



Doctoral Thesis

Growth and characterization of ternary group-III nitride bulk single crystals under high pressure

Author(s):

Geiser, Peter

Publication Date:

2005

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004999106> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 16126

Growth and characterization of ternary group-III nitride bulk single crystals under high pressure

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZURICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
PETER GEISER
Dipl. Werkstoffingenieur ETH
born 07 September 1974
citizen of Langenthal BE

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. B. Batlogg, examiner
Prof. Dr. N. Grandjean, co-examiner
Dr. J. Karpinski, co-examiner

2005

Abstract

This study answers the question how ternary nitride ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) bulk single crystals can be grown. A new method was developed for that purpose. A cubic anvil cell (CAC) with tungsten carbide pistons and a solid pressure medium are used to generate the high pressure required for the direct synthesis of group-III nitrides. Nitride powders serve as a source of nitrogen in this batch process. The growth of crystals from a Ga/Al alloy is possible at temperatures around 1750 °C and 30 kbar pressure. A temperature gradient drives the transport of nitrogen to the growth zone.

The properties of single crystals grown in the CAC have been characterized with several methods. X-ray diffraction for determination of the lattice parameters, and scanning electron microscopy with energy dispersive x-ray analysis (composition, imaging) are used for basic characterization. Accurate studies of the composition and element distribution are performed using laser ablation mass spectrometry (LA-ICPMS). Optical properties are investigated at room temperature with photoluminescence. All measurements consistently yield an Al content of up to 30% in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

A strong temperature dependence of the Al solubility in GaN was detected. Growth from a metallic melt under high nitrogen pressure (high nitrogen pressure solution growth (HNPSG)) is an established method for direct synthesis of GaN. The study of trace impurity distributions in crystals grown by this method shows an onset of the Al incorporation between 1400 °C and 1500 °C. The temperature dependence of the Al solubility in GaN in conjunction with the growth process explains the formation of a thin GaN layer on bulk $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ crystals. It is shown, that this layer must be taken into account when determining the Al content in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ bulk single crystals.

Further studies deal with the question of how to use and modify the HNPSG for growth of ternary nitrides or doping of GaN respectively. For that purpose the growth melt composition was varied. It is shown for Ga alloys with more than 1% of aluminum, that the formation of an insoluble AlN layer at the melt/nitrogen interface suppresses crystal growth. Variations for doping and substitution have been evaluated. Divalent dopants (Mg, Be, Zn) and magnetic substituents (Cr, Mn, Gd) have been directly added to the growth melt and their influence on growth and crystal properties was investigated subsequently. Magnesium as an acceptor can be provided as Mg_3N_2 or MgH_2 .

It is shown that the mass transport of Mg through the nitrogen atmosphere at high p, T is substantial and such an indirect supply (rather than alloying the growth melt) is feasible. For Cr, Mg and Gd, reported to form dilute magnetic semiconductors when incorporated in higher concentrations into GaN, the solubility was found to be low (ppm range to <1%) even at a temperature as high as 1750 °C.

Ga alloys with elements (Na, Li) that do not act as reaction partners for nitride formation can be used for GaN growth as well. Elements forming a compound with nitrogen or with a high solubility for it are of particular interest. During this study, GaN was grown from Na/Ga melts and new phases were detected by differential thermo-analysis in Li/Ga compounds. However, both material quality and equipment life time (crucible, heater ceramics) have turned out to be rather limited.

Finally, mechanical polishing and plasma etching have been adapted for the preparation of GaN bulk single crystals to subsequently use them as substrates. Thin films have been deposited by molecular beam epitaxy (MBE) on single crystalline platelets. Characterization of the film roughness as a function of the substrate preparation with atomic force microscopy yields a good agreement with data published in literature.

The development of the high pressure synthesis equipment constitutes a substantial part of this study. A main part is the design and construction of a high pressure autoclave with 60 mm inner diameter and a maximum operational pressure of 5 kbar. In addition, the existing HNPSG facility was upgraded with a 40 mm/ 12 kbar vessel and a suitable heater construction. The enhanced growth volume leads to an increase of the crystal size and renders them suitable for thin film deposition. Other improvements are the optimization of the heater construction for longer life times and higher operation temperature or fine-tuning of seal design and material properties for increased vessel tightness and save operation.

Zusammenfassung

In diesem Projekt wurde die Frage beantwortet, ob und wie $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Einkristalle gezüchtet werden können. Dafür wurde eine neue Methode entwickelt. Hoher Druck ist notwendig für die direkte Synthese von Gruppe-III Nitriden. Für den Aufbau und die Übertragung des Drucks werden eine kubische Druckzelle (cubic anvil cell, CAC) mit Wolframkarbid-Stempeln und ein Feststoffmedium verwendet. Nitride dienen als Stickstoffquelle. Die Kristallisation erfolgt aus einer Metallschmelze (Ga/Al Legierung) bei Drücken von 30 kbar und einer Temperatur von etwa 1750 °C, wobei der Stickstoff aus dem Nitridpulver mittels Temperaturgradient in die Kristallisationszone transportiert wird.

