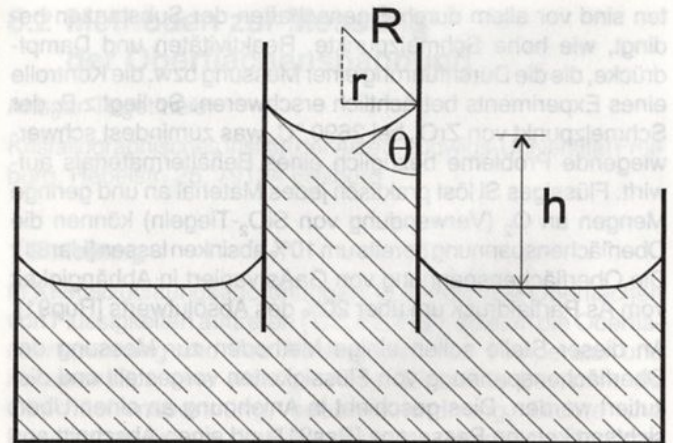


Abb. 2: Capillary Rise Methode

zen werden, verglichen mit der Einfachheit des sonstigen Versuchsaufbaus, aufwendige Anordnungen nötig. Nimmt weiterhin  $\theta$  von  $0^\circ$  oder  $180^\circ$  beträchtlich abweichende Werte an, so bewirken kleine Fehler in der Bestimmung des Benetzungswinkels immer größere Fehler in der Berechnung der Oberflächenspannung, da sowohl  $h$  als auch  $\cos(\theta)$ , nicht aber die absoluten Fehler bei ihrer Bestimmung, immer kleiner werden. Mit der *Capillary Rise Methode* können somit die besten Ergebnisse erzielt werden, wenn die Flüssigkeit das Kapillarmaterial entweder vollständig oder gar nicht benetzt, was eine beträchtliche Einschränkung der Anwendbarkeit mit sich bringt.

Insbesondere die mit dem Benetzungswinkel zusammenhängenden Probleme treten bei Anwendung der *Maximum Bubble Pressure* Methode nicht auf. In ein Gefäß mit der zu untersuchenden Flüssigkeit wird hierbei mit Hilfe einer Tülle mit glattem Abschluß (siehe Abb. 3) langsam ein Gas gepreßt. Je nachdem, ob die Flüssigkeit das Tüllenmaterial benetzt oder nicht, befindet sich der Rand der entstehenden Blase an der inneren (Radius:  $r$ ) oder an der äußeren (Radius:  $R$ ) Begrenzung des Tüllenabschlusses. Für kleine Werte von  $r$  bzw.  $R$  kann die Wirkung der Gravitation vernachlässigt werden und es treten sich vergrößernde sphärische Blasen auf. Diese haben genau dann den kleinsten Kurvenradius, wenn die Blase halbkugelförmig ist (siehe Abb. 3). Nach der auch hier geltenden Gleichung (5) folgt, daß sich in diesem Augenblick die maximale Druckdifferenz in der Blase aufgebaut hat. Die Blase wächst auch ohne weitere Druckerhöhung an und löst sich schließlich von der Tülle. Bei einer Messung wird so vorgegangen, daß der höchste Überdruck ermittelt wird, bei dem Blasen sich gerade nicht ablösen. Dieser Wert wird nun, nach Berücksichtigung des hydrostatischen Anteils, in Gleichung (5), zusammen mit der bekannten Größe  $r$  bzw.  $R$ , eingesetzt und die Oberflächenspannung berechnet. Wegen der schon erwähnten Unabhängigkeit vom Benetzungswinkel  $\theta$  der Flüssigkeit ist es mit der *Maximum Bubble Pressure* Methode möglich, auch von Substanzen mit beliebigen  $\theta$ -Werten die Oberflächenspannung zu bestimmen. Weiterhin ist zumindest in der geschilderten idealen Anordnung die Kenntnis der Dichte nicht nötig und es muß lediglich der Druck und keine variable Länge gemessen werden.

Schwierigkeiten ergeben sich mit dem Verfahren, wenn die Gravitationseinwirkung nicht vernachlässigt werden kann. Es läßt sich zeigen, daß in dem vorliegenden Fall  $Bo \ll 1$  ( $Bo$  statische Bondzahl, siehe *Capillary Waves Methode*), mit  $r$  bzw.  $R$  als charakteristischer Länge, die Bedingung für die Vernachlässigung der Gravitationswechselwirkung ist. Für die schon einmal benutzte Modellschmelze ( $\gamma: 0.5 \text{ N/m}$ ,  $\rho: 5 \text{ g/cm}^3$ ,  $g: 10 \text{ m/sec}^2$ ) ergibt sich eine kritische charakteristische Länge von etwa  $0.3 \text{ cm}$ . Ist  $r$  bzw.  $R$  nicht deutlich kleiner als dieser



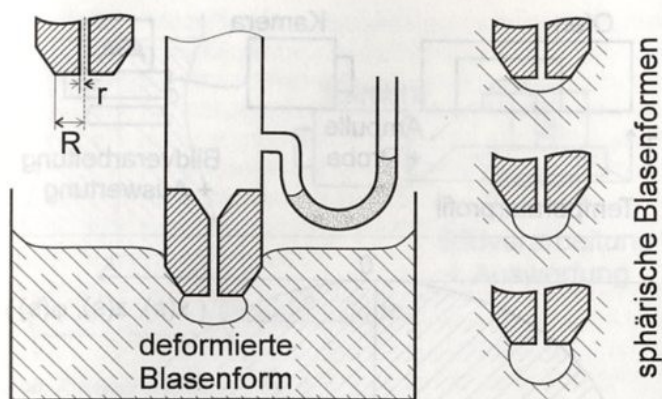


Abb. 3: Maximum Bubble Pressure Methode

Wert, so nehmen die Blasen keine sphärische Form an und die Lösung von Gleichung (4) ist nicht mehr analytisch zu finden. Mit Hilfe von Tabellen (siehe z.B.: [Bas1883]) oder einer Software zur numerischen Lösung von gewöhnlichen Differentialgleichungen kann die Oberflächenspannung trotzdem noch bestimmt werden. Allerdings ist hierfür die Kenntnis der ungefähren Dichte der zu untersuchenden Substanz und der Distanz des Blasenpols von der Flüssigkeitsoberfläche erforderlich. Sowohl der Meßvorgang als auch die Auswertung werden erschwert.

Es erscheint also sinnvoll, möglichst kleine Werte für  $r$  bzw.  $R$  zu realisieren. Bei einem angenommenen Wert von  $0.1\text{ cm}$  ergibt sich für die Modellsubstanz eine Bondzahl von  $0.1$ , so daß in erster Näherung der Einfluß der Gravitation vernachlässigt werden kann. Der maximale Überdruck in der Blase beträgt nach Gleichung (5)  $10\text{ mbar}$ , die Druckabhängigkeit des Radius' läßt sich, ebenfalls mit Hilfe von Gleichung (5), zu  $0.01\text{ cm/mbar}$  bestimmen. Hier zeigt sich das entscheidende Problem der Maximum Bubble Pressure Methode: Für viele zu untersuchenden Substanzen wird ein Gegendruck in der Größenordnung von etwa  $100\text{ mbar}$  oder mehr notwendig sein, um Abdunstung zu vermeiden. Um  $\gamma$  für die Modellsubstanz mit  $r$  bzw.  $R = 0.1\text{ cm}$  auf  $1\%$  genau bestimmen zu können, muß der Druck auf etwa  $0.1\%$  genau eingestellt und gemessen werden können, was einer absoluten Druckänderung von ungefähr  $0.1\text{ mbar}$  entspricht. Solche Anforderungen erfordern aber schon recht aufwendige Druckregel- und meßanlagen. Noch schlechter werden die Verhältnisse bei höheren Gegendrücken oder charakteristischen Längen. Eine immer weitergehende Verkleinerung der Anordnung muß andererseits mit relativ immer größer werdenden Fertigungsfehlern erkauft werden. Mit der Maximum Bubble Pressure Methode können somit, eine sehr gute Druckmessung und -regelung vorausgesetzt, genaue Ergebnisse auch für Substanzen erwartet werden, deren Benetzungswinkel nicht nahe bei  $0^\circ$  oder  $180^\circ$  liegen. Für eine Reihe von flüssigen Metallen wurde mit dieser Technik die Oberflächenspannung bestimmt [All72].

