

01;06;12

Исследование процесса роста кристаллических слоев GaN в горизонтальном реакторе методом хлоридной эпитаксии

© С.А. Смирнов,¹ В.Н. Пантелеев,² Ю.В. Жиляев,² С.Н. Родин,²
А.С. Сегаль,³ Ю.Н. Макаров,⁴ А.В. Буташин⁵

¹ ООО „Галлий-Н“,

194156 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: ssmirnov@softimpact.ru

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

194021 Санкт-Петербург, Россия

³ ООО „Софт-Импакт“,

194156 Санкт-Петербург, Россия

⁴ „Нитридные кристаллы“,

194156 Санкт-Петербург, Россия

⁵ Институт кристаллографии РАН,

119333 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 22 ноября 2007 г.)

Численно исследованы процессы роста эпитаксиальных слоев GaN в горизонтальном реакторе методом хлоридной эпитаксии. Выполнены расчеты стационарных трехмерных течений газовой смеси в горизонтальном реакторе с учетом гетерогенных реакций на подложке (рост эпитаксиального слоя GaN) и на стенках реактора (осаждение слоев поликристаллического депозита GaN). Дано объяснение экспериментальным данным по распределению скорости роста поликристаллических и эпитаксиальных слоев GaN. Показано, что при недостаточном большом диаметре реактора осаждение депозита на его стенках увеличивает неоднородность распределения скорости роста GaN по подложке из-за паразитного диффузионного ухода реагентов из газовой фазы на стенки реактора.

PACS: 81.10.-h

Введение

Выращивание эпитаксиальных слоев нитрида галлия (GaN) на сапфировых подложках представляет интерес для производства коротковолновых ярких светодиодов и лазерных диодов. Метод хлоридной эпитаксии в настоящее время рассматривается как один из самых перспективных для получения таких слоев, поскольку позволяет получать слои высокого качества при варьировании скорости роста в широком диапазоне 5–500 $\mu\text{m}/\text{h}$ — см., например, [1]. Одна из проблем, которую необходимо решать при конструировании реактора, — обеспечение однородного распределения скорости роста по подложке. Частично эта проблема решается вращением подложки вокруг оси, однако эксперименты показывают, что одного вращения может быть недостаточно, так как оно не устраняет радиальной неоднородности распределения.

В настоящей работе для анализа причин, вызывающих неоднородное распределение скорости роста GaN по подложке, проводится численное моделирование хлоридной эпитаксии GaN в горизонтальном реакторе. В основу расчетов положена стационарная 3D-модель процесса, учитывающая течение неизотермической вязкой смеси газовых компонентов — GaCl, NH₃, Ar, HCl, H₂ — в поле силы тяжести, кондуктивный, конвективный и лучистый теплообмен и гетерогенные реакции на подложке и на стенках реактора. Ранее данная модель была верифицирована по экспериментальным данным

различных авторов [2] и использовалась в [3] для моделирования хлоридной эпитаксии GaN в вертикальном реакторе.

В результате расчетов выявлено сильное влияние диффузии газовых компонентов на распределение скорости роста поликристаллических слоев GaN по стенкам реактора. В частности, установлено значительное проникновение аммиака в направлении, противоположном направлению основного газового потока, в результате чего осаждение депозита происходит на конструктивных элементах реактора, расположенных вверх по потоку относительно сечения подачи аммиака.

Расчеты также показали, что осаждение поликристаллического депозита GaN на стенках реактора существенно обедняет газовую смесь по GaCl над периферийными пристеночными частями подложки, увеличивая неоднородность распределения скорости роста по подложке. Данный эффект устраняется путем увеличения диаметра реактора. Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными данными, показано удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных распределений скорости роста GaN по подложке и стенкам реактора.

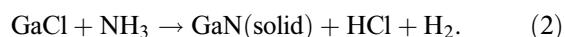
Математическая модель

Использованная нами модель хлоридной эпитаксии GaN включает в себя уравнения Навье–Стокса динамики

вязкой неизотермической газовой смеси и уравнения переноса компонентов, тепла и излучения, сопряженные с кинетическими уравнениями гетерогенных химических реакций [1,2]. Прямые масс-спектроскопические исследования [4] и термодинамический анализ [5] показывают, что основными газовыми компонентами в рассматриваемой системе являются GaCl, NH₃, HCl, H₂ и N₂, остальные компоненты присутствуют в пренебрежимо малых количествах. Газообразный GaCl образуется на поверхности жидкого галлия при протекании над него газообразного HCl в результате гетерогенной реакции



