

Diss. ETH No. 18846

**High pressure crystal growth, thermodynamics and physical
properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ semiconductors**

A dissertation submitted to the
EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE ZÜRICH
for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
ANDREY BELOUSOV

Master of Physics, State Technological University
"Moscow Institute of Steel and Alloys" (MISIS), Moscow
Dipl. -Ing, TU Bergakademie Freiberg, Germany
born November 23, 1979
citizen of Barvikha, Russia

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Bertram Batlogg, examiner
Dr. Janusz Karpinski, co-examiner
Dr. hab. Izabella Grzegory, co-examiner

Zurich, 2010

Summary

The rapid development in the field of nitrides, particularly (Al,Ga)N system, in the past decade has become of technical significant due to their optical and electrical properties. (Al,Ga)N is characterized by its wide band gap, which can be tuned by the Al content, from 3.4 eV to 6.2 eV. Despite the technical applications of (Al,Ga)N in thin film form, only a few studies dealing with the synthesis of bulk (Al,Ga)N crystals have been reported because of some significant challenges. The target of the research in this work is mainly the synthesis of (Al,Ga)N bulk crystals under high nitrogen pressure as well as the investigation of their properties in relation to the growth conditions.

This thesis work addresses and answers the question of how to grow (Al,Ga)N bulk single crystals from solution. As a main result, we demonstrated reproducible (Al,Ga)N growth using high pressure solution growth method (HPSG) in a self-constructed gas autoclave. After a general introduction of the basic aspects of III-nitride synthesis from solution, we briefly present our high pressure techniques used in this study: a high nitrogen pressure gas autoclave and a cubic anvil cell.

From the solution in Al/Ga melt under high nitrogen pressure (2.5-10 kbar) und at high temperature (1425-1780 °C), we have been able to grow (Al,Ga)N bulk single crystals with an Al content in the range from 0.22 to 0.91. We have used Ga metal as the solvent and we have introduced an appropriate amount of Al in the form of pre-reacted polycrystalline (Al,Ga)N or AlN pellets. The growth process was optimized, yielding (Al,Ga)N crystals up to 0.8x0.8x0.8 mm³. We found that (Al,Ga)N crystals could be grown by choosing the appropriate pressure and temperature conditions, selected below the GaN equilibrium line. Moreover, the Al composition in the growing crystals can be selected by the proper choice of p - T conditions. Further studies with different Al sources such as Al metal, pre-reacted polycrystalline (Al,Ga)N or AlN tablets showed that using (Al,Ga)N helps to avoid the formation of an AlN capping layer on the melt surface and the AlN combustion reaction. By contrast, by adding Al metal into the melt (up to 0.4 at%) resulted in a growth of very small (Al,Ga)N crystals and Al₂O₃ crystals as by-product. Larger amount of Al (up to 30 at%) leads to AlN combustion. The crystals were mainly characterized by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and X-ray diffraction. We pay an essential attention to the composition homogeneity of the crystals and its crystallographic analysis. Importantly, it was

demonstrated that an about 1- μm -thick, inhomogenously substituted (Al,Ga)N capping layer with various Al content was formed on the crystal surface. It was noted that the Al composition of this layer depends on the cooling profile.

The growth results allowed us to study the thermodynamics and the p - T - x equilibrium phase diagram of (Al,Ga)N system. Based on the experimental p - T growth conditions the standard Gibbs free energy, the enthalpy and entropy of formation of the (Al,Ga)N system were estimated for temperatures of up to 1800 °C and up to 30 kbar pressure. Furthermore, knowing the thermodynamic functions allowed us to determine the p - T and x - T phase diagrams for extended parameter ranges. For instance, in the p - T phase diagram, the equilibrium lines between (Al,Ga)N(s) and Al/Ga(l) + N₂(g) for various Al composition in the crystals were calculated.

Zusammenfassung

Die rasante Entwicklung auf dem Gebiet der Nitride, insbesondere der (Al,Ga)N Verbindung, in den letzten Jahrzehnten gewann dank ihrer optischen und elektrischen Eigenschaften eine technische Bedeutung. (Al,Ga)N zeichnet sich durch eine breite Bandlücke aus, die je nach Al-Gehalt von 3.4 eV bis 6.2 eV variiert werden kann. Trotz den interessanten Anwendungen wurden bisher nur wenige Studien über die Synthese von (Al,Ga)N Kristallen publiziert, weil diese einige bedeutende Herausforderungen stellt. Das Ziel der Forschung in dieser Arbeit ist vor allem die Synthese von (Al,Ga)N Kristallen unter hohem Stickstoffdruck sowie die Untersuchung ihrer Eigenschaften in Bezug auf die Wachstumsbedingungen.