Eine weitere verbreitete Technik zur Messung der Oberflächenspannung ist die sogenannte Ring Methode. Dabei wird die Kraft  $F$  gemessen, die nötig ist, einen Ring von der zu untersuchenden Flüssigkeit abzulösen (siehe Abb. 4), wobei die Gewichtskraft des Rings nicht in  $F$  enthalten sei. Naheliegender ist folgender Ansatz für  $F$ :

$$F = \gamma 4\pi R. \quad (7)$$

Aus dem gemessenen Wert für  $F$  ließe sich die Oberflächenspannung mit Hilfe von Gleichung (7) einfach und ohne Kenntnis weiterer Materialeigenschaften bestimmen. Allerdings werden die wirklichen Verhältnisse durch Gleichung (7) fehlerhaft beschrieben. Zum einen ist es möglich, daß die Flüssigkeit eine Form wie auf der rechten Seite von Abb. (4) gezeichnet

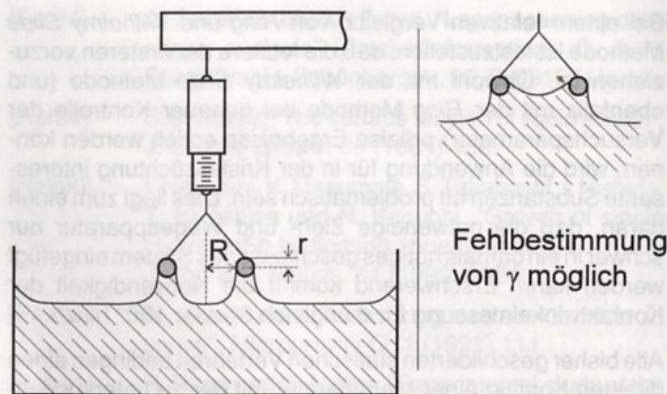


Abb. 4: Ring Methode

annimmt. In einem solchen Fall wäre  $\gamma$  durch Gleichung (7) etwa um einen Faktor zwei (!) zu klein bestimmt. Weiterhin wirkt in der Anordnung nicht nur die Oberflächenspannung auf den Ring, sondern ebenfalls die Adhäsion ( an einer Fläche von etwa  $4\pi Rr$  ). Zur Korrektur der zwei aufgezählten Fehlerquellen werden dimensionslose Parameter eingeführt, nämlich das Verhältnis  $R/r$  und das Verhältnis  $R^3/V$ , wobei  $V$  das Volumen des Meniskus darstellt.  $V$  kann aus der Messung von  $F$  bestimmt werden; allerdings muß hierzu die Dichte der zu untersuchenden Flüssigkeit bekannt sein. Mit Hilfe von Tabellen kann die Oberflächenspannung schließlich bestimmt werden. Fehlerhaft werden die Ergebnisse der Ring Methode, wenn der Ring nicht genau zur Oberfläche ausgerichtet ist oder wenn der Benetzungswinkel der Flüssigkeit auf dem Ringmaterial nicht nahe bei  $0^\circ$  liegt.

Eine dem eben geschilderten Verfahren verwandte Technik ist die Wilhelmy Slide Methode. Hier wird eine dünne Platte in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht und die zusätzlich zum Gewicht wirkende Kraft  $F$  gemessen (Abb. 5). Da die Platte sehr dünn gefertigt werden kann, wirken keine nennenswerten Adhäsionskräfte in der Vertikalen. Auch Probleme analog zu den durch eine Ringgeometrie verursachten treten nicht auf. Für einen Kontaktwinkel von  $0^\circ$  gilt:

$$F = U\gamma, \quad (8)$$

wobei  $U$  den Umfang der Platte bezeichnet. Das Auftreten von Auftriebskraft an der eingetauchten Platte würde in die Messung von  $F$  eingehen und somit die Bestimmung von  $\gamma$  durch Gleichung (8) verfälschen. Indem aber der Flüssigkeitsspiegel langsam angehoben oder die Platte langsam abgesenkt wird (siehe Abb. 5), wirkt unmittelbar nach dem Kontakt von Platte und Flüssigkeit nur die Oberflächenspannung und Gleichung (8) ist korrekt. Ist der Kontaktwinkel  $\theta$  ungleich  $0^\circ$ , so gilt:  $F = U\gamma \cos(\theta)$ . In einem solchen Fall muß ein Beobachtungssystem in die Messanordnung integriert werden, was einen erheblichen experimentellen Mehraufwand bedeutet.

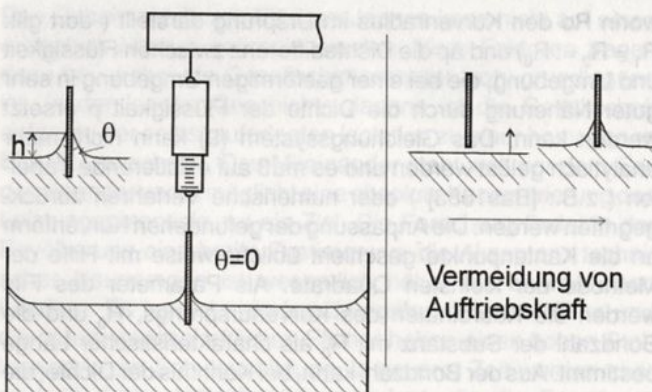


Abb. 5: Wilhelmy Slide Methode



Bei einem relativen Vergleich von *Ring* und *Wilhelmy Slide* Methode ist festzustellen, daß die letztere der ersteren vorzuziehen ist. Obwohl mit der *Wilhelmy Slide* Methode (und ebenfalls mit der *Ring* Methode bei genauer Kontrolle der Versuchsparameter) präzise Ergebnisse erzielt werden können, wird die Anwendung für in der Kristallzüchtung interessante Substanzen oft problematisch sein. Dies liegt zum einen daran, daß die notwendige Zieh- und Wägeapparatur nur schwer in ein oftmals nötiges geschlossenes System eingefügt werden kann. Erschwerend kommt die Notwendigkeit der Kontaktwinkelmessung für  $\theta$  ungleich  $0^\circ$  oder  $180^\circ$  hinzu.

Alle bisher geschilderten statischen Verfahren bedingen einen direkten Kontakt einer Meßapparatur mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und teilweise zumindest halboffene Systeme. Solche Bedingungen sind aber für eine Reihe von in der Kristallzüchtung interessanten Schmelzen sehr problematisch, da diese oft in einer extrem sauberen Umgebung sowie unter genau geregelten Druckverhältnissen behandelt werden müssen, um ungewollte Reaktionen und Abdestillation zu vermeiden. Auch die genaue Temperaturregelung eines großen, komplizierten Aufbaus wird häufig nicht leicht sein. Insbesondere die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung ist aber, durch ihre Rolle als Quelle der Marangonikonvektion, oft von besonderem Interesse. Angesichts solcher Probleme ist in den letzten Jahren die sogenannte *Sessile Drop* Technik immer häufiger angewandt worden. Das Bild eines auf einer ebenen Unterlage aufliegenden Tropfens (siehe Abb. 6) der zu untersuchenden Substanz wird hierbei mit einem geeigneten System aufgenommen. Anschließend werden aus der Aufnahme die Koordinaten einiger Kantenpunkte bestimmt und auf die realen Größenverhältnisse skaliert. Dies geschieht häufig mit Hilfe eines Bildes einer unaufgeschmolzenen Probe. An die so bestimmten Punkte wird ein theoretisches Profil des Tropfens angepaßt. Bei der Bestimmung der theoretischen Tropfenform kann wie folgt vorgegangen werden: Es werden  $x(s)$ ,  $z(s)$  sowie  $\varphi(s)$  als Funktionen der Kurvenlänge  $s$  eingeführt (siehe Abb. 6). In Gleichung (4) können  $R_1$  und  $R_2$  durch diese Funktionen beschrieben werden. Es entsteht ein gewöhnliches Differentialgleichungssystem, welches in entdimensionalisierter Form folgende Gestalt besitzt:

$$\frac{d\varphi(s)}{ds} = 2 + \frac{\Delta\rho g}{\gamma} R_0^2 z(s) - \frac{\sin(\varphi(s))}{x(s)} = 2 + B_0 z(s) - \frac{\sin(\varphi(s))}{x(s)},$$

