

01;03;06

Газодинамические эффекты при росте кристаллического нитрида галлия методом хлоридно-гидридной эпитаксии в вертикальном реакторе

© А.В. Кондратьев,¹ Д.С. Базаревский,¹ А.С. Сегаль,¹ С.А. Смирнов,² Ю.Н. Макаров³¹ ООО „Софт-Импакт“, ² ООО „Галлий-Н“, ³ ООО „Нитридные кристаллы“

194156, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: ssmirnov@softimpact.ru

(Поступило в Редакцию 16 февраля 2007 г. В окончательной редакции 11 сентября 2007 г.)

Проведено численное моделирование роста кристаллического нитрида галлия методом хлоридно-гидридной парофазной эпитаксии в вертикальном реакторе. Проанализированы эффекты нарушения устойчивости газового потока и связанные с ними изменения характеристик роста кристаллов, происходящие при изменении расходов газовых компонентов и положения кристалла относительно источника галлия. Выявлено существенное влияние свободной концентрационной конвекции на распределение скорости роста кристалла по его поверхности.

PACS: 81.10.-h

Введение

Монокристаллический нитрид галлия (GaN) представляется оптимальным подложечным материалом для ряда приборных гетероструктур на основе нитридов III группы, лежащих в основе мощных высокочастотных полевых транзисторов, лазерных диодов и ярких светодиодов. Монокристаллические GaN подложки производятся как квазиобъемные слои толщиной до 1 mm, выращенные на сапфировых или карбид-кремниевых затравках методом хлоридно-гидридной парофазной эпитаксии (Hydride Vapor Phase Epitaxy — HVPE) [1,2]. Из-за сильного рассогласования физических свойств GaN и материала затравки такие слои оказываются в значительной степени дефектными. Однако постепенное совершенствование HVPE-технологии в настоящее время привело к возможности выращивания объемных (true bulk) кристаллов GaN толщиной до 10 mm [3]. В таких кристаллах слои GaN, удаленные от затравки, оказываются гораздо менее дефектными, в первую очередь, из-за аннигиляции проникающих дислокаций [4].

Опыт выращивания крупных объемных кристаллов GaN методом HVPE вызвал повышенный интерес к данной технологии и одновременно выявил ряд проблем, одна из которых связана со слабой устойчивостью газовых потоков в реакторе при резкой зависимости скорости роста и формы кристаллов от газодинамических особенностей течения. При этом для выращивания объемных кристаллов GaN толщиной более 1 mm весьма эффективным оказывается вертикальный цилиндрический реактор с боковым резистивным нагревом, поскольку в нем проще организовать азимутально однородный транспорт газовых компонентов к растущему кристаллу. В таком реакторе затравку предпочтительно располагать над источником галлия, чтобы избежать попадания на нее паразитных твердых частиц, например,

оторвавшихся от стенок частиц депозита или субмикронных частиц NH_4Cl , которые образуются из HCl и NH_3 в низкотемпературной (ниже 450°C) зоне, расположенной выше ростовой области. Однако в этом случае ухудшается управляемость ростового процесса из-за возможного развития концентрационной неустойчивости газового потока с образованием рециркуляционных течений в рабочей зоне реактора. В таких условиях для достижения хороших характеристик роста кристаллов требуется тщательная оптимизация процесса.

В настоящей работе приведены результаты численного моделирования роста объемных кристаллов GaN методом HVPE в вертикальном реакторе. Представлена детальная модель процесса, приведены рассчитанные структуры газового потока и распределения скорости роста GaN по поверхности кристалла, обсуждается оптимальная конструкция реакторов.

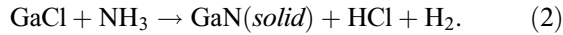
Математическая модель

Модель роста GaN методом HVPE включает в себя уравнения Навье–Стокса динамики вязкой газовой смеси и уравнения переноса массы, компонентов, тепла и излучения, сопряженные с уравнениями кинетики химических реакций [5]. Специфика HVPE GaN определяется составом газовой фазы и поверхностными химическими реакциями, объемные химические реакции в данном процессе оказываются пренебрежимо слабыми [6]. Масс-спектрометрические измерения и термодинамический анализ показывают, что основными газовыми компонентами являются GaCl, NH_3 , HCl, H_2 и N_2 , остальные компоненты присутствуют в пренебрежимо малых количествах. Газообразный GaCl образуется на поверхности жидкого галлия при протекании над ней

