

Abschließender Sachbericht

Züchtung von hochqualitativen SrTiO₃-Volumenkristallen

Leibniz-Einrichtung: Leibniz Institut für Kristallzüchtung

Aktenzeichen: SAW-2013-IKZ-2

Projektlaufzeit: 01.03.2013 – 29.02.16

Ansprechpartner: Dr. Christo Gugushev

Executive Summary

Zielsetzung

SrTiO₃-Einkristalle gehören zu den verbreitetsten Substratmaterialien für dünne kristalline Schichten. Da die im Herstellungsprozess bedingte geringe Qualität der kommerziell verfügbaren Kristalle die Ausweitung ihrer Anwendung auf verschiedene moderne Gebiete ausschließt, bestand das Ziel des Projektes in der Entwicklung eines neuen Prozesses zur Züchtung von qualitativ deutlich verbesserten Einkristallen. Großvolumige Einkristalle hoher Qualität werden in der Regel aus der Schmelze gezüchtet. Deshalb stand die Entwicklung einer Schmelzzüchtungsmethode für SrTiO₃ bei diesem Vorhaben im Fokus.

Vorgehensweise

Die Czochralski-Methode ist, bedingt durch ihren hohen Automatisierungsgrad, die generell bestgeeignete Methode für die Züchtung von hochqualitativen Einkristallen aus der Schmelze. Aufgrund von Wachstumsinstabilitäten war es bisher jedoch nicht gelungen, sie erfolgreich zur Züchtung von SrTiO₃-Einkristallen (STO) einzusetzen. Da ihr Einsatz aber anzustreben war, sind zunächst die Ursachen der Wachstumsinstabilitäten erforscht worden. Sie liegen im ungenügenden Strahlungswärmetransport durch den Kristall bei hohen Temperaturen. Es gelang zwar, die Czochralski-Methode für die STO-Züchtung zu modifizieren, jedoch blieb die erreichte Kristallperfektion wegen der zwingend notwendigen, manuellen Prozesssteuerung und der hohen Wachstumsraten hinter den gesteckten Zielen zurück. Deshalb wurde versucht, durch Einsatz von nichtstöchiometrischen Schmelzen (TSSG-Methode) und von Formgebern (EFG-Methode) die Wachstumsinstabilitäten zu unterdrücken. Darüber hinaus wurde der Einfluss der Keimkristallorientierung, der Züchtungsatmosphäre, spezieller Dotierungen und von elektrischen Feldern auf die Kristallqualität untersucht. Die Materialeigenschaften der Kristalle (chemische Zusammensetzung, strukturelle Qualität, optische und elektrische Eigenschaften) wurden durch eine breite Palette von Methoden untersucht.

Ergebnisse

Im Rahmen des Projektes wurde das technologische Know-how zur Züchtung von qualitativ hochwertigen SrTiO₃-Kristallen in forschungsrelevanter Größe erarbeitet. Diese Kristalle eignen sich als valider Ausgangspunkt für ein zukünftiges Upscaling. Die beiden zielführenden Methoden, die TSSG- und die EFG-Methode, wurden weltweit erstmals zur Züchtung von STO-Volumenkristallen erfolgreich eingesetzt und so weit entwickelt, dass mit ihnen erstmals STO-Volumenkristalle besserer Qualität als bisher verfügbar, gezüchtet werden konnten. Der Einsatz der TSSG-Methode ermöglichte eine Absenkung der Wachstumstemperatur um ca. 340 K auf Werte unterhalb von 1740 °C und damit eine deutliche Verbesserung des Strahlungswärmetransportes durch den Kristall. Dies führte zur vollständigen Unterbindung der Wachstumsinstabilitäten während der Züchtung. Aber auch bei Züchtung aus stöchiometrischen Schmelzen, d.h., bei Temperaturen oberhalb von 2080 °C, konnte durch den Einsatz eines Formgebers (EFG-Methode), der dem Kristall eine definierte Form aufzwingt, der Einfluss der Wachstumsinstabilitäten ausgeschlossen werden. Mittels der Czochralski-Methode waren zwar ebenfalls Volumen Kristalle gezüchtet worden, deren Qualität die der kommerziellen Kristalle jedoch nicht wesentlich überstieg.

Inhaltsverzeichnis

1	Ausgangsfragen und Zielsetzung des Vorhabens.....	4
2	Entwicklung der durchgeführten Arbeiten und wesentliche Ergebnisse	5
3	Erreichte strukturelle Qualität der Kristalle und Diskussion im Hinblick auf den relevanten Forschungsstand	11
4	Publikationsliste und Qualifizierungsarbeiten.....	14
4.1	Publikationen in Fachzeitschriften	14
4.2	Eingeladene Vorträge.....	15
4.3	Weitere Vorträge auf Konferenzen und Workshops.....	15
4.4	Poster.....	16
4.5	Qualifizierungsarbeiten.....	16
5	Zusammenfassung und Ausblick	17
6	Quellenangaben	18

1 Ausgangsfragen und Zielsetzung des Vorhabens

Ziel des Projektes war die Entwicklung eines Prozesses zur Züchtung von hochqualitativen zylindrischen SrTiO_3 -Einkristallen aus der Schmelze. Die Qualität, insbesondere die Versetzungsdichte, von kommerziell verfügbaren Kristallen sollte hierbei deutlich übertroffen werden. Hochqualitative Kristalle bilden in Form von polierten Substraten die Voraussetzung für den angestrebten Fortschritt in Gebieten, wie u.a. der oxidbasierten Mikroelektronik und Sensorik.

Die grundsätzlich beste Züchtungsmethode für hochperfekte Volumenkristalle, die Czochralski-Methode, sollte zunächst hinsichtlich Ihrer Eignung für SrTiO_3 durch eine breite Palette von Versuchen untersucht werden. Modifizierungen der thermischen Umgebung des wachsenden Kristalls waren für eine Optimierung der Wachstumsbedingungen vorgesehen um Wachstumsinstabilitäten zu unterdrücken. Des Weiteren sollte der Einfluss der Keimkristallorientierung, der Züchtungsatmosphäre, spezieller Dotierungen und von elektrischen Feldern auf die Kristallqualität sowie auf die Kristallform untersucht werden. Die Projektplanung beinhaltete auch den Einsatz von nichtstöchiometrischen Schmelzen (TSSG-Methode) sowie den Einsatz von Formgebern (EFG-Methode). Die Materialeigenschaften (chemische Zusammensetzung, strukturelle Qualität, optische und elektrische Eigenschaften) der Kristalle sollten parallel und kontinuierlich untersucht werden, um die bestgeeignetsten Wachstumsbedingungen für hochqualitative Kristalle zu identifizieren.