$$\frac{dx(s)}{ds} = \cos(\varphi(s)),$$

$$\frac{dz(s)}{ds} = \sin(\varphi(s)),$$

$$x(0) = z(0) = \varphi(0) = 0, \quad (9)$$

worin  $R_0$  den Kurvenradius im Ursprung darstellt ( dort gilt:  $R_1 = R_2 =: R_0$ ) und  $\Delta\rho$  die Dichtedifferenz zwischen Flüssigkeit und Umgebung, die bei einer gasförmigen Umgebung in sehr guter Näherung durch die Dichte der Flüssigkeit  $\rho$  ersetzt werden kann. Das Gleichungssystem (9) kann nicht mehr analytisch gelöst werden und es muß auf existierende Tabellen ( z.B.: [Bas1883] ) oder numerische Verfahren zurückgegriffen werden. Die Anpassung der gefundenen Kurvenform an die Kantenpunkte geschieht üblicherweise mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate. Als Parameter des Fits werden die Koordinaten des Kurvenursprungs,  $R_0$  und die Bondzahl der Substanz mit  $R_0$  als charakteristischer Länge bestimmt. Aus der Bondzahl kann, bei Kenntnis der Dichte, die Oberflächenspannung bestimmt werden. Weiterhin kann aus der angepaßten Kurve der Kontaktwinkel  $\theta$  abgeleitet werden.

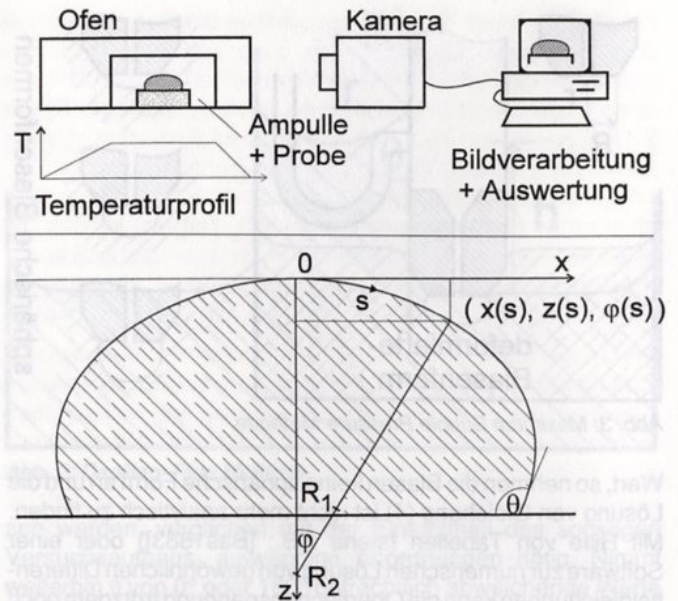


Abb. 6: *Sessile Drop* Methode

Der entscheidende Vorteil der *Sessile Drop* Technik liegt darin, daß die Probe in einen einfachen Aufbau integriert werden kann, in dem Sauberkeit, Dampfdruck und Temperatur relativ leicht kontrolliert werden können. Für die Messung ist es lediglich nötig, das Bild des Tropfens festzuhalten. Erkauft werden muß dieser Vorteil mit der Notwendigkeit einer Bildverarbeitung und einer komplexeren Auswertung als bei den bisher aufgezählten statischen Verfahren. Diese Nachteile wiegen allerdings nicht allzu schwer, da die numerische Behandlung heutzutage auf Computern schnell und ohne größere Probleme durchzuführen ist. Des weiteren existieren mittlerweile Meßgeräte, die die Zonenform mit einem Laserstrahl abtasten, somit den Bildverarbeitungsprozess drastisch erleichtern und die Berechnung der Oberflächenspannung automatisch durchführen [Fer94]. Eine Schwachstelle der *Sessile Drop* Methode liegt darin, daß die Dichte für die Bestimmung von  $\gamma$  bekannt sein muß und, aufgrund der Proportionalität von  $\gamma$  und  $\rho$ , Fehler in Dichtewerten sich ohne Dämpfung auf die Oberflächenspannung auswirken. Die *Sessile Drop* Methode eignet sich vor allem für problematische Substanzen und temperaturabhängige Messungen. Es ist wahrscheinlich, daß sie in der Zukunft wegen der raschen Fortentwicklung der Verwendung findenden Techniken in steigendem Maße angewandt werden wird.

Ein der *Sessile Drop* Technik sehr ähnliches Verfahren stellt die sogenannte *Pendant Drop* Methode dar. Es werden hier lediglich hängende statt liegender Tropfen betrachtet. Die Auswertung erfolgt analog und für die Vor- bzw. Nachteile gilt im wesentlichen das zur *Sessile Drop* Technik Gesagte.

Eine weitere, recht spezielle Variation der *Sessile Drop* Methode stellt die sogenannte *Liquid Zone* Technik dar. Insbesondere Kristallzüchter, die Floating-Zone Züchtungen durchführen, besitzen normalerweise Bilder ihrer Schmelzzonen. An die skalierten Kantenpunkte solcher Bilder lassen sich theoretische Kurven anpassen und aus den Fitparametern die Oberflächenspannung bestimmen. Allerdings tritt hier noch ein zusätzlicher Parameter  $r_0$  auf, nämlich der Radius (nicht Kurvenradius) der Zone am Koordinatenursprung. Der Temperaturkoeffizient kann mit der Methode nicht bestimmt werden. Dies liegt daran, daß eine Schmelzzone nicht isotherm ist. Ein gemessener Wert für  $\gamma$  stellt also einen Mittelwert über einen gewissen Temperaturbereich dar. Da die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung aber normalerweise recht gering ist, entsteht hieraus kein allzu großer Fehler für



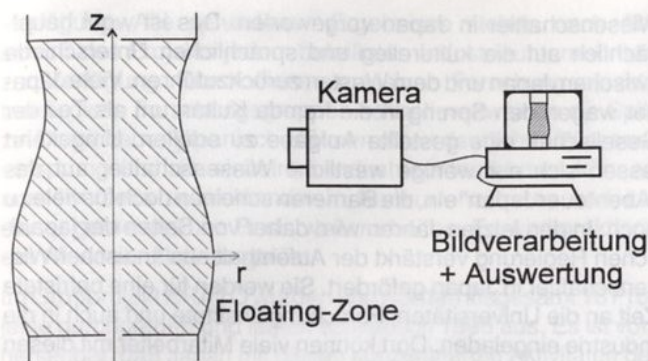


Abb. 7: Liquid Zone Methode

den Absolutwert. Des weiteren ist die Methode, wegen der zusätzlich an der Zone wirkenden Kräfte, nicht mit einer HF-Heizung kombinierbar. Die bisher im Kristallographischen Institut in Freiburg an Si und GaAs durchgeführten Messungen [Teg94] zeigen Streuungen im 10%-Bereich, was auf Abweichungen der Schmelzzone von der Idealsymmetrie zurückzuführen ist. Des weiteren ergeben sich nur aus Bildern großer, stark gekrümmter Zonen sinnvolle Werte. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß kleine, wenig gekrümmte Zonenformen nur geringfügig vom speziellen Wert der Oberflächenspannung abhängen. Ähnliche Experimente wurden von Nakatani et al. an InSb durchgeführt [Nak90]. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich die *Liquid Zone* Technik für die Abschätzung der Oberflächenspannung einer Substanz mit einer Genauigkeit von ungefähr 10% eignet. Eine Anwendung ist z.B. für Substanzen interessant, deren Oberflächenspannung unbekannt ist und die mit fremden Materialien stark reagieren.

### 3 Zusammenfassung

Es wurden verschiedene Methoden zur Messung der Oberflächenspannung vorgestellt und ihre Anwendbarkeit für in der Kristallzüchtung interessante Materialien kurz diskutiert. Interessant erscheinen besonders die *Levitated Drop* Technik unter Schwerelosigkeit als dynamische Methode sowie die *Sessile Drop* Technik als statische Methode wegen ihrer Anwendbarkeit auf problematische Substanzen sowie ihrer Eignung für temperaturabhängige Messungen. Es bleibt zu bemerken, daß die größten Fehleranteile in Werten der Oberflächenspannung wohl auf Ungenauigkeiten in den vorhandenen Dichtewerten zurückzuführen sind. Anstrengungen, präzisere Ergebnisse insbesondere für den Temperaturkoeffizienten der Dichte diverser Schmelzen zu erhalten, sind demzufolge nicht nur für das Verständnis der Auftriebskonvektion, sondern auch für das Verständnis oberflächenspannungsgetriebener Konvektion von Bedeutung.