Diese Dissertationsarbeit stellt und beantwortet die Frage, wie (Al,Ga)N Einkristalle aus der Schmelze gezüchtet werden können. Als ein Hauptresultat haben wir ein reproduzierbares Züchten von (Al,Ga)N Kristallen aus einer Schmelze unter hohem Druck (HPSG) in einem selbst konstruierten Gasautoklav demonstriert. Nach einer allgemeinen Einführung zu den grundlegenden Aspekten der III-Nitriden Synthese aus der Schmelze, beschreiben wir kurz die Hochdruckanlagen, die in dieser Arbeit verwendet wurden: den Stickstoff Hochdruck Gasautoklav und die kubische Druckzelle.

Aus der Al/Ga Schmelze konnten wir (Al,Ga)N Einkristalle mit einem Al-Gehalt im Bereich von 0.22 bis 0.91 unter hohem Stickstoffdruck (2.5-10 kbar) und bei hoher Temperatur (1425-1780 °C) synthetisieren. Wir haben Ga Metall als Schmelze verwendet und die entsprechende Al Menge in der Form von vorsynthetisierten polykristallinen (Al,Ga)N oder AlN Tabletten eingebracht. Die Optimierung des Wachstumsprozesses ermöglichte die Synthese von (Al,Ga)N Einkristallen mit einer maximalen Größe von bis zu 0.8x0.8x0.8 mm³. Wir haben festgestellt, dass (Al,Ga)N Einkristalle durch die Auswahl der entsprechenden Druck- und Temperaturbedingungen unterhalb der GaN Gleichgewichtslinie gezüchtet werden können. Darüber hinaus kann der Al-Gehalt in den wachsenden Kristallen durch geeignete Wahl der Druck- bzw. Temperaturbedingungen gewählt werden. Weitere Studien mit verschiedenen Al-Quellen wie Al Metall, vorsynthetisierten polykristallinen (Al,Ga)N oder AlN Pellets zeigten, dass die Verwendung von (Al,Ga)N die AlN Schichtbildung auf der Schmelzoberfläche und die AlN Verbrennungsreaktion vermeiden lässt. Im Gegensatz dazu hat die Verwendung von Al Metall in der Schmelze (bis zu 0,4 at%)

das Wachstum von sehr kleinen (Al,Ga)N Einkristallen und von Al_2O_3 Kristallen als Nebenprodukt zur Folge. Grössere Al Mengen (bis zu 30 at%) führen zu der AlN Verbrennungsreaktion. Die Kristalle wurden hauptsächlich mit Hilfe von Laserablation induktiv gekoppelter Plasma Massenspektrometrie (LA-ICP-MS) und X-ray Diffraktion analysiert. Dabei fokussierten wir hauptsächlich auf die Homogenität der Zusammensetzung in den Kristallen und auf ihre kristallographischen Eigenschaften. Es wurde gezeigt, dass sich eine etwa 1- μm dicke inhomogene (Al,Ga)N Schicht mit verschiedenem Al-Gehalt auf der Kristalloberfläche bildet. Dabei hängt die Al Zusammensetzung dieser Schicht überwiegend vom Abkühlungsprofil ab.

Die Ergebnisse haben uns erlaubt, die Thermodynamik und die p - T - x Gleichgewichtsphasendiagramm vom (Al,Ga)N System zu studieren. Basierend auf den experimentellen Druck- und Temperaturwachstumsbedingungen wurden die Standard Gibbs Freie Energie, die Bildungsenthalpie und die Bildungsentropie von (Al,Ga)N für Temperaturen von bis zu 1800 °C und bis zu 30 kbar Druck kalkuliert. Darüber hinaus ermöglichte uns die Kenntnis der thermodynamischen Funktionen die p - T und x - T Phasendiagramme zu bestimmen. Beispielsweise wurden die Gleichgewichtskurven zwischen (Al,Ga)N(s) und Al/Ga(l) + N_2 (g) für verschiedenen Al-Gehalt in den Kristallen im p - T Phasendiagramm berechnet.