2 Entwicklung der durchgeführten Arbeiten und wesentliche Ergebnisse

Für das Erreichen des im Antrag formulierten Projektziels waren keine Abweichungen vom ursprünglichen Konzept notwendig. Im Rahmen des dreijährigen Projektes wurden umfangreiche grundlagenorientierte Studien zur Züchtung von STO-Kristallen mit hoher Perfektion am Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ) durchgeführt und die Eigenschaften der gezüchteten Kristalle detailliert untersucht. Als Ursachen der Wachstumsinstabilitäten (Fuß- und Spiralbildung, siehe Abbildung 1a), die den Einsatz der generell bestgeeigneten Methode für die Züchtung von hochwertigen Volumenkristallen, der Czochralski(Cz)- Methode, bei der STO-Züchtung erschweren, wurden vor allem die ungenügende Infrarottransparenz (Abb. 2a) aber auch die geringe thermische Wärmeleitfähigkeit (Abb. 2b) des wachsenden Kristalls bei hohen Temperaturen identifiziert [1-3]. Wenn der Wärmetransport über den zylindrischen Kristallkörper zu gering ist erfolgt das Wachstum über die Seiten (Abb. 3a) und das System Kristall/Schmelze wird instabil (Abb. 3b). Verlust der radialen Symmetrie führt wiederum zu einseitigem Abkühlen des Meniskus, mit der Folge, dass der Kristall in diese Richtung weiter wächst (Abb. 3c). Die Rotation und das schnellere einseitige Wachstum führen in Verbindung mit der automatischen Durchmesserkontrolle schließlich zur Spiralbildung (Abb. 1a) [4]. Sie konnte durch manuelle Wachstumskontrolle, insbesondere in Verbindung mit einer starken Unterkühlung der Schmelze und einer sehr hohen Wachstumsrate für eine gewisse Zeit unterdrückt werden. Dadurch gelang es, puckförmige Kristalle mit einem Durchmesser > 40 mm, aber nur einer relativ geringe Länge von ca. 15 mm [1] zu züchten (Abb. 1b-c). Wie besonders aus der hohen Wachstumsrate zu erwarten, ist aber die Versetzungsdichte dieser Kristalle mit etwa $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ nicht wesentlich besser, als die der kommerziellen Verneuil-Kristalle, welche typischerweise Werte oberhalb von 10^6 cm^{-2} aufweisen [5]. Die folgenden Messungen und Berechnungen belegen, dass der Nutzung der Czochralski-Methode bei der Züchtung von STO-Kristallen enge Grenzen gesetzt sind und zu anderen Methoden übergegangen werden musste.

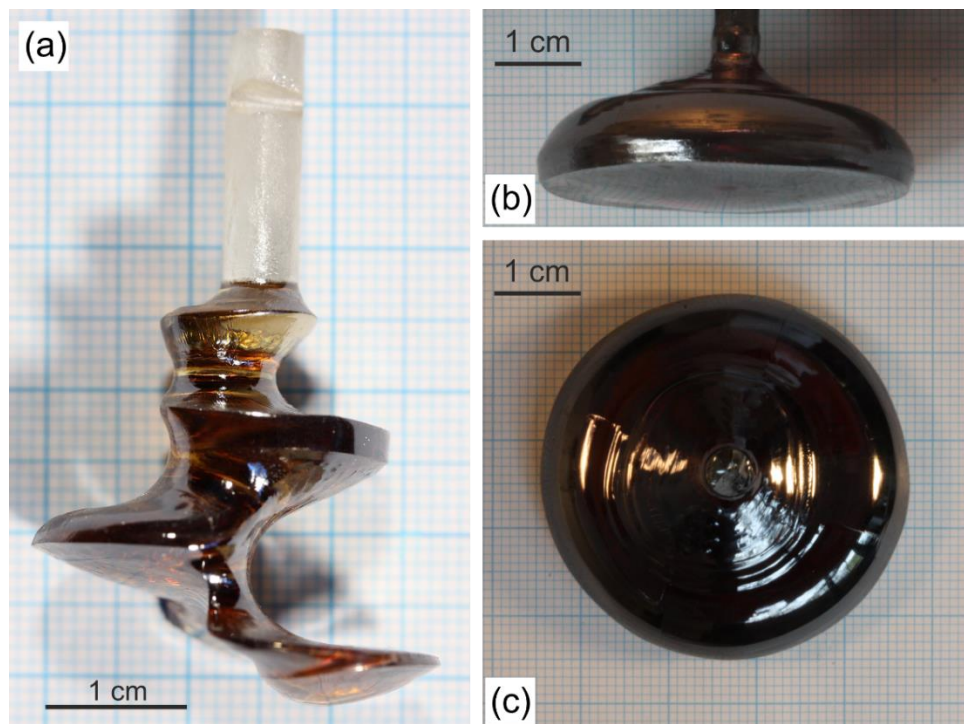


Abb. 1: Ergebnis der Züchtung mittels Czochralski-Methode bei automatischer (a) und bei manueller (b,c) Durchmesserkontrolle (b: Seitenansicht des Kristalls, c: Ansicht von oben) [1].

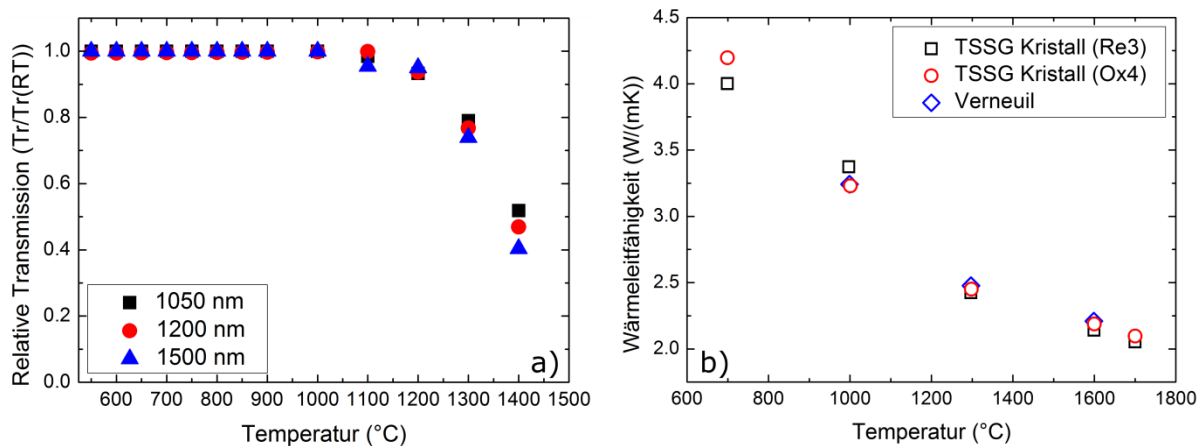


Abb. 2 (a) Relative IR-Transmission von SrTiO₃ (bei 1050, 1200 und 1500 nm) in Abhängigkeit von der Temperatur [6]. (b) Temperaturabhängige thermische Leitfähigkeit für drei verschiedene SrTiO₃ Einkristalle (zwei TSSG-Kristalle und ein kommerzieller Verneuil-Kristall) [2].

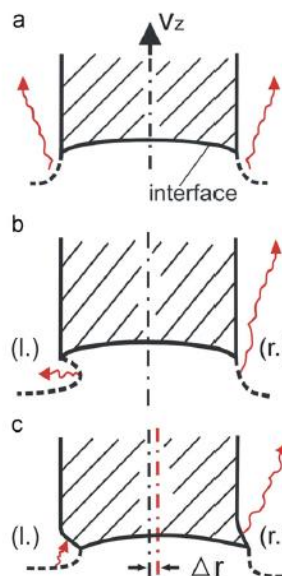


Abb. 3: Anfang der Spiralbildung. (a) Konkaves Wachstumsinterface; der Wärmetransport erfolgt hauptsächlich über die Seiten. (b) Der Meniskus wird gestört und verliert die Rotationssymmetrie. (c) Der Kristall wächst asymmetrisch und die Rotationsachse liegt nicht mehr in der Mitte [4].