### Literatur:

- [All72] C. Allen, "The surface tension of liquid metals", in S.Z. Beer, "Liquid metals", Dekker, New York (1972)
- [Ada90] A.W. Adamson, "Physical chemistry of surfaces", Wiley, New York (1990)
- [Bas1883] F. Bashforth und J.C. Adams, "An attempt to test the theories of capillary action", University Press, Cambridge (1883)
- [Egr91] I. Egrý, G. Lohöfer, P. Neuhaus, B. Feuerbacher, "Viskosität und Oberflächenspannung unterkühlter Schmelzen", DARA Symposium 1991 "Forschung unter Weltraumbedingungen", RWTH-Aachen, Aachen (1991)

- [Fer94] A. Semmier und D. Ferstl, "Laser scanning drop shape analysis" (Produktinformation), D. & R. Ferstl GmbH, Schönbergstr. 30, D-93155 Hemau
- [Har84] S.C. Hardy, "The surface tension of liquid silicon", J. Crystal Growth 69 (1984) 456
- [Nak90] I. Nakatani, K. Masumoto, S. Takahashi, I. Nishida, T. Kiyosawa und N. Koguchi, "Growth of single crystal InSb by floating zone method", J. Jpn Inst. Metals, 54 (1990) 1024
- [Pas91] A. Passerone, "Measuring surface tension in space", Microgravity Q. 1 (1991) 111
- [Rup91] R. Rupp und G. Müller, "Experimental study of the surface tension of molten GaAs and its temperature dependence under controlled As-vapor pressure", J. Crystal Growth 113 (1991) 131
- [Sch88] D. Schwabe, "Surface-tension-driven flow in crystal growth melts", in H.C. Freyhardt (Hrsg.), "Crystals - growth, properties, and applications", Springer, Berlin (1988)
- [Teg94] A. Tegetmeier, A. Cröll, K.W. Benz, "Bestimmung der Oberflächenspannung von Halbleiterschmelzen anhand von Schmelzonenformen", DGKK Tagungsband 94

## 6.3 Forschung in Japan

Matthias Göbbels Institut für Angew. Kristallogr. u. Mineralogie, RWTH Aachen, Jägerstraße 17/19, 52056 Aachen

Seit dem Ende des zweiten Weltkriegs hat Japan den steilen Aufstieg zu einer führenden Wirtschaftsmacht geschafft. Dies war unter anderem auch das Ergebnis intensiver Forschung und Entwicklung auf der Basis einer langfristig angelegten und konsequent verfolgten Forschungspolitik.

Im Unterschied zu den westlichen Ländern war Japan bis zum Ende des 19. Jahrhunderts eine geschlossene Einheit, die sich erst auf massiven äußeren Druck hin langsam öffnete. Damit wurde ein Entwicklungsprozeß des Landes eingeleitet, aus dem heute - gut 100 Jahre später - die Industriemacht Japan hervorging. Nach dem zweiten Weltkrieg schien aber diese Entwicklung gestoppt, Japan stand vor dem wirtschaftlichen Ende.

Zum Wiederaufbau der Wirtschaft war es notwendig, den Forschungsvorsprung der Industrienächte aufzuholen. Seit dieser Zeit verzeichnet sich ein ständiger Anstieg der Forschung in Japan. Besonders in diesen frühen Jahren wurde kaum in die Grundlagenforschung investiert. Die angewandte Forschung und besonders die Entwicklung von konkurrenzfähigen Produkten ermöglichten der Gesellschaft den Sprung in das Industriezeitalter.

Das Geheimnis dieses Erfolges Japans kann nicht auf einen einfachen Nenner gebracht werden. Viele Faktoren tragen dazu bei, wobei die Gesellschaftsstruktur wohl grundlegend ist. In der langen Geschichte Japans ist die Gesellschaft aufgrund der selbst auferlegten Isolation zu einer homogenen Einheit gewachsen. Das Miteinander steht weit vor dem Gegeneinander und ermöglicht eine absolute Konzentrierung des Leistungspotentials auf ein Ziel. Die Forschung findet in der Bevölkerung eine breite Zustimmung, die Akzeptanz technischer Neuerungen ist wesentlich höher als in westlichen Ländern. Es herrscht ein forschungsfreundliches Klima und die naturwissenschaftlichen Fächer haben einen hohen Stellenwert in der Schulausbildung. In neuerer Zeit werden aber auch in Japan kritische Stimmen laut, die die Forschung hinterfragen.



Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Koordination der Industrie und damit auch der Forschung durch hauptsächlich 3 staatliche Stellen: Das Wirtschaftsministerium (MITI - Ministry of International Trade and Industry), das Amt für Wissenschaft und Technologie (STA - Science and Technology Agency) und das Bildungsministerium (Ministry of Education).

Besonders das MITI bestimmt die langfristige Forschungspolitik Japans. Zahlreiche Sachverständigenräte analysieren die weltweit gesammelten Industrie- und Forschungsdaten und definieren damit die Ziele der Forschungspolitik. Dabei stehen die Entwicklung von Basistechnologien für die nächste Generation, die Überwindung von Energieengpässen und die Verbesserung der Lebensbedingungen der Gemeinschaft an höchster Stelle. Ein weiteres wichtiges Ziel ist die Förderung einer kreativen Industriestruktur.

Zunehmend verlagern sich die Forschungsschwerpunkte auf die Grundlagenforschung. Als eine führende Wirtschaftsmacht findet sich Japan nun in der Rolle des Vorreiters auf neuen Gebieten und muß die Forschung richtungsweisend anlegen.

Die Finanzierung der Forschung erfolgt zum größten Teil von Seiten der Industrie. Das MITI und auch die STA haben dabei die Rolle des Koordinators mit der Vorgabe der Forschungsrichtlinien inne. Der Staat sieht sich als Katalysator und Moderator und finanziert gezielt nur dort, wo die Industrie nicht fördert. Projekte, die keinen direkten wirtschaftlichen Nutzen haben oder zu umfangreich sind, können so mit Hilfe des Staates durchgeführt werden.

In der Industrie und in vielen staatlichen Forschungseinrichtungen wird angewandte Forschung und hauptsächlich Entwicklung betrieben. Die Priorität der Grundlagenforschung liegt bei den Universitäten und einzelnen staatlichen Forschungseinrichtungen. Es findet sich eine enge Zusammenarbeit zwischen staatlicher und privater Forschung und die ökonomische Verwertbarkeit ist die wichtigste Fragestellung bei der Bewertung und Förderung gemeinsamer Projekte. Die Umsetzung von der angewandten Forschung und Entwicklung in das marktreife Produkt vollzieht sich wohl in keinem Lande so schnell und zielstrebig wie in Japan. Eine systematische Suche nach Marktlücken und Bedarfsanalysen, verbunden mit der Entwicklung technologischer Neuerungen, ist ein wichtiger Faktor der Leistungsfähigkeit Japans. Ausgehend von der Gesellschaftsstruktur, der Erziehung und dem Ausbildungssystem findet sich überall eine harmonische Zusammenarbeit der Gruppe, das sogenannte "Teamwork". Der Prozess der Entscheidungsfindung, sei es auf dem Gebiet der Festlegung der Forschungsschwerpunkte oder bei der Auswahl einer Marktstrategie, ist in Japan etwas langwieriger als in den westlichen Ländern, da immer ein Konsens angestrebt wird. Nachdem aber eine Entscheidung getroffen wurde, wird ihr konsequent und effektiv auf breiter Basis gefolgt. Die ständige Kommunikation und Sorgfalt in der Arbeit schließen jeden als Teil des Ganzen mit ein. Aufgrund der Konsensfindung bei dem Entscheidungsprozess tritt eine neuerliche Hinterfragung selten auf. Einerseits ist diese harmonische Zusammenarbeit ein großer Vorteil, andererseits läßt sie dabei kaum Raum für Kreativität und "Querdenken". Diese in der Forschung unverzichtbare Kreativität findet sich nur bei einzelnen Personen, die dann auch entsprechend als Gruppenleiter oder in ähnlichen höhergestellten Positionen zu finden sind. Die Fähigkeit der Kreativität ist sehr oft auf Auslandsaufenthalte und internationale Kooperationen zurückzuführen. Japan ist sich dieser Tatsache schon seit langem bewußt und daher wurden und werden diese internationalen Kontakte und Aktivitäten stark gefördert. Oft wurde Japan das krasse Ungleichgewicht zwischen der hohen Zahl der japanischen Wissenschaftler im Ausland und der sehr geringen Zahl der ausländischen