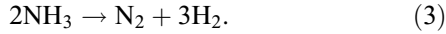
газофазного HCl



Рост монокристаллического GaN осуществляется на затравке за счет поверхностной реакции



На поверхности GaN может также происходить распад аммиака, согласно реакции



Поскольку детальный механизм поверхностных процессов изучен недостаточно, для описания поверхностной кинетики нами принят квазитермодинамический подход [7], основанный на предположении о лимитирующей роли адсорбции и десорбции газовых компонентов, при этом все остальные поверхностные процессы предполагаются „быстрыми“, т.е. протекающими в квазиравновесном режиме. В рамках данного подхода межфазные мольные потоки газовых компонентов на GaN поверхностях описываются обобщенными соотношениями Герца–Кнудсена

$$J_i = \alpha_i \beta_i (P_i^w - P_i^e), \quad i = \text{GaCl}, \text{NH}_3, \text{HCl}, \text{H}_2, \text{N}_2, \quad (4)$$

где $\beta_i = (2\pi\mu_i RT)^{-1/2}$ — факторы Герца–Кнудсена, μ_i — молярные массы, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, P_i^w — парциальные давления компонентов на межфазных границах, P_i^e — так называемые термодинамические давления, представляющие собой многокомпонентные аналоги давления насыщенного однокомпонентного пара.

Межфазные потоки связаны между собой стехиометрическими соотношениями, показывающими, что элементы H и Cl не переносятся через поверхности GaN, в то время как элементы Ga и N переносятся в равных количествах

$$J_{\text{GaCl}} = J_{\text{NH}_3} + 2J_{\text{N}_2} = V\rho_{\text{GaN}}(\text{solid})/\mu_{\text{GaN}}, \quad (5)$$

$$J_{\text{GaCl}} + J_{\text{HCl}} = 0, \quad (6)$$

$$3J_{\text{NH}_3} + 2J_{\text{H}_2} + J_{\text{HCl}} = 0. \quad (7)$$

Термодинамические давления P_i^e на поверхностях GaN связаны между собой условиями равновесия реакций (2) и (3)

$$P_{\text{GaCl}}^e P_{\text{NH}_3}^e = K_2 P_{\text{HCl}}^e P_{\text{H}_2}^e, \quad (8)$$

$$(P_{\text{NH}_3}^e)^2 = K_3 P_{\text{N}_2}^e (P_{\text{H}_2}^e)^3. \quad (9)$$

Одиннадцать соотношений (4)–(9) представляют собой сложные граничные условия на поверхностях GaN для уравнений переноса компонент. При заданных парциальных давлениях газовых компонентов P_i^w они образуют замкнутую систему нелинейных уравнений относительно одиннадцати неизвестных: пяти межфазных потоков J_i , пяти термодинамических давлений P_i^e и скорости

роста/испарения нитрида галлия V. Данная система уравнений решается численно модифицированным методом Ньютона в рамках общего алгоритма расчета динамики и переноса в системе с использованием вычислительного кода „Виртуальный реактор“, разработанного в ООО „Софт-Импакт“ [8].

Отметим, что решение системы уравнений (4)–(9) сильно зависит от коэффициентов прилипания газовых компонентов на GaN. Экспериментальные данные показывают, что коэффициенты прилипания всех компонентов, кроме молекулярного азота, с хорошей точностью могут быть положены равными единице. Малым оказывается только коэффициент прилипания молекулярного азота α_{N_2} в силу высокой энергии связи в молекуле N_2 .

Значение α_{N_2} как функция температуры было найдено в [9] путем обработки экспериментальных данных по скорости испарения GaN в вакууме. Предложенная в этой работе аппроксимация $\alpha_{\text{N}_2}(T)$ при типовых ростовых температурах порядка 1050°C дает $\alpha_{\text{N}_2} \sim 4 \cdot 10^{-12}$. Наши расчеты показывают, что гораздо лучшее совпадение расчетных и экспериментальных данных по скорости роста GaN в широком диапазоне изменения температуры и расходов исходных реагентов получается при $\alpha_{\text{N}_2} \sim 10^{-15}$. При таких малых значениях коэффициента прилипания азот практически перестает участвовать в поверхностных реакциях, блокируя, в частности, реакцию распада аммиака (3). Таким образом, в условиях хлоридно-гидридной эпитаксии GaN азот можно рассматривать как чисто инертный несущий газ.