Aus unseren Untersuchungen geht klar hervor, dass die geringe Infrarottransparenz der SrTiO₃ Kristalle bei hohen Temperaturen durch die Abnahme der Bandlücke (Abb. 4a) verursacht wird. Die Absorption durch Band-Band-Übergänge (Abb. 5) und vor allem die Infrarotabsorption an freien Ladungsträgern (Abb. 4b) nehmen stark mit der Temperatur zu (Abb. 6a) [3].

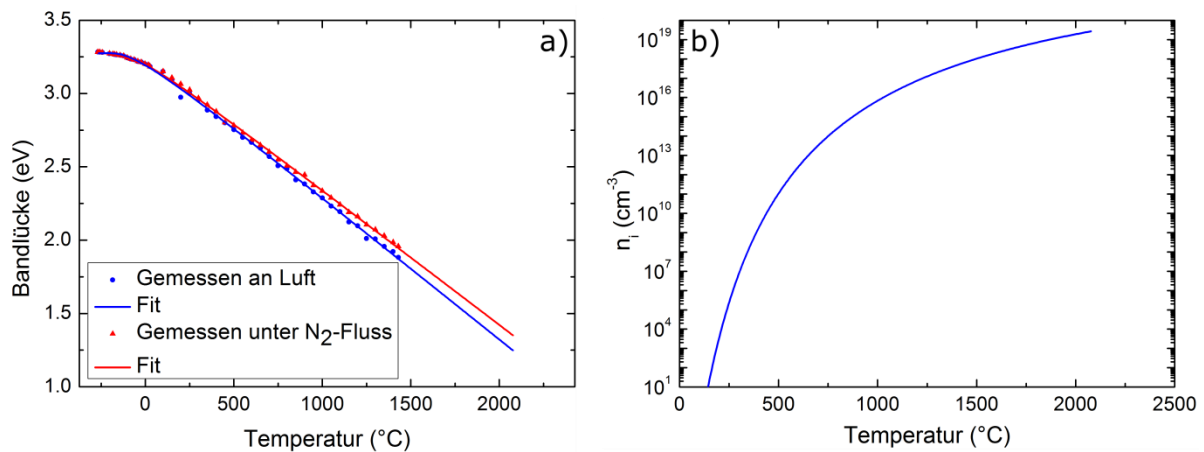


Abb. 4 (a) Temperaturabhängige Bandlückenenergie und (b) berechnete Konzentration von intrinsischen freien Elektronen [3].

Wie viel Energie durch Band zu Band Übergänge absorbiert wird kann durch Integrieren der Energiedichte der Schwarzkörperstrahlung für Photonen mit einer größeren Energie als die Bandlücke approximiert werden (siehe Abb. 5). Wenn z.B. der Kristall eine Temperatur von 1535 °C aufweist, ist die Summe der Energiedichte über der Bandkannte etwa $2,8 \times 10^{-5} \text{ Jm}^{-3}$ und etwa 0,35% der insgesamt ausgestrahlten Energie kann potentiell absorbiert werden. Bei einer Temperatur von 2077°C ist die potentiell absorbierbare Energiemenge um das 121-fache erhöht.

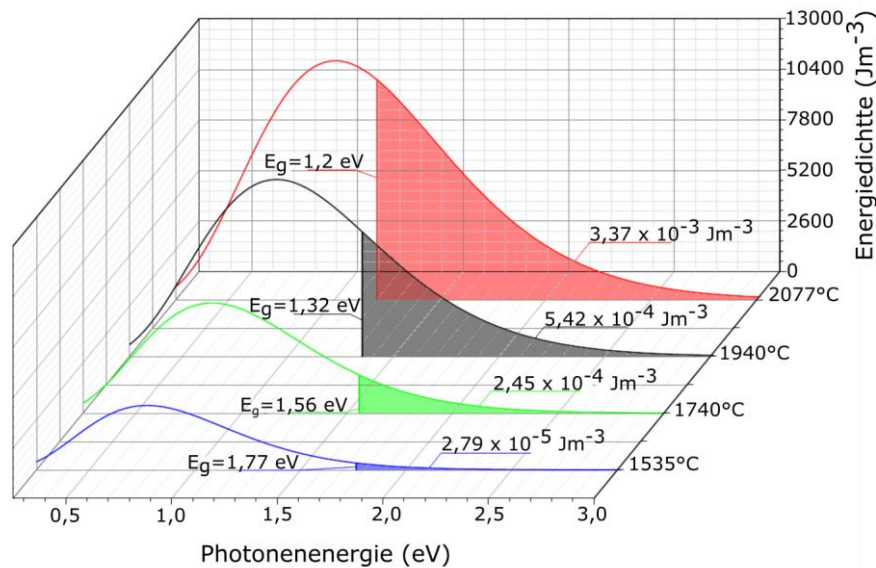


Abbildung 5: Energiedichte eines schwarzen Strahlers bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Flächen unter den Kurven zeigen die potentiell absorbierbare Energie durch Band-Band-Übergänge. Bei 2350 K ist der Wert etwa 120-mal höher als bei 1808 K [3].

Der Auswahl der TSSG („top-seeded solution growth“) - Methode lag die Absicht zu Grunde, durch Züchtung aus einer nichtstöchiometrischen Schmelze (Schmelzlösung), die Wachstumstemperatur zu senken und damit die höhere Infrarottransparenz des Kristalls zur Stabilisierung der Züchtung gezielt einzusetzen. Die verbesserte Infrarottransparenz (bzw. ein geringerer Absorptionskoeffizient) bei niedrigeren Temperaturen ist in Abbildung 6a für drei Wellenlängen gezeigt, was in der Praxis zu einem vollständigen Unterdrücken von Wachstumsinstabilitäten und somit zu nahezu zylindrischen Kristallen führt (Abb. 6b). Unsere

TSSG-Arbeiten knüpfen insbesondere an die durch Belruss et al. [7] entwickelte Methode an. In der 1971 veröffentlichten Publikation wurde ein dicktafeliger SrTiO₃-Kristall mit einem Kristallvolumen von ca. 1 cm³ demonstriert.