Wissenschaftler in Japan vorgeworfen. Das ist wohl hauptsächlich auf die kulturellen und sprachlichen Unterschiede zwischen Japan und dem Westen zurückzuführen. Viele Japaner wagen den Sprung in die fremde Kultur, um als Teil der Gesellschaft eine gestellte Aufgabe zu erfüllen. Umgekehrt lassen sich nur wenige westliche Wissenschaftler auf das "Abenteuer Japan" ein, die Barrieren scheinen doch für viele zu hoch. In den letzten Jahren wird daher von Seiten der japanischen Regierung verstärkt der Aufenthalt ausländischer Wissenschaftler in Japan gefördert. Sie werden für eine befristete Zeit an die Universitäten, Forschungsinstitute und auch in die Industrie eingeladen. Dort können viele Mitarbeiter mit diesen Gastwissenschaftlern zusammenarbeiten und in Kontakt treten, und das Ungleichgewicht zwischen Japanern im Ausland und Ausländern in Japan kann sich so langsam abbauen. Besonders auf dem Gebiet der Grundlagenforschung ist internationale Zusammenarbeit unverzichtbar, will man an der Spitze der Forschung stehen.

Ausgehend von der Anregung und Koordination ist auch die räumliche Konzentration der Forschung ein konsequenter weiterer Schritt. Im Jahr 1963 wurde aus diesem Grund etwa 70 km nordöstlich von Tokyo die Wissenschaftsstadt Tsukuba gegründet. Durch die gemeinsame Ansiedlung von staatlichen und privaten Forschungsstätten und einer Universität an einem Ort sollte die Kommunikation untereinander und die Durchführung gemeinsamer Projekte stimuliert werden. Tsukuba ist heute eines der größten Forschungszentren der Welt, wo mehr als 60 Institute und andere Einrichtungen zu finden sind. Die Forschungsrichtungen reichen unter anderen von Meteorologie über Geologie, Materialwissenschaften, Raumfahrt, Biologie zu Landwirtschaft und Fischerei. Ständig sind dort mehrere hundert Wissenschaftler aus den verschiedensten Ländern zu Gast. Die Gründung weiterer Forschungszentren, wie z.B. bei Osaka sind in der Planung. Neben der Förderung der Forschung werden damit zusätzlich die ländlichen Gebiete belebt und neue Arbeitsplätze geschaffen.

Auch in Japan trat in den letzten Jahren eine Rezession auf. Anders als in den meisten Ländern wurde auf diese Entwicklung mit der verstärkten Förderung der Forschung reagiert. Nicht das Zusammenschrumpfen der Forschung oder sogar ein Schließen von Labors und der damit unweigerliche Verlust des Wissens und des Forschungspotentials, sondern eine verstärkte Suche nach verbesserten oder neuen Produkten und eine Intensivierung der Grundlagenforschung waren die Antwort Japans.

Kurzfristig mag ja das Schließen oder Reduzieren von Forschungsaktivitäten ein finanzieller Vorteil sein, bedeutet aber langfristig den Stillstand und das Ende der Konkurrenzfähigkeit. Eine Investition in die Zukunft, die Suche nach neuen Märkten und die Intensivierung der Forschung, sind der einzige Weg, um in der Zukunft noch marktführend zu sein.

Diese Investition in die Zukunft wurde in Japan schon zu Anfang der 80er Jahre begonnen. Ein großangelegtes Projekt zur Grundlagen- und angewandten Forschung, ERATO (Exploratory Research for Advanced Technology), wurde ins Leben gerufen. Die STA koordiniert und fördert dieses Großprojekt. Im Laufe der Jahre wurden darin die unterschiedlichsten Projekte aus den Gebieten der Materialwissenschaften, Elektronik, Biochemie, Gentechnologie, und anderen gestartet. Im Rahmen der einzelnen Projekte werden führende Wissenschaftler aus unterschiedlichen Industrieunternehmen unter Leitung von Spezialisten aus staatlichen Forschungsinstituten in einer Gruppe zusammengebracht. Dort wird das Projekt gemeinsam für eine Dauer von 5 Jahren durchgeführt. Die Wissenschaftler werden weiter von ihrer Firma finanziert und der Staat stellt die Labors und Forschungsmittel zur



Verfügung. Alle gefundenen Ergebnisse stehen nach Abschluß des Projekts jedem beteiligten Industrieunternehmen zur Verfügung. Durch diesen massiven Forschungseinsatz treten diese Forschungsgruppen schnell weltweit an die Spitze. Damit haben japanische Firmen einen deutlichen Wissensvorsprung und die einzelnen Industrieunternehmen können nun ihrerseits untereinander in Konkurrenz treten und auf dieser gemeinsamen Basis weiterarbeiten. Es wird praktisch ein Wissensschub ausgelöst.

Im Großprojekt ERATO wurden und werden insgesamt 16 Projekte durchgeführt und laufen schließlich 1995 aus. Es ist vorhersehbar, daß Japan mit diesen konzentrierten Aktivitäten der eigenen Wirtschaft einen deutlichen Vorsprung vermittelt hat.

So werden z.B. im "Kimura Metamelt"-Projekt die Eigenschaften von Schmelzen untersucht. Besonderes Interesse gilt dabei Schmelzen von Oxiden und Halbleitern. Zeitabhängige Änderungen der Schmelze im Hinblick auf Struktur und Verhalten werden untersucht. Die Anwendbarkeit von Röntgenstreuung und Kleinwinkelbeugung zur Untersuchung der Schmelzstruktur werden erforscht. Viskosität, Dichte, Oberflächenspannung und thermische Diffusion sollen mit nicht-linearer Laserspektroskopie untersucht werden. Mit all den gefundenen Ergebnissen wird angestrebt, die Mikrostruktur und Ordnung von Schmelzen besser verstehen zu können, um zu neuen Materialien und verbesserten Züchtungstechniken zu gelangen. Ein Fernziel ist die simulierte Kristallzüchtung im Computer und dadurch die maßgeschneiderte Entwicklung der notwendigen Anlagen und Verfahren.

Die Organisation der Forschung in der Industrie ist vom jeweiligen Unternehmen, der Firmenpolitik und den angestrebten

## ORGANIZATION CHART

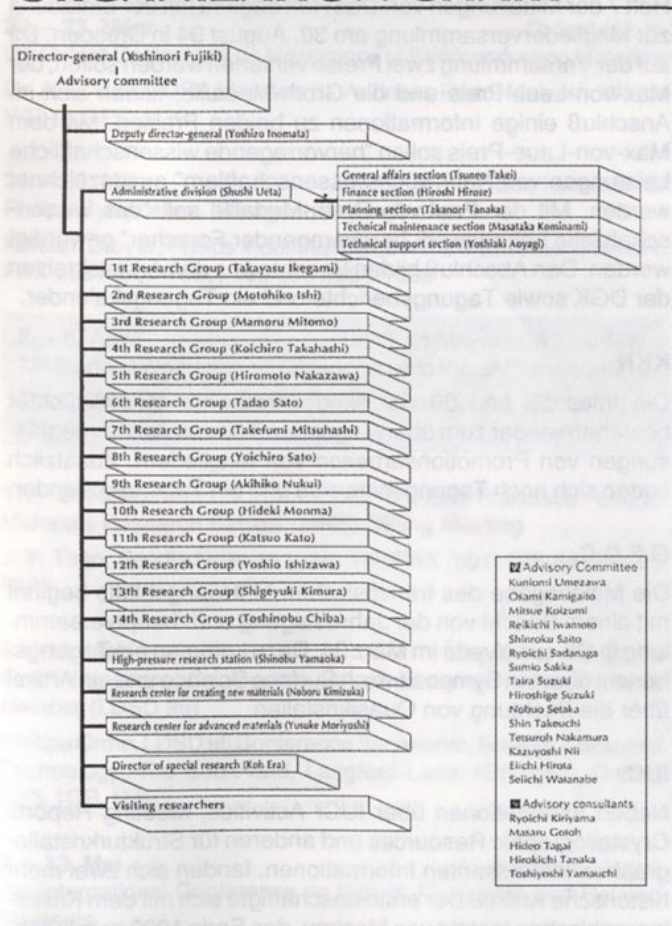


Bild 1: Die Organisation des NIRIM (National Institute for Research in Inorganic Materials). Quelle: Informationsschrift des NIRIM 1993