Разработанная модель и вычислительный код были верифицированы по широкому набору экспериментальных данных в реакторах различного типа. Пример такого рода верификации приведен на рис. 1, где показано хоро-

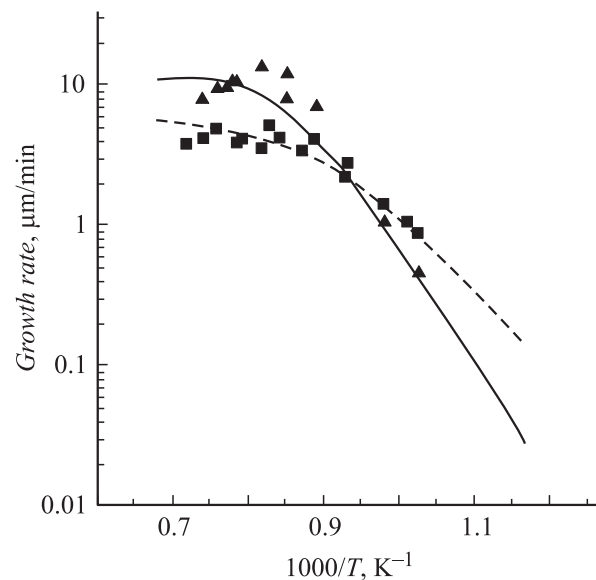


Рис. 1. Скорость роста GaN в зависимости от температуры и несущего газа (водорода и гелия): сплошная кривая (H_2) и пунктир (He) — расчеты; \blacktriangle (H_2) и \blacksquare (He) — экспериментальными данными [10].

шее совпадение расчетных и экспериментальных данных по скорости роста GaN в зависимости от температуры при использовании различных несущих газов — водорода или гелия (экспериментальные данные получены Зайфертом с соавторами [10]).

Результаты моделирования

На рис. 2 приведена схема исследуемого вертикального реактора для роста объемных кристаллов GaN методом HVPE. Реактор содержит кварцевую трубу диаметром 110 мм и высотой 900 мм и кристаллодержатель диаметром 60 мм, на котором крепится монокристаллическая пластина GaN диаметром 2 дюйма (затравка). С наружной стороны трубы коаксиально расположены шесть резистивных нагревателей, поддерживающих необходимые уровни температуры на кристалле и в кювете с жидким галлием (источнике), а также слой теплоизоляции.

Газообразный HCl, разбавленный азотом, подается в источник галлия, где по реакции (1) происходит образование GaCl, который затем поступает к растущему кристаллу через центральный канал. Одновременно к кристаллу подается NH₃ через коаксиальный кольцевой канал. В зоне под кристаллом газовые компоненты смешиваются и реагируют на затравке с образованием GaN согласно реакции (2).

Рост монокристаллического GaN происходит при следующих значениях технологических параметров: давление — 760 Torr, объемный расход хлористого водорода (Q_{HCl}) 80 или 160 ссст, расход аммиака (Q_{NH_3}) — 300, 530 или 1000 ссст, общий расход азота, используемого в качестве несущего и разделительного газа, (Q_{N_2}) — 4000 ссст; мощности нагревателей подобраны так, что температуры затравки и источника составляли 1050 и 850°C соответственно. Для анализа газодинамических эффектов рассмотрена конструкция реактора, в которой затравка расположена выше источника галлия и газовые компоненты подаются снизу вверх (рис. 2), и „опрокину-

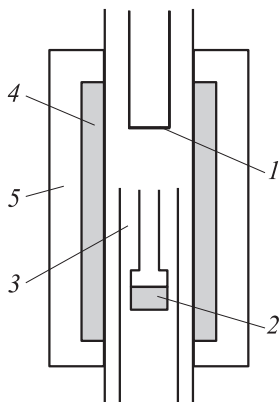


Рис. 2. Геометрия расчетной области: 1 — подложка, 2 — кювета с галлием, 3 — канал аммиака, 4 — нагреватель, 5 — теплоизоляция.