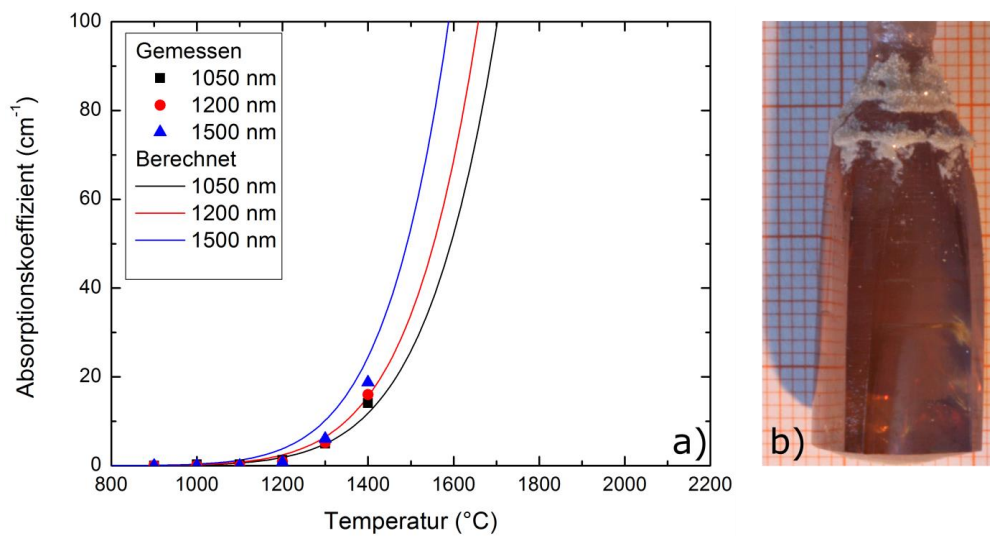


Abb. 6 : (a) Gemessene und berechnete Absorptionskoeffizienten im Infrarotbereich. (b) Ein mit der TSSG-Methode gezüchteter Einkristall, der keinerlei Anzeichen von Wachstumsinstabilitäten aufzeigte. Der SrTiO₃-Kristall wurde bei Temperaturen unterhalb von 1540 °C gezüchtet.

Neben der TSSG-Methode wurde eine weitere Züchtungsmethode identifiziert, die ebenfalls zu einer vollständigen Verhinderung von Wachstumsinstabilitäten eingesetzt werden kann. Die sogenannte EFG („edge-defined film-fed growth“) – Methode verhindert effektiv Fuß- und Spiralbildung durch Einsatz eines Formgebers. Er erlaubt die Züchtung aus der stöchiometrischen Schmelze, d.h., bei 2080 °C. Unter optimierten Züchtungsbedingungen zwingt der Formgeber den Kristall, mit einer bestimmten äußeren Form zu wachsen (Zylinder, Bänder, Rohre usw.). Diese Methode hat als Schmelzmethode gegenüber der TSSG-Methode den Vorteil, dass mit deutlich höherer Wachstumsrate gezüchtet werden kann (hier etwa eine Größenordnung höher: $\geq 2\text{mm/h}$ [1]) und Lösungsmiteleinschlüsse nicht vorkommen können. Diese Methode wurde am IKZ so weit entwickelt, dass es weltweit erstmals gelang, mit ihr zylindrische STO-Volumenkristalle (siehe Abb. 7a-c) zu züchten, deren Perfektion ebenfalls deutlich besser als die der Verneuil-Kristalle ist.

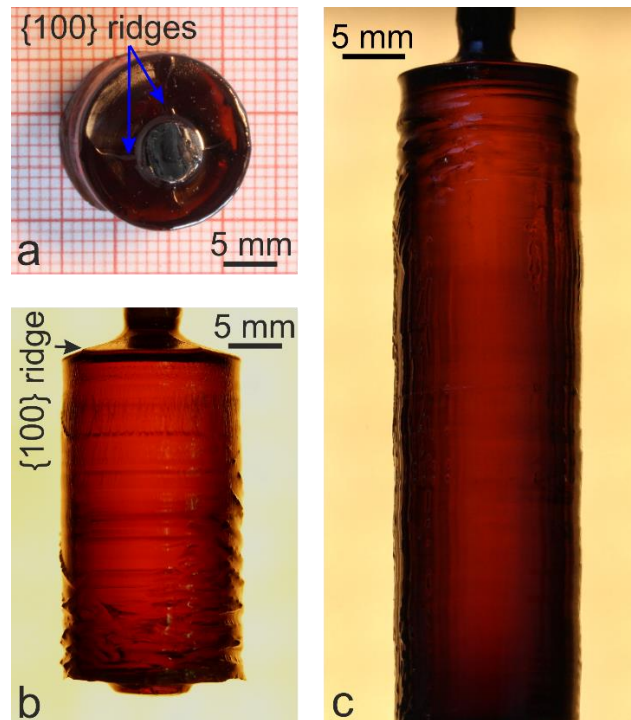


Abb. 7: Mittels der EFG-Methode gezüchtete zylindrische SrTiO_3 -Einkristalle mit einem Durchmesser von ca. 15 mm und Zylinderlängen zwischen (a) 13 mm (b) 27 mm und (c) 50 mm.

Die mit der EFG Methode erzielte Kristallperfektion und -größe (Länge: 50 mm, Durchmesser: 15 mm) zeigt, dass eine realistische Hochskalierung (Upscaling) mit Fokus auf der EFG-Methode im Rahmen von zukünftigen Projekten aufgebaut werden könnte. Zwar ist die erreichte Perfektion der mittels TSSG- und EFG-Methode gezüchteten Volumenkristalle miteinander vergleichbar -und besser als die der kommerziellen Verneuil-Kristalle-, doch liegt das Potential für eine zukünftige wirtschaftliche Verwertung eindeutig auf Seiten der EFG-Methode. Der erreichte Stand bei der EFG-Züchtung von STO eröffnet den Weg hin zu ganz neuen Perspektiven bei der Volumenkristallzüchtung und ist im Gegensatz zur TSSG-Methode, aufgrund der hohen Wachstumsrate und dem fehlenden Risiko von Lösungsmiteinschlüssen [2], am erfolgversprechendsten für die STO-Volumenkristallzüchtung. Andererseits eröffnen gerade die speziellen Wachstumsbedingungen der TSSG-Methode, wie u.a. die niedrige Wachstumsrate, die Möglichkeit, Kristalle mit hochqualitativen Bereichen zu züchten: Aus diesen werden bislang die Keimkristalle für die EFG-Züchtung gewonnen. Sie sind zwingende Voraussetzung für die EFG-Züchtung von STO-Kristallen hoher Qualität.

Als Ergebnis unserer Grundlagenforschung wurden weltweit erstmalig großvolumige STO-Kristalle mit der TSSG-Methode gezüchtet. Mit diesen TSSG-Kristallen gelang eine Verbesserung der Kristallperfektion gegenüber den herkömmlichen Verneuil-Kristallen. Die Kristalle erreichten bei Durchmessern und Zylinderlängen von 30 mm um bis zu zwei Größenordnungen verbesserte Versetzungsdichten (zwischen 2×10^4 und $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$). Von Bedeutung ist diese Methode aber insbesondere für die Gewinnung von hochperfekten, mosaikstrukturfreien und sogar nahezu versetzungsfreien Keimkristallen (siehe Kapitel 3), die eine weitere zukünftige Qualitätsverbesserung der großvolumigen EFG- und TSSG-Kristalle ermöglichen sollen.

Mit Blick auf zukünftige Projekte ist anzumerken, dass die für Lösungsmethoden typischen niedrigen Wachstumsraten mit der TSSG Methode nicht merklich erhöht werden konnten (0.15 - 0.25 mm/h) und so die Ausbeute begrenzt blieb [2]. Während des Forschungsprojektes wurden außerdem bisher unbekannte Abhängigkeiten verschiedener chemischer und

physikalischer Eigenschaften von den Züchtungsbedingungen entdeckt. U.a. wurde der Einfluss der Züchtungsatmosphäre auf die optischen und kristallchemischen Eigenschaften der Kristalle eingehend erforscht [2, 8, 9].