## CONTENTS OF GROUP RESEARCHES

Name	Research Materials	Research period
The 1st Research Group	Yttria [Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	1993~'97
The 2nd Research Group	Ternary Silver Sulfide [Ag-M-S]	1992~'96
The 3rd Research Group	Silicon Nitride [Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ]	1992~'96
The 4th Research Group	Barium Perovskite [ABO <sub>3</sub> ]	1993~'97
The 5th Research Group	Smectite [E <sub>2</sub> (M <sub>1-2</sub> )(Si,Al) <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O]	1990~'94
The 6th Research Group	Boron Carbonitride [B-C-N]	1991~'95
The 7th Research Group	Titanogallates [A <sub>2</sub> (Ti,Ga) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]	1989~'93
The 8th Research Group	Diamond [C]	1989~'93
The 9th Research Group	Tellurate Glass [TeO <sub>2</sub> ·MO <sub>2</sub> ]	1990~'94
The 10th Research Group	Apatitic Compounds [Ca <sub>10</sub> (H <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O]	1991~'95
The 11th Research Group	Layered Multinary Lanthanum Oxide [La-M-O]	1992~'96
The 12th Research Group	Tungsten Carbide [WC]	1989~'93
The 13th Research Group	Photorefractive Crystals [Bi <sub>2</sub> (Ge,Si)O <sub>12</sub> ]	1993~'97
The 14th Research Group	Cobalt Oxide [CoO]	1990~'95
High-Pressure Research Station	Development of the Technology to Produce Ultra High Pressures	1977~
Research Center for Creating New Materials	Research and Creation of New Materials	1990~
Research Center for Advanced Materials	Development of Advanced Materials	1993~

Bild 2: Die Schwerpunkte der einzelnen Forschungsgruppen. Quelle: Informationsschrift des NIRIM 1993

Forschungszielen abhängig. Einblicke in diese Strukturen sind Außenstehenden meist verwehrt. Die staatlichen Forschungsinstitute hingegen informieren ausführlich über ihre Organisation und Forschungsaktivitäten. Als Beispiel soll das Materialforschungsinstitut NIRIM (National Institute for Research in Inorganic Materials) vorgestellt werden.

Das NIRIM war 1966 eine der ersten Forschungsstätten, die sich in der Wissenschaftsstadt Tsukuba ansiedelten. Die Wissenschaftler am NIRIM kommen aus der Mathematik, Informatik, Physik, Chemie und den Geowissenschaften und arbeiten in der Grundlagenforschung. Das Institut besteht aus verschiedenen Gruppen mit unterschiedlichen, manchmal übergreifenden Fragestellungen. Nach der Auswahl des jeweiligen Forschungsschwerpunktes der einzelnen Projekte finden sich die an der Mitarbeit interessierten Wissenschaftler in einer Gruppe zusammen und bearbeiten die Problemstellung für die Dauer von 5 Jahren. Danach muß das Projekt abgeschlossen sein, die Gruppe wird aufgelöst und neue Projekte werden erarbeitet. Dieser regelmäßige Wechsel ermöglicht eine hohe Flexibilität, neuen Forschungsrichtungen zu folgen und die ideal zusammengesetzte Gruppe für das jeweilige Thema zu bilden. Damit sind auch die Wissenschaftler gefordert, sich häufig mit neuen Fragestellungen zu befassen.

Neben der Verwaltung existieren 14 Forschungsgruppen, eine Hochdruckforschungsstation, eine Forschungsstelle für die Findung und Untersuchung neuer Materialien und eine Forschungsgruppe für "ADVANCED" Materialien. Die Organisation des NIRIM für 1994 ist in Bild 1 und die Forschungsschwerpunkte der einzelnen Gruppen sind in Bild 2 dargestellt.



## TAGUNGSKALENDER

1994

**16. November** Staffs / U.K.  
Modelling of Precipitation and Crystallisation Processes  
Dr. R. A. Jackson, Dept. of Chemistry, Keele University, Keele,  
Staffs ST5 5BG, U.K.

**28. November – 3. Dezember** Boston (MA) / U.S.A.  
Materials Research Society (MRS) Fall Meeting  
Theodore M. Besmann, Tel./FAX (001)-615-574-6852 / 6918

**5. – 9. Dezember** Waikola (HI) / U.S.A.  
The World Conference on Photovoltaic Energy Conversation  
(WCPC 94)  
Dr. Dennis J. Flood, NASA Lewis Research Center, MS 302-1,  
21000 Brookpark Road Cleveland, OH 44135, U.S.A.

1995

**6. – 15. Februar** Madras / Indien  
International School on Advanced Electronic Materials  
Prof. P. Ramasamy, Crystal Growth Centre, Anna University,  
Madras 600 025, India

**6. – 8. März** Darmstadt / D  
3. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie  
(DGK)  
TU Bergakademie Freiberg, Dezernat Wissens- und Technologietransfer,  
z. Hd. Frau H. Schumann, Akademiestr. 6, 09596 Freiberg

**20. – 23. März** Oxford / U. K.  
9th Oxford Conference on Microscopy of Semiconducting Materials  
Dr. A. G. Cullis, DRA Malvern, St. Andrews Road, Malvern, Worcs  
WR 14 3 PS, U.K.

**21. – 23. März** Bad Hersfeld / D  
Philips-Symposium "Röntgenbeugung"  
Kersten Dreyer, Philips Industrial Electronics Deutschland GmbH,  
FAX 0561/ 501-1580, Tel. 0561/501-1539

**2. – 6. April** Fort Meyers (FL) / U.S.A.  
7th Biennial Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy  
TMS, 420 Commonwealth Drive, Warrendale, PA 15086-7514,  
U.S.A.

**17. – 21. März** San Francisco / U.S.A.  
Materials Research Society (MRS) Spring Meeting  
J. Y. Tsao, Sandia National Labs, Tel./FAX (001) 505-844-7092 /  
8985

**8. – 10. Mai** Singapore / Malaysia  
First International Conference on Low Dimensional Structures &  
Devices (LDSD 95)  
Phillipa Orme, LDSD 95 Conference Secretariat, Elsevier Advanced  
Technology, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford  
OX5 1GB, U.K.

**9. – 13. Mai** Sapporo / Japan  
7th International Conference on Indium Phosphide and Related  
Materials  
IPRM'95, IEEE/LEOS, 445 Hoes Lane, Piscataway, NJ 08854,  
U.S.A.

**2. – 12. Juni** Erice / Italien  
Crystallography and Supramolecular Chemistry, 22nd Crystallo-  
graphic Course at the Ettore Majorana Centre  
Prof. P. Spadon, Dip. di Chimica Organica, Univ. of Padova, Via  
Marzolo 1, I-35131 Padova, Italy

**11. – 16. Juni** Banff / Canada  
Monitoring and Control Techniques for Intelligent Epitaxy  
Engineering Foundation, 345 East 47th Street, New York, NY  
10017, U.S.A.