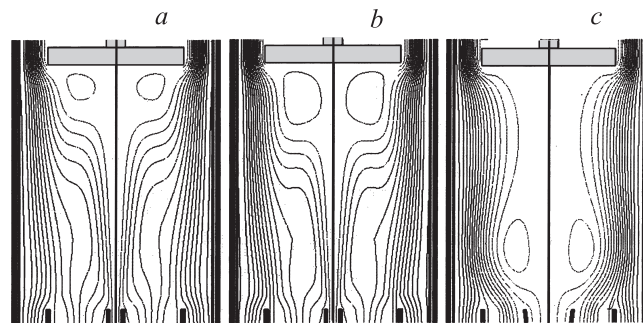


Рис. 3. Структура течения в рабочей зоне реактора при расположении кристалла над источником галлия: а — $Q_{\text{HCl}} = 80$, $Q_{\text{NH}_3} = 530$; б — $Q_{\text{HCl}} = 80$, $Q_{\text{NH}_3} = 1000$; в — $Q_{\text{HCl}} = 80$, $Q_{\text{NH}_3} = 530$ ссст и скорость струи GaCl уменьшена за счет расширения центрального канала.

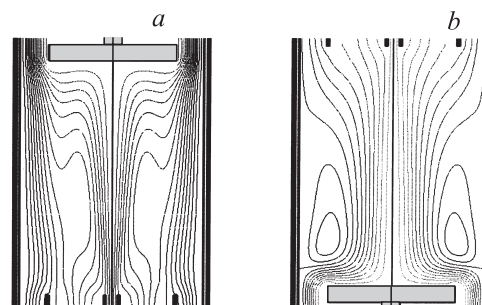


Рис. 4. Структура течения в рабочей зоне реактора при расположении кристалла над и под источником галлия: а — $Q_{\text{HCl}} = 160$, $Q_{\text{NH}_3} = 530$ ссст, кристалл над источником; б — $Q_{\text{HCl}} = 80$, $Q_{\text{NH}_3} = 530$ ссст, кристалл под источником.

тая“ конструкция с обратным расположением затравки и источника галлия и обратным направлением подачи газов.

Результаты расчетов представлены на рис. 3–5. На рис. 3 показаны линии тока в рабочей зоне реактора при $Q_{\text{HCl}} = 80$ ссст и различных значениях расхода аммиака. Видно, что при $Q_{\text{NH}_3} = 530$ ссст (рис. 3, а) около кристалла формируется рециркуляционная зона в виде тороидального вихря диаметром около 50 мм. Повышение расхода аммиака до 1000 ссст (рис. 3, б) приводит к увеличению размера этой области вследствие уменьшения плотности газа, окружающего центральную струю GaCl. В данном случае реализуется механизм концентрационной неустойчивости течения смеси газов с сильно различающимися молярными массами, в результате которого тяжелый GaCl в атмосфере легкого NH₃ „тонет“, нарушая структуру поступательного течения. При фиксированных расходах газовых компонентов, но уменьшенной начальной скорости GaCl струи за счет увеличенного диаметра центрального канала, потеря устойчивости восходящего течения происходит практически сразу, т.е. на входе GaCl струи в область смещения (см. рис. 3, в).