Wegen des hohen Neuigkeitswertes ist einer unser TSSG-Kristalle für das Frontcover der Zeitschrift CrystEngComm, Band 17, Nr. 17, 2015 von der Royal Society of Chemistry ausgewählt worden, um ihn der gesamten Wissenschaftscommunity zugänglich zu machen (siehe Abb. 8).

In Zusammenarbeit mit der Firma Bruker Nano GmbH (Berlin, Adlershof) konnte - als Nebenergebnis unseres Projektes - an unseren SrTiO₃-Kristallen eine neue Röntgenmethode zur mikrostrukturellen Untersuchung von Volumenkristallen entwickelt werden [10]. Diese Methode erlaubt eine sehr schnelle und zerstörungsfreie Lokalisierung von Kleinwinkelkorngrenzen, mit der noch kleinste Kristall-Fehlorientierungen qualitativ nachgewiesen werden können.

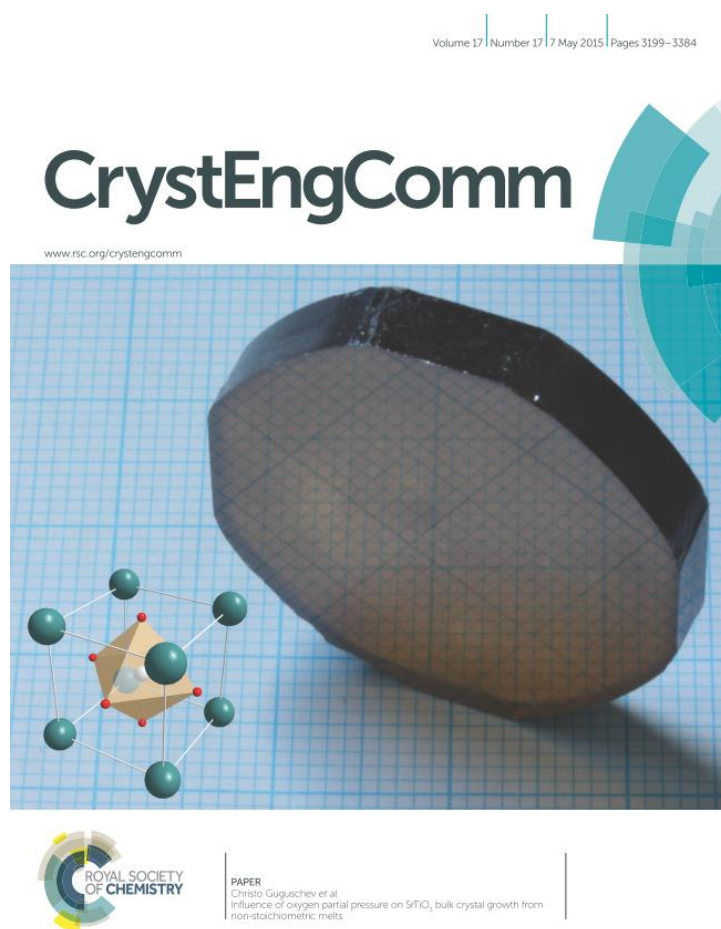


Abb. 8: Frontcover (Band 17, Nr.17) der Zeitschrift CrystEngComm; Royal Society of Chemistry, 2015 [2]. Die Abbildung zeigt einen mittels TSSG-Methode gezüchteten SrTiO₃-Kristall mit einem Durchmesser von ca. 30 mm, der bei Temperaturen unterhalb von 1740°C gezüchtet wurde.

3 Erreichte strukturelle Qualität der Kristalle und Diskussion im Hinblick auf den relevanten Forschungsstand

Die internationalen Forschungsarbeiten zur Züchtung von STO-Volumenkristallen sind aufgrund der Erfolglosigkeit außerhalb der Verneuil-Methode sehr begrenzt geblieben. Im Wesentlichen wurde versucht, die Eignung der Verneuil-Methode durch kleinere Modifizierungen zu verbessern [5, 11-13], wobei die steilen Temperaturgradienten als Hauptursache der geringen Kristallperfektion methodenbedingt nicht wesentlich verkleinert werden konnten. Als einzige Alternative für einen kommerziellen Einsatz wurde bisher die Züchtung von STO-Volumenkristallen nach der OFZ-Methode (optisches Zonenschmelzen) erforscht [14]. Sie hat sich jedoch nicht durchsetzen können, da die publizierte Kristallqualität nie reproduziert werden konnte.

Eine wirkliche Erweiterung erfuhr der internationale Stand erst innerhalb der letzten drei Jahre durch die Arbeiten des IKZ. Hier wurde gezeigt, dass die TSSG- und die EFG-Methoden so modifiziert werden können, dass mit ihnen STO-Volumenkristalle gezüchtet werden können, deren Perfektion die der Verneuil-Kristalle übertrifft und deren Qualität reproduzierbar ist (siehe Tabelle 1). Die mittels XRD-Rocking-Kurven gemessenen Peak-Halbwertsbreiten (FWHM) und die Ergebnisse der Versetzungsdichtebestimmungen (EPD) repräsentativer EFG-Kristalle sind in den Abbildungen 9 und 10 dargestellt.

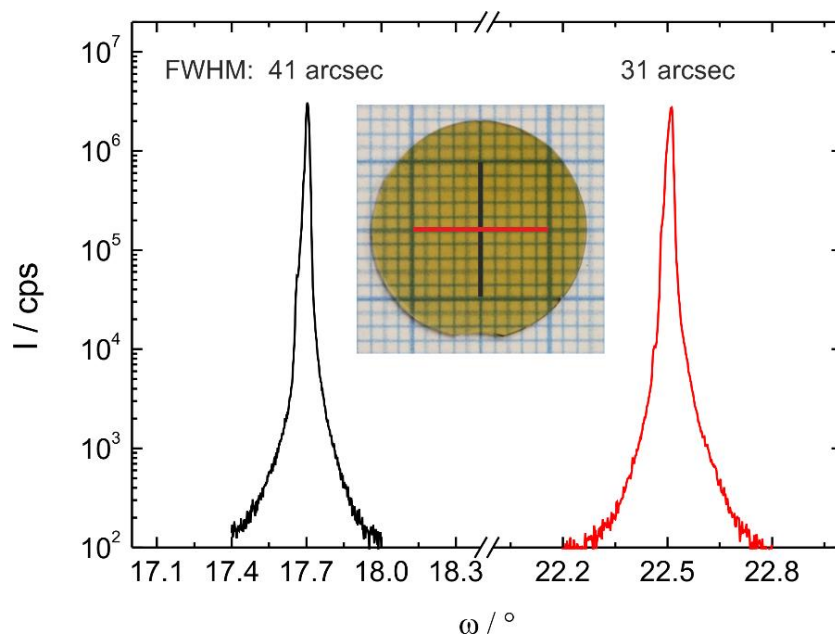


Abb. 9: Aus Rocking-Kurven-Scans eines repräsentativen EFG-Kristalls bestimmte FWHM-Werte [1]. Die Unterschiede in der Peak-Lage resultieren aus einer geringen Abweichung der Messproben-Scheibenorientierung von der kristallographischen (100) Orientierung.