**11. – 16. Juni** La Hague / NL  
International Summer School on Crystal Growth (ISSCG-9)  
Prof. Dr. J. P. J. M. van der Eerden, Univ. Utrecht, P.O. Box  
80082, 3508 TB Utrecht, The Netherlands

**20. Juni** La Hague / NL  
DGKK Jahreshauptversammlung 1995  
Dr. H. Walcher, FhG-IAF, 79108 Freiburg, Tullastr. 73

**18. – 23. Juni** La Hague / NL  
11th International Conference on Crystal Growth (ICCG-XI)  
CONGREX Holland BV, Keizersgracht 782, 1017 EC Amster-  
dam, The Netherlands, Fax.: + 3120 625 9574

**25. – 28. Juni** Gent / Belgien  
6th European Workshop on Metal-Organic Vapour Phase  
Epitaxy and Related Growth Techniques  
Ingrid Moerman (EW-MOVPE VI), University of Gent – IMEC,  
Dept. of Information Technology (INTEC), St.-Pietersnieuwstraat  
41, B-9000 Gent, Belgium

**6. – 11. August** Lund / Schweden  
16th European Crystallographic Meeting  
Ake Oskarsson (Chairman), Dept. of Inorg. Chem. 1, Chemical  
Center, Lund U., P.O. Box 124, S-221 00 Lund, Schweden

**14. – 16. August** La Jolla (CA) / U.S.A.  
5th International Conference on Chemical Beam Epitaxy and  
Related Growth Techniques (ICBE-5)  
Prof. Ch. W. Tu, ICBE-5 Chair, University of California, San Diego,  
Dept. of ECE, Mail Code 0407, La Jolla, CA 92093-0407, U.S.A.

**13. – 18. August** Edinburgh / U.K.  
7th International Conference on II-VI Compounds  
Dr. Kevin Prior, Dept. of Physics, Heriot-Watt University, Edinburgh,  
EH14 4 AS, U.K.

**28. August – 1. September** Cheju Island / Korea  
22st International Symposium on Compound Semiconductors  
Prof. Young Se Kwon, Secretary of ISCS-22, Dept. of Engineering,  
Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon 305-  
701, Korea

**18. – 21. September** Kyoto / Japan  
6th International Conference on Silicon Carbide and Related  
Materials (ICSCRM95)  
Dr. S. Yoshida, Program Chairman, Materials Science Div., Agency  
of Industrial Science and Technology, MITT, 1-1-4, Umezono,  
Tsukuba, Ibaraki 305 Japan

1996

**8. – 17. August** Seattle / U.S.A.  
17th Congress and General Assembly of the International Union  
of Crystallography (IUCr)  
Prof. R. F. Bryan, Dept. of Chem., University of Virginia,  
Charlottesville, VA 22903, U.S.A.

**Sommer/Herbst** U.S.A.  
9th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE IX)  
Prof. K. L. Wang Dept. of Electrical Engineering, University of  
California, Los Angeles, CA, U.S.A.



# DGKK - STICHWORTLISTE

## KRISTALLHERSTELLUNG

### ZÜCHTUNGSMETHODEN

- 110 Schmelzzüchtung
  - 111 Czochralski
  - 112 LEC
  - 113 Skull / kalter Tiegel
  - 114 Kyropoulos
  - 115 Bridgman
  - 116 Schmelzzonen
  - 117 gerichtetes Erstarren
  - 118 Verneuil
  - 119 andere Methoden

- 120 Gasphasenzüchtung
  - 121 CVD, CVT
  - 122 PVD, VPE
  - 123 MOCVD
  - 124 MBE, MOMBE
  - 125 Sputterverfahren
  - 129 andere Methoden

- 130 Lösungszüchtung
  - 131 wässrige Lösung
  - 132 Gelzüchtung
  - 133 hydrothermal
  - 134 Flux
  - 135 LPE
  - 136 THM
  - 139 andere Methoden

- 140 weitere Verfahren
  - 141  $\mu$ -g Züchtung
  - 142 Hochdrucksynthese
  - 143 Explosionsverfahren
  - 144 Elektrokristallisation
  - 145 Rekristallisation/Sintern
  - 149 andere Verfahren

- 150 Reinstoffherstellung

### MATERIALZUSAMMENSETZUNG

- 210 Elemente
  - 211 Graphit
  - 212 Diamant, diamantartiger K.
  - 213 Silizium
  - 214 Germanium
  - 215 Metalle
  - 219 andere Elemente

- 220 Verbindungen
  - 221 binäre Verbindungen
  - 222 ternäre Verbindungen
  - 223 multinäre Verbindungen
  - 231 IV-IV
  - 232 III-V
  - 233 II-VI
  - 234 Oxide, Ferroelektrika
  - 235 metallische Legierungen
  - 236 Supraleiter
  - 237 Halogenide
  - 238 organische Materialien
  - 239 andere Verbindungen

### WACHSTUMSFORMEN

- 311 Massivkristalle
- 312 dünne Schichten, Membrane
- 313 Fasern
- 314 Massenkristallinat
- 321 Einkristalle
- 322 Polykristalle

- 323 amorphe Materialien, Gläser
- 324 Multischicht-Strukturen
- 325 Keramik, Verbundwerkstoffe
- 326 Biokristallinat
- 327 Flüssigkristalle
- 328 Polymere
- 329 andere Materialtypen

### KRISTALLBEARBEITUNG

- 411 Tempern
- 412 Sägen, Bohren, Erodieren
- 413 Schleifen, Läppen, Polieren
- 414 Laserstrahl-Bearbeitung
- 421 Lithographie
- 422 Ionenimplantation
- 423 Mikrostrukturerung

### KRISTALLCHARAKTERISIERUNG

#### KRISTALLEIGENSCHAFTEN

- 510 grundlegende Eigenschaften
  - 511 Stöchiometrie
  - 512 Phasenreinheit
  - 513 Struktur, Symmetrie
  - 514 Morphologie
  - 515 Orientierungsverteilung
  - 516 Phasenumwandlungen
- 520 Strukturdefekte / Struktureigenheiten
  - 521 Punktdefekte, Dotierung
  - 522 Versetzungen
  - 523 planare Defekte, Verzwilligung
  - 524 Korngrenzen
  - 525 Einschlüsse, Ausscheidungen
  - 526 Fehlrdnungen
  - 527 Überstrukturen
- 530 Mechanische Eigenschaften
  - 531 Elastische Eigenschaften
  - 532 Härte
  - 533 Bruchmechanik
- 540 Thermische Eigenschaften
  - 541 Wärmeausdehnung
  - 542 kritische Punkte
- 550 Elektrische Eigenschaften
  - 551 Leitfähigkeit
  - 552 Ladungsträger-Eigenschaften
  - 553 Ionenleitung
  - 554 Supraleitung

- 560 Optische Eigenschaften
- 570 Magnetische Eigenschaften

- 580 Weitere Eigenschaften
  - 581 Diffusion
  - 582 Korrosion
  - 583 Oberflächen-Rekonstruktion

#### MESSMETHODEN

- 610 chemische Analytik
  - 611 chemischer Aufschluß
  - 612 Ätzmethoden
  - 613 AAS, MS
  - 614 thermische Analyse
- 620 Mikroskopie
  - 621 lichtoptische Mikroskopie
  - 622 Elektronenmikroskopie
  - 623 Rastertunnel-Mikroskopie
  - 624 Lumineszenz-Topographie

- 630 Beugungsmethoden
  - 631 Röntgendiffraktometrie
  - 632 Röntgentopographie
  - 633 Gammadiffraktometrie
  - 634 Elektronenbeugung
  - 635 Neutronenbeugung

- 640 Spektroskopie, Spektrometrie
  - 641 UV-, VIS-, IR-, Fourier-
  - 642 Raman-, Brillouin-
  - 643 Kurzzeit-Spektroskopie
  - 644 NMR, ESR, ODMR
  - 645 RBS, Channeling
  - 646 SIMS, SNMS

- 650 Oberflächenanalyse
  - 651 LEED, AUGER
  - 652 UPS, XPS

- 660 Elektrische Charakterisierung
- 670 Andere Meßmethoden

### MATHEMATISCHE BEHANDLUNG

- 710 Kristallwachstum
  - 711 Keimbildung
  - 712 Wachstumsvorgänge
  - 713 Transportvorgänge
  - 714 Rekristallisation
  - 715 Symmetrieaspekte
  - 716 Kristallmorphologie
  - 717 Phasendiagramme
- 730 Materialeigenschaften
  - 731 thermodyn. Berechnungen
  - 732 elektrochem. Berechnungen
  - 733 Bandgap-Engineering (physik.)
  - 734 Crystal-Engineering (biolog.)
  - 735 Defect-Engineering
- 750 Prozessparameter
  - 751 Temperaturverteilung
  - 752 Konvektion