Die Eigenschaften der Einkristalle aus dem CAC Prozess werden mit verschiedenen Methoden untersucht: Röntgenbeugung zur Bestimmung der Gitterkonstanten und Raster-Elektronenmikroskopie mit energie-dispersiver Röntgenanalyse (Zusammensetzung, Bildgebung) dienen der allgemeinen Charakterisierung. Genauere Studien der Zusammensetzung und Elementverteilung werden durch Laser-Ablations Massenspektrometrie (laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS)) möglich. Die optischen Eigenschaften werden bei Raumtemperatur mittels Photolumineszenz bestimmt. Alle Charakterisierungsmethoden zeigen eine Substitution der Einkristalle mit Aluminium von bis zu 30%.

Eine starke Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Al im GaN Gitter konnte nachgewiesen werden. Eine etablierte Methode zur Zucht von GaN Einkristallen ist deren Wachstum aus einer Metallschmelze unter hohem Stickstoffdruck (high nitrogen pressure solution growth (HNPSG)). Die Untersuchung von Aluminiumspuren in solchen Kristallen zeigt einen markanten Anstieg der Al Löslichkeit zwischen 1400 °C und 1500 °C. Dieser Anstieg, in Verbindung mit den Experimentbedingungen, erklärt die Bildung einer dünnen GaN Schicht auf $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Einkristallen. Es wird gezeigt, wie diese Schicht die Bestimmung des Al Gehaltes beeinflussen kann.

Weitere Untersuchungen beschäftigen sich mit der Frage, in welcher Form die HNPSG Methode genutzt und modifiziert werden kann, um ternäre Einkristalle zu wachsen bzw. um GaN zu dotieren. Verschiedene metallische Schmelzen wurden zu diesem Zweck verwendet. Für Ga Legierungen mit mehr als 1% Aluminium konnte gezeigt

werden, dass die Bildung einer unlöslichen AlN Schicht an der Grenzfläche Schmelze/Stickstoff das Kristallwachstum verhindert. Varianten der Dotierung und Substitution wurden evaluiert. Divalente Elemente (Mg, Be, Zn) und magnetische Verunreinigungen (Cr, Mn, Gd) wurden in den Prozess eingebracht und der Einfluss auf die Kristalleigenschaften untersucht. Für Magnesium kann gezeigt werden, dass dessen Hydrid und Nitrid geeignete Ausgangsverbindungen sind und dass eine Zuführung durch die Gasphase möglich ist. Die Löslichkeit von Cr, Mn und Gd ist niedrig selbst bei Temperaturen um 1750 °C (ppm bis <1%).

Auch Legierungen deren Bestandteile nicht direkt Reaktionspartner sind, können für die Kristallisation von GaN genutzt werden. Elemente die mit Stickstoff eine Verbindung eingehen oder eine hohe Löslichkeit dafür besitzen sind von besonderem Interesse. Als Teil dieses Projekts wurde GaN aus einer Na/Ga Schmelze gezüchtet und mittels differentieller Thermoanalyse wurde die Bildung neuer Phasen in Li/Ga/N Schmelzen detektiert (HNPSG). Die erreichbare Materialqualität und die Standzeit der benötigten Ausrüstung hat sich aber wegen der hohen Reaktivität von Na und Li mit Tiegel und Heizmaterial als begrenzt erwiesen.

Schliesslich wurden Methoden adaptiert um GaN Einkristalle für die Homoepitaxie zu präparieren. Auf polierten und plasma - geätzten Substraten wurde GaN mittels Molekularstrahl Epitaxie aufgewachsen. Die Charakterisierung mittels AFM (Film-Rauhigkeit als Funktion der Substrat Vorbehandlung) zeigt eine gute Übereinstimmung mit publizierten Daten.

Die Durchführung dieses Projekts erforderte einen substantiellen technischen Aufwand. Ein wesentlicher Teil ist die Konstruktion eines Hochdruckautoklaven mit 60 mm Bohrung und einem maximalen Betriebsdruck von 5 kbar. Weiter wurde die existierende HNPSG Anlage mit einem 40 mm/ 12 kbar Druckgefäss und passendem Heizer erweitert. Das gesteigerte Innenvolumen erlaubt das Wachstum von Kristallen in einer Grösse wie sie für die Epitaxie benötigt wird. Weitere Entwicklungen sind die Verbesserung der Heizerkonstruktion zur Erhöhung der Standzeit und der maximalen Temperatur sowie die Optimierung der Dichtungen. Deren exakte Dimensionierung und Einstellung der Materialeigenschaften verbessert die Dichtigkeit der Autoklaven und erhöht die Sicherheit im Betrieb.