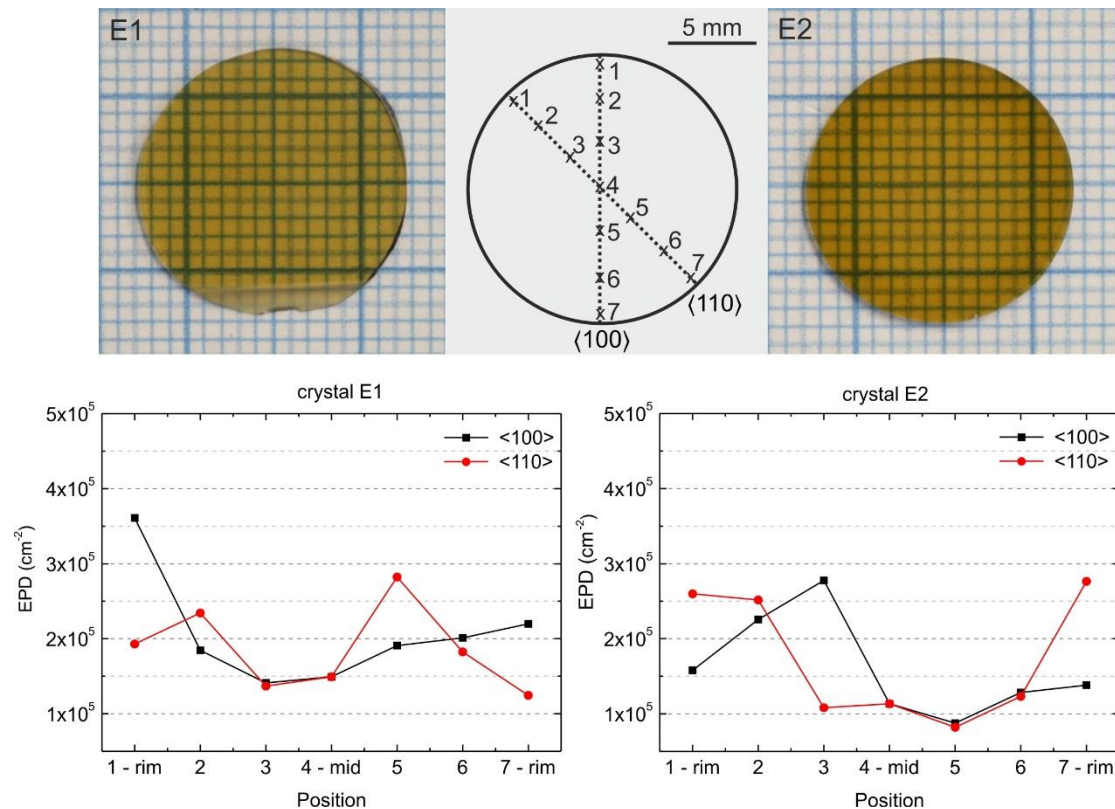


Abb. 10: Ergebnisse der Versetzungsdichte-Bestimmungen (durch defektselektives Ätzen) an chemo-mechanisch polierten Kristallscheiben, welche aus repräsentativen EFG-Kristallen (E1 und E2) präpariert und wurden [1].

Tabelle 1: Internationaler Stand der erreichten Kristallqualitäten von STO-Kristallen mit Volumina $\geq 9 \text{ cm}^3$ [1, 2, 5, 13, 15].

	Verneuil	TSSG ^b	EFG ^b	Czochralski ^b
EPD (cm^{-2})	$10^6 - 10^7$	$2 \times 10^4 - 2 \times 10^5$	$8.2 \times 10^4 - 2.8 \times 10^5$	$4.3 \times 10^5 - 1.4 \times 10^6$
Mosaizität (arcmin)	5,0 - 8,0	0 ^a - 7,8	0 ^a - 2,6	9,1 - 10,3
FWHM (arcsec)	63 - 391	25	28 - 41	68 - 210
Wachstumszeit (d)	1	8	1	1

^a mosaikstrukturfrei bis in den cm-Bereich

^b am IKZ gezüchtete Kristalle

Unsere neueren, sich im Publikationsprozess befindlichen Arbeiten zeigen, dass in zylindrischen TSSG-Einkristallen von bis zu 4 cm Länge bei Durchmessern von 7 mm ca. 25% des Volumens schon völlig versetzungsfrei sind. Damit steht nun hochperfektes Keimmaterial zur Verfügung, das als Ausgangspunkt für versetzungsärmere EFG-Kristalle eingesetzt werden kann. Durch Einsatz von versetzungsfreien Keimen gelang es bereits kleinere praktisch vollständig mosaikstrukturfreie TSSG-Kristalle zu züchten (Abb. 11). Dies wurde bisher mit keiner anderen Kristallzüchtungsmethode erreicht.

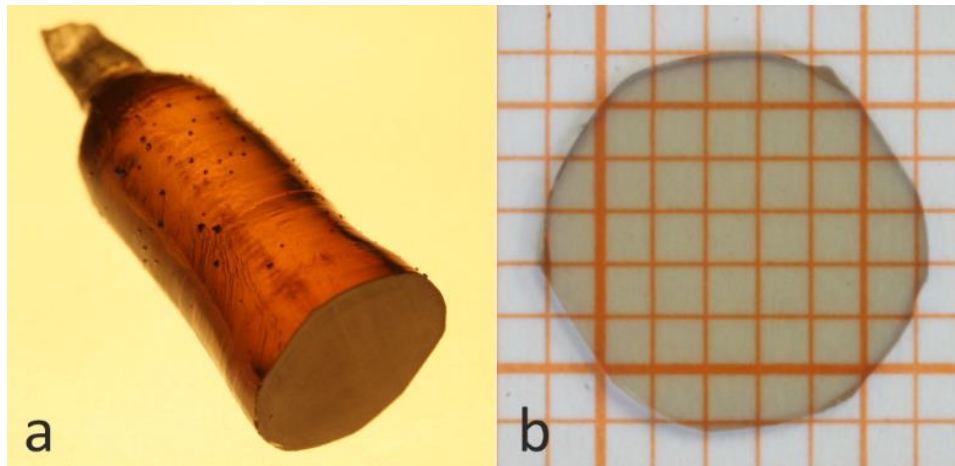


Abb. 11 (a) Mosaikstrukturfreier SrTiO_3 -Einkristall mit einem Kristalldurchmesser von 7 mm. (b) chemo-mechanisch polierte Kristallscheibe, welche aus dem in (a) gezeigten Kristall präpariert wurde.

Bei EFG-Kristallen, die noch eine geringe Mosaikstruktur zeigten, wurden Mosaizitätswerte bis zu 2,6 Winkelminuten bestimmt [1]. Selbst dieser Wert ist 2- bis 3-mal besser als bei den bisher produzierten kommerziellen Kristallen [5, 16]. Die Halbwertsbreiten der XRD-Rocking-Kurven unserer EFG-Kristalle liegen stets im Bereich zwischen ca. 30 und 40 Winkelsekunden [1], während die kommerziellen Kristalle die enorme Schwankungsbreite von ca. 60 – 400 Winkelsekunden aufwiesen [5, 13, 16]. Folglich stellt unsere Technik einen bedeutenden Innovationsschritt in Richtung Marktanwendung dar.

4 Publikationsliste und Qualifizierungsarbeiten

Im Rahmen der Projektbearbeitung sind zahlreiche Publikationen und zwei Abschlussarbeiten entstanden, die nachfolgend mit Ihren bibliographischen Daten zusammengestellt sind. Weiterhin wurden die wissenschaftlichen Ergebnisse regelmäßig in Form von eingeladenen Vorträgen, Vorträgen bei Konferenzen und Workshops sowie durch Poster der Fachwelt vorgestellt.