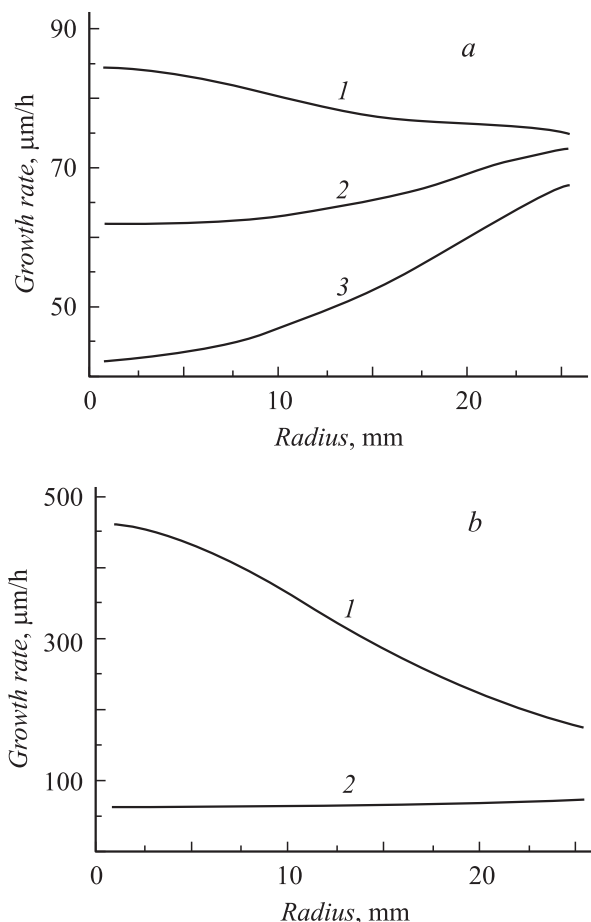


Рис. 5. Распределение скорости роста GaN по кристаллу при различном расходе NH_3 (1 — 300, 2 — 530, 3 — 1000 sccm) и HCl (1 — 160, 2 — 80 sccm) (подложка над источником): а — $Q_{\text{HCl}} = 80$; б — $Q_{\text{NH}_3} = 530$ sccm.

Устранить рециркуляционную зону около кристалла, расположенного над источником галлия, удастся только путем двукратного увеличения расхода HCl через источник галлия. В этом случае импульс GaCl струи, выходящей из центральной струи, увеличивается настолько, что длина стабильного течения превышает расстояние до кристалла (см. рис. 4, а). В „опрокинутом“ реакторе (кристалл расположен под источником галлия — рис. 4, б) рециркуляционная область исчезает естественным образом, так как струя тяжелого GaCl опускается на кристалл и исключаются причины развития концентрационной неустойчивости.

Увеличение рециркуляционной зоны в вертикальном реакторе с нижней подачей газов при повышении расхода аммиака вызывает снижение скорости роста GaN за счет обеднения по GaCl области около ростовой поверхности (рис. 5, а). Данный эффект характерен только для реактора рассматриваемой концентрации, в горизонтальном реакторе, например, скорость роста GaN возрастает с увеличением расхода аммиака из-за снижения концентрации несущего газа.

Подавление рециркуляционной зоны при увеличении импульса GaCl струи приводит к повышению скорости роста кристалла, но одновременно приводит к возрастанию степени ее неоднородности по радиусу подложки (см. рис. 5, б). Здесь резкий центральный максимум в распределении скорости роста GaN по затравке при $Q_{\text{HCl}} = 160$ sccm обусловлен локальным обогащением газовой смеси по GaCl за счет его доставки интенсивной центральной струей.

Выводы

Технологически привлекательное расположение кристалла GaN над источником галлия характеризуется предрасположенностью потока к развитию концентрационной неустойчивости, сопровождающейся уменьшением скорости роста кристалла по мере увеличения расхода NH_3 .

Устранить рециркуляционную зону около кристалла можно за счет существенного увеличения расхода HCl либо за счет расположения кристалла под источником.

Возрастание расхода HCl повышает скорость роста GaN, но одновременно способствует увеличению неоднородности ее распределения по поверхности кристалла.

Список литературы

- [1] Жилев Ю.В., Насонов А.В., Раевский С.Д. и др. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. С. 6–14.
- [2] Melnik Yu.V., Vassilevski K.V., Nikitina I.P. et al. // MRS Internet J. Nit. Semicond. Res. 1997. P. 39.
- [3] Vaudo R.P., Xu X., Loria C. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 2002. Vol. 194. N 2. P. 494–497.
- [4] Mathis S.K., Romanov A.E., Chen L.E. et al. // J. Cryst. Growth. 2000. Vol. 231. P. 371–390.
- [5] Egorov Yu.E., Zhmakin A.I. // Comput. Mater. Sci. 1998. Vol. 11. P. 204–220.
- [6] Cadoret R.J. // J. Cryst. Growth. 1999. Vol. 205. P. 123–135.
- [7] Segal A.S., Kondratyev A.V., Karpov S.Yu. et al. // J. Cryst. Growth. 2004. Vol. 270. P. 384–395.
- [8] <http://www.softimpact.ru>
- [9] Karpov S.Yu., Makarov Yu.N., Ramm M.S. // MRS Internet J. Nit. Semicond. Res. 1997. Vol. 2. N 45.
- [10] Seifert W., Fitzl G., Butter E. // J. Cryst. Growth. 1981. Vol. 52. P. 257–262.