Рост эпитаксиального слоя GaN на подложке и поликристаллического депозита GaN на стенках реактора происходит за счет гетерогенной реакции



В математической модели принят квазитермодинамический подход, 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

$$J_i = \alpha_i \beta_i (P_i^w - P_i^e), \quad i = \text{GaCl}, \text{NH}_3, \text{HCl}, \text{H}_2, \text{N}_2, \quad (3)$$

где $\beta_i = (2\pi\mu_i RT)^{-1/2}$ — факторы Герца–Кнудсена, μ — 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. Подробное описание квазитермодинамической модели хлоридной эпитаксии приведено в [2,3].

Результаты расчетов

На рис. 1 приведена схема исследуемого горизонтального реактора для роста эпитаксиальных слоев GaN методом хлоридной эпитаксии. Внутренний диаметр реактора составляет 60 мм, длина — 300 мм. В реакторе содержится лодочка с жидким галлием, инжектор аммиака и подложкодержатель, на котором крепится монокристаллическая сапфировая пластина диаметром 2 дюйма (подложка).

Таблица расходов газовых компонентов

Канал подачи газового компонента	Q_{Ar} , sccm	Q_{HCl} , sccm	Q_{NH_3} , sccm
Торец реактора	2000	0	0
Источник галлия	270	30	0
Инжектор аммиака	0	0	1200

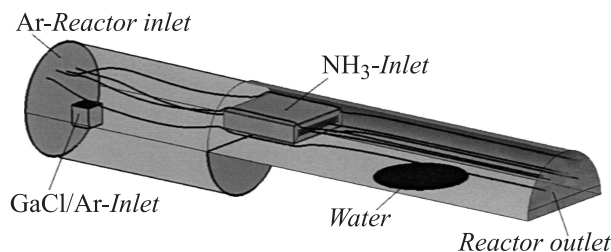


Рис. 1. Схема горизонтального реактора для роста эпитаксиальных слоев GaN методом хлоридной эпитаксии.

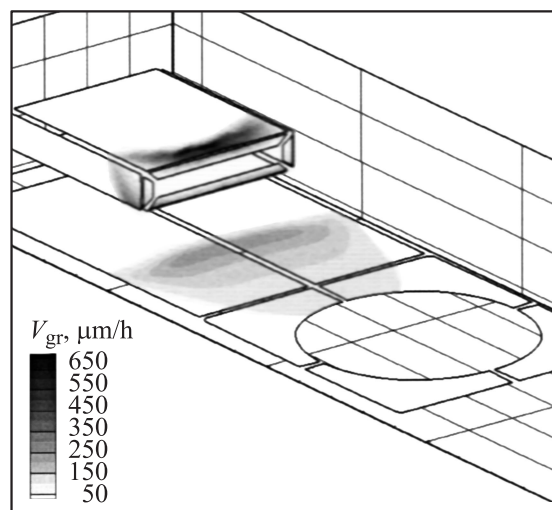


Рис. 2. Расчетное распределение скорости роста поликристаллического депозита GaN по стенкам горизонтального реактора.

Рост происходит при давлении 760 Торр. В реактор с торца подается аргон, им также разбавляется хлористый водород, подаваемый в источник жидкого галлия. Аммиак подается в реактор неразбавленным. Средняя по поперечному сечению реактора скорость газовой смеси в области подложки составляет 0.2 м/с. В области подложки температура элементов реактора поддерживается равной 1050°C, температура источника галлия — 900°C. Расчеты показали, что в большей части реактора реализуется близкое к слоистому ламинарное течение газовой смеси. В таблице приведены объемные расходы газовых компонентов в рабочем режиме.

На рис. 2 приведены распределения скорости роста депозитов на инжекторе аммиака и на нижней стенке реактора. Видно, что на верхней поверхности инжектора аммиака в зоне, расположенной несколько выше по потоку относительно выходного сечения инжектора, наблюдается аномально высокий максимум скорости роста на уровне 650 мкм/ч. Появление этого максимума связано с высокой скоростью диффузии аммиака вверх по потоку. Действительно, анализ модели хлоридной эпитаксии GaN показывает, что скорость роста при заданных температуре и давлении оказывается максимальной при единичном V/III отношении (NH₃/GaCl ~ 1). На срезе инжектора находится чистый аммиак, вдали от среза