4.1 Publikationen in Fachzeitschriften

F. Kamutzki, C. Gugushev, D. J. Kok, R. Bertram, U. Juda, R. Uecker (2016) The influence of oxygen partial pressure in the growth atmosphere on the coloration of SrTiO₃ single crystal fibers (2016), *CrystEngComm*, DOI: 10.1039/c6ce01109h.

D. J. Kok, C. Gugushev, T. Markurt, M. Niu, R. Bertram, M. Albrecht and K. Irmscher (2016); Origin of brown coloration in top-seeded solution grown SrTiO₃ crystals; *CrystEngComm*, 18, 4580-4586.

C. Gugushev, R. Tagle, U. Juda, A. Kwasniewski, A. (2015). Microstructural investigations of SrTiO₃ single crystals and polysilicon using a powerful new X-ray diffraction surface mapping technique. *Journal of Applied Crystallography*, 48(6), 1883-1888.

C. Gugushev, Z. Galazka, D. J. Kok, U. Juda, A. Kwasniewski, R. Uecker (2015). Growth of SrTiO₃ bulk single crystals using edge-defined film-fed growth and the Czochralski methods. *CrystEngComm*, 17(25), 4662-4668.

C. Gugushev, D. J. Kok, Z. Galazka, D. Klimm, R. Uecker, R. Bertram, M. Naumann, U. Juda, A. Kwasniewski, M. Bickermann (2015). Influence of oxygen partial pressure on SrTiO₃ bulk crystal growth from non-stoichiometric melts. *CrystEngComm*, 17(17), 3224-3234.

D. J. Kok, K. Irmscher, M. Naumann, C. Gugushev, Z. Galazka and R. Uecker; Temperature-dependent optical absorption of SrTiO₃; *Physica Status Solidi A*, 212 (2015), 1880-1887.

C. Gugushev, D. Klimm, F. Langhans, Z. Galazka, D. J. Kok, U. Juda, R. Uecker (2014). Top-seeded solution growth of SrTiO₃ crystals and phase diagram studies in the SrO–TiO₂ system. *CrystEngComm*, 16(9), 1735-1740.

4.2 Eingeladene Vorträge

C. Gugushev, R. Uecker, Z. Galazka, D. J. Kok, D. Klimm, R. Bertram, M. Naumann, U. Juda, A. Kwasniewski, M. Bickermann; SrTiO₃ bulk crystal growth from melt, 20th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-20) and 17th U.S. Biennial Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy (OMVPE-17) and The Second 2D Electronic Materials Symposium, Big Sky, Montana, USA, 02.-07.08.2015.

C. Gugushev, D. J. Kok, Z. Galazka, A. Kwasniewski, U. Juda, R. Uecker; Influence of oxygen partial pressure on SrTiO₃ crystal growth from non-stoichiometric melt, 39th International Conference And Exposition Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, Florida, USA, 25.-30.01.2015.

C. Gugushev, R. Uecker, Z. Galazka, D. J. Kok, D. Klimm, R. Bertram, M. Naumann, U. Juda, A. Kwasniewski, M. Bickermann; Growth of high perfection bulk SrTiO₃ single crystals by Czochralski, EFG and TSSG methods, Vortrag am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, 09.07.2015.

C. Gugushev, R. Uecker, Z. Galazka, D. J. Kok, D. Klimm, R. Bertram, M. Naumann, U. Juda, A. Kwasniewski, M. Bickermann; Vortrag am Institut für Laser-Physik der Universität Hamburg, 28.04.2015.

4.3 Weitere Vorträge auf Konferenzen und Workshops

F. Kamutzki, C. Gugushev, D.J. Kok, R. Bertram, U. Juda, R. Uecker, The influence of oxygen partial pressure in the growth atmosphere on the coloration of SrTiO₃ single crystal fibers, 1st German Czechoslovak Conference on Crystal Growth - GCCCG-1, 16.-18.03.2016, Dresden.

C. Gugushev , R. Tagle, U. Juda , A. Kwasniewski , T. Ervik, R. Uecker, S. Kayser, F. M. Kießling, M. Bickermann; Microstructural investigations of SrTiO₃ single crystals and multicrystalline silicon using a powerful new X-ray diffraction surface mapping technique, 1st German Czechoslovak Conference on Crystal Growth - GCCCG-1, 16.-18.03.2016, Dresden.

C. Gugushev, R. Uecker, Z. Galazka, D. J. Kok, D. Klimm, R. Bertram, M. Naumann, U. Juda, A. Kwasniewski, M. Bickermann; SrTiO₃ bulk crystal growth from melt, Tagung des DGKK-Arbeitskreises „Massive Halbleiter“ 2015, Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ) Berlin, 07. – 08. 10.15.

C. Gugushev, SrTiO₃ crystal growth activities at the IKZ, Deutsch-Französischen Oxidkristall-/Dielektrika-/Laserkristall-Workshop am Forschungsinstitut für mineralische und metallische Werkstoffe -Edelsteine/Edelmetalle- GmbH (FEE), 11. -12.09.2014.

D. J. Kok, K. Irmischer, M. Naumann, C. Gugushev, Z. Galazka and R. Uecker; Temperature-dependent optical absorption of SrTiO₃; DKT 2015 DGKK Jahrestagung (Frankfurt am Main, Germany, 4.3-6.3 2015).

4.4 Poster

C. Gugushev, Z. Galazka, D. J. Kok, U. Juda, R. Uecker, M. Bickermann, Growth of SrTiO₃ bulk crystals by the EFG method, 1st German Czechoslovak Conference on Crystal Growth - GCCCG-1, 16.-18.03.2016, Dresden.

D. J. Kok, K. Irmischer, M. Naumann, C. Gugushev, Z. Galazka and R. Uecker; Temperature dependence of the band gap of SrTiO₃: implications for the radiative heat transport at growth temperatures; DKT 2014 DGKK Jahrestagung (Halle, Germany, 12.3-14.3 2014).

D. J. Kok, K. Irmischer, M. Naumann, C. Gugushev, Z. Galazka and R. Uecker; Temperature dependent optical properties of SrTiO₃; Materials Research Society fall meeting 2014 (Boston, Massachusetts, USA, 30.11-5.12 2014).

D. J. Kok, K. Irmischer, M. Naumann, C. Gugushev, Z. Galazka and R. Uecker; Temperature dependent optical properties of SrTiO₃; Fifth European Conference on Crystal Growth, (Bologna, Italy, 9.9-11.9 2015, awarded with Elsevier poster prize).

4.5 Qualifizierungsarbeiten

Doktorarbeit D.J. Kok (in Vorbereitung): Influence of the growth conditions on the optical properties of SrTiO₃; Humboldt Universität Berlin.