### ENTWICKLUNG / VERTRIEB / SERVICE

- 810 Anlagen / Komponenten
  - 811 Züchtungsapparaturen
  - 812 Prozess-Steuerungen
  - 813 Sägen, Poliereinrichtungen
  - 814 Öfen, Heizungen
  - 815 Hochdruckpressen
  - 816 mechanische Komponenten
  - 817 elektrische Komponenten
  - 818 Meßeinrichtungen
- 830 Zubehör
  - 831 Zubehör für Kristallzüchtung
  - 832 Zubehör für Kristallbearbeitung
  - 833 Zubehör für Materialanalyse
  - 834 Ausgangsmaterialien
  - 835 Kristalle
  - 836 Lehrmaterial, Kristallmodelle
  - 837 Rechenprogramme
- 850 Service
  - 851 Anlagenplanung
  - 852 Anwendungsberatung
  - 853 Materialanalyse (als Service)



Wenn Sie auf dem Gebiet Kristallwachstum, -züchtung, -charakterisierung und -anwendung tätig und noch nicht Mitglied der Deutschen Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung (DGKK) sind, so treffen Sie eine wichtige Entscheidung und

## werden Sie Mitglied der DGKK!

Sie sind willkommen in einem Kreis von über 400 Fachkollegen, die einer Gesellschaft angehören, deren Zweck ist

- Forschung, Lehre und Technologie auf dem Gebiet von Kristallwachstum und Kristallzüchtung zu fördern,
- über entsprechende Arbeiten und Ergebnisse durch Tagungen und Mitteilungen zu informieren,
- wissenschaftliche Kontakte unter den Mitgliedern und die Beziehung zu anderen wissenschaftlichen Gesellschaften zu fördern, sowie
- die Interessen ihrer Mitglieder auf nationaler und internationaler Ebene im Sinne der Gemeinnützigkeit zu fördern.

DGKK-Schriftführer  
Dr. H. Walcher  
Fraunhofer-Gesellschaft  
Inst. f. Angew. Festkörperphysik  
Tullastraße 72  
D-79108 Freiburg

Damit kann die Gesellschaft zu einer wesentlichen Unterstützung Ihrer beruflichen Aktivitäten beitragen. Zögern Sie daher nicht und senden Sie noch heute das ausgefüllte Anmeldeformular ab!  
(Jahresbeitrag DM 30,—, für Studenten DM 15,—)

## Antrag auf Mitgliedschaft / Änderung

Ich (Wir) beantrage(n) hiermit die Mitgliedschaft in der Deutschen Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung e. V. (DGKK).

- Art der Mitgliedschaft:  ordentliches Mitglied  
 studentisches Mitglied  
 korporatives Mitglied

Gewünschter Beginn der Mitgliedschaft: \_\_\_\_\_

Dienstanschrift: \_\_\_\_\_  
(Name) (Vorname) (Titel) (Beruf)

\*) \_\_\_\_\_  
(Firma, Institut, etc.)

\_\_\_\_\_  
(Straße, Haus-Nr.)

\_\_\_\_\_  
(PLZ, Ort) (Telefon) \_\_\_\_\_

(FAX) \_\_\_\_\_

Privatanschrift: \_\_\_\_\_  
(Straße, Haus-Nr.) E-mail \_\_\_\_\_

\*) \_\_\_\_\_  
(PLZ, Ort) (Telefon) \_\_\_\_\_

(FAX) \_\_\_\_\_

Wissenschaftliche Interessen- und Erfahrungsgebiete (Stichworte):

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Tätigkeit und Erfahrung mit maximal 10 Stichwortnummern charakterisieren (s. Liste).

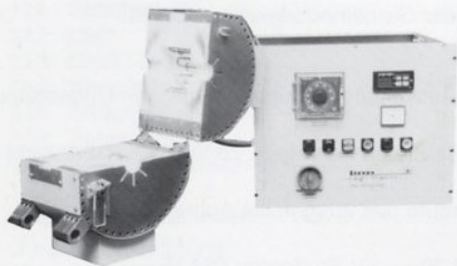
1.:.....; 2.:.....; 3.:.....; 4.:.....; 5.:.....; 6.:.....; 7.:.....; 8.:.....; 9.:.....; 10.:.....;

\_\_\_\_\_ den \_\_\_\_\_  
(Unterschrift)

\*) bitte unbedingt ankreuzen, unter welcher Anschrift der Schriftwechsel geführt werden soll.

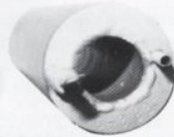


# VORSPRUNG DURCH MODERNSTE TECHNIK



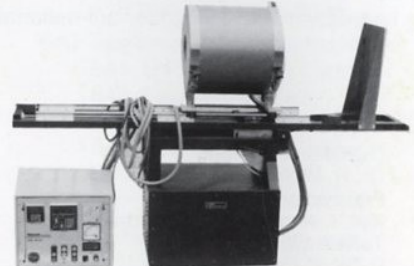
## FuE-Rohröfen

kompakte Hochtemperatur-Rohröfen zum Einbau in Kristallziehanlagen. Temperaturbereiche: 1300° C, 1500° C und 1700° C optional bis 2300° C.



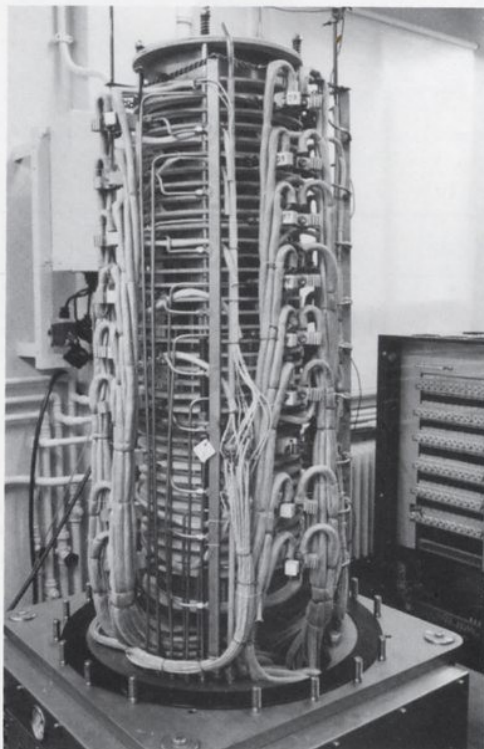
## kostengünstige Heatpipes

zur Etablierung von hochisothermen Prozeßbedingungen. Temperaturbereiche: 350-550° C und 550-990° C; Standard; Innendurchm. 20-95 mm; Längen 200-1000 mm lieferbar; Sondermaße auf Anfrage.



## Rohröfen

um 90° kippbar, ermöglicht horizontalen und vertikalen Betrieb; verfahrbar von 2 bis 200 mm/h; 1 oder 3 beheizte Zonen; Temperaturbereich bis 1700° C (vertikal); 100 % Faserisolierung; verschiedene Gerätegrößen.



ohne 50 bar Autoklav

**ACHEMA 05.-11. 06. 1994**  
Halle: 6.3 Stand: C 14



## Hochfrequenz-Generatoren

durch geringe Spulenspannung gut geeignet zum Einbau in **Schutzgas oder Vakuum-Anlagen**, mit Suszeptor als Substrateizer für Epitaxi, Erzeugung höchster Temperaturen zur Einkristallzucht, z.B. Oxidkristalle.

ohne Abb.

**Safir-Formteile:** Platten, Rohre bis Durchmesser 40 mm und Länge 1000 mm, sowie Tiegel. Verwendung u.a. als Thermoelement-Schutzrohr oder Bestandteil von Ziehgestängen.

## Kristallzüchtungsanlagen

Computergesteuerte Hochdruck-Multizonenofenanlage mit bis zu 32 Heiz- und Kühlzonen in Kaltwandtechnik zur Herstellung von defektarmen III-V- und II-VI-Halbleitereinkristallen nach dem Gradient-Freeze-Verfahren.

**THERMPROCESS / GIFA 15.-22. 06. 1994**  
Halle: 9 Stand: D31-E32 / Halle: 12 Stand: E33

Sonderanlagen  
nach  
Kundenspezifikationen!

**linn**  
High Therm

Heinrich-Hertz-Platz 1  
D-92275 Hirschbach  
Tel. 09665-9140-0  
Fax 09665-1720