Masterarbeit F. Kamutzki: The influence of oxygen partial pressure in the growth atmosphere on the coloration of SrTiO₃ single crystal fibers; Institut der Geologischen Wissenschaften, Freie Universität Berlin.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des geförderten Projektes (SAW-2013-IKZ-2) wurden umfangreiche grundlagenorientierte Studien zur Züchtung von STO-Kristallen mit hoher Perfektion am Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ) durchgeführt. Als Ursache der Wachstumsinstabilitäten, die den Einsatz der generell bestgeeigneten Methode für die Züchtung von hochwertigen Volumenkristallen, der Czochralski-Methode, bei der STO-Züchtung erschweren, wurde der ungenügende Strahlungswärmetransport durch den Kristall bei hohen Temperaturen identifiziert. Die TSSG- und die EFG-Methoden wurden als geeignete Alternativen entwickelt. Beide Methoden erlauben die Sichtkontrolle des wachsenden Kristalls und ein vollständiges Unterbinden von Wachstumsinstabilitäten.

Die erreichte Perfektion der mittels TSSG- und EFG-Methode gezüchteten Volumenkristalle ist miteinander vergleichbar und wesentlich besser als die der Kristalle aus den Konkurrenzmethoden. Doch liegt das Potential für eine wirtschaftliche Verwertung eindeutig auf Seiten der EFG-Methode. Der erreichte Stand bei der EFG-Züchtung von STO eröffnet den Weg hin zu ganz neuen Perspektiven bei der Volumenkristallzüchtung allgemein und ist im Gegensatz zur TSSG-Methode aufgrund der hohen Wachstumsrate am erfolgversprechendsten für die STO-Volumenkristallzüchtung. Andererseits eröffnen gerade die speziellen Wachstumsbedingungen der TSSG-Methode, wie u.a. die niedrige Wachstumsrate, die Möglichkeit Volumenkristalle mit hochperfekten Bereichen zu züchten: Aus diesen werden bislang die Keimkristalle für die EFG-Züchtung gewonnen, die zwingende Voraussetzung für die EFG-Züchtung von STO-Substratkristallen hoher Perfektion sind.

Unsere abschließenden Arbeiten zeigen, dass in kleineren zylindrischen TSSG-Einkristallen von bis zu 4 cm Länge ca. 25% des Volumens schon völlig versetzungsfrei sind. Damit steht nun hochperfektes Keimmaterial zur Verfügung, das zukünftig als Ausgangspunkt für noch versetzungsärmere EFG-Kristalle eingesetzt werden kann. Zudem gelang es durch Einsatz von nahezu versetzungsfreien Keimen mosaikstrukturfreie TSSG-Kristalle zu züchten. Vergleichbare STO-Kristalle wurden bisher mit keiner anderen Kristallzüchtungsmethode erreicht.

Die Forschungsarbeiten haben gezeigt, dass es mit unserer innovativen Technik möglich ist, hochqualitative STO-Volumenkristalle zu züchten. Diese Kristalle bilden in Form von polierten Substraten die Voraussetzung für den ersehnten Fortschritt in Gebieten, wie u.a. der oxidbasierten Mikroelektronik und Sensorik. STO-Kristalle gehören wegen ihrer Struktur, ihrer chemischen und thermischen Eigenschaften seit Jahrzehnten zu den wichtigsten Substratmaterialien für die Abscheidung von oxidischen, einkristallinen Dünnschichten. Anschließende Folgeprojekte könnten die Praxisauglichkeit des EFG-Verfahrens für ein Upscaling auf industriell relevante Kristalldimensionen beinhalten. Dazu wurde ein Projektantrag beim Projektträger des Bundesministeriums für Bildung und Forschung eingereicht.

6 Quellenangaben

- [1] C. Gugushev, Z. Galazka, D. Kok, U. Juda, A. Kwasniewski, R. Uecker, Growth of SrTiO₃ bulk single crystals using edge-defined film-fed growth and the Czochralski methods CrystEngComm, 17 (2015) 4662 - 4668.
- [2] C. Gugushev, D.J. Kok, Z. Galazka, D. Klimm, R. Uecker, R. Bertram, M. Naumann, U. Juda, A. Kwasniewski, M. Bickermann, Influence of oxygen partial pressure on SrTiO₃ bulk crystal growth from non-stoichiometric melts, CrystEngComm, 17 (2015) 3199-3384.
- [3] D.J. Kok, K. Irmscher, M. Naumann, C. Gugushev, Z. Galazka, R. Uecker, Temperature dependent optical absorption of SrTiO₃, Phys. Status Solidi A, 212 (2015) 1880-1887.
- [4] D. Schwabe, R. Uecker, M. Bernhagen, Z. Galazka, An analysis of and a model for spiral growth of Czochralski-grown oxide crystals with high melting point, Journal of Crystal Growth, 335 (2011) 138-147.
- [5] H.J. Scheel, L. Lytvynov, Flame-Fusion (Verneuil) Growth of Oxides, in: Crystal Growth Technology, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, pp. 415-434.
- [6] Phase diagrams for ceramists, American Ceramic Society, 1969.
- [7] V. Belruss, J. Kalnajs, A. Linz, R.C. Folweiler, Top-seeded solution growth of oxide crystals from non-stoichiometric melts, Materials Research Bulletin, 6 (1971) 899-905.
- [8] D. J. Kok, C. Gugushev, T. Markurt, M. Niu, R. Bertram, M. Albrecht, K. Irmscher, Origin of brown coloration in top-seeded solution grown SrTiO₃ crystals, CrystEngComm, 212 (2015), 1880-1887.
- [9] F. Kamutzki, C. Gugushev, D. J. Kok, R. Bertram, U. Juda, R. Uecker, The influence of oxygen partial pressure in the growth atmosphere on the coloration of SrTiO₃ single crystal fibers, CrystEngComm, (2016), DOI: 10.1039/c6ce01109h.
- [10] C. Gugushev, R. Tagle, U. Juda, A. Kwasniewski, Microstructural investigations of SrTiO₃ single crystals and polysilicon using a powerful new X-ray diffraction surface mapping technique, Journal of Applied Crystallography, 48 (2015) 1883-1888.
- [11] J.G. Bednorz, H.J. Scheel, Flame-fusion growth of SrTiO₃, Journal of Crystal Growth, 41 (1977) 5-12.
- [12] K. Nassau, A.E. Miller, Strontium titanate: An index to the literature on properties and the growth of single crystals, Journal of Crystal Growth, 91 (1988) 373-381.
- [13] M.D. Biegalski, D.D. Fong, J.A. Eastman, P.H. Fuoss, S.K. Streiffer, T. Heeg, J. Schubert, W. Tian, C.T. Nelson, X.Q. Pan, M.E. Hawley, M. Bernhagen, P. Reiche, R. Uecker, S. Trolier-McKinstry, D.G. Schlom, Critical thickness of high structural quality SrTiO₃ films grown on orthorhombic (101) DyScO₃, Journal of Applied Physics, 104 (2008) 114109.
- [14] P.I. Nabokin, D. Souptel, A.M. Balbashov, Floating zone growth of high-quality SrTiO₃ single crystals, Journal of Crystal Growth, 250 (2003) 397-404.
- [15] C. Gugushev, D. Klimm, F. Langhans, Z. Galazka, D. Kok, U. Juda, R. Uecker, Top-seeded solution growth of SrTiO₃ crystals and phase diagram studies in the SrO-TiO₂ system, CrystEngComm, 16 (2014) 1735-1740.
- [16] H.J. Scheel, J.G. Bednorz, P. Dill, Crystal growth of strontium titanate SrTiO₃, Ferroelectrics, 13 (1976) 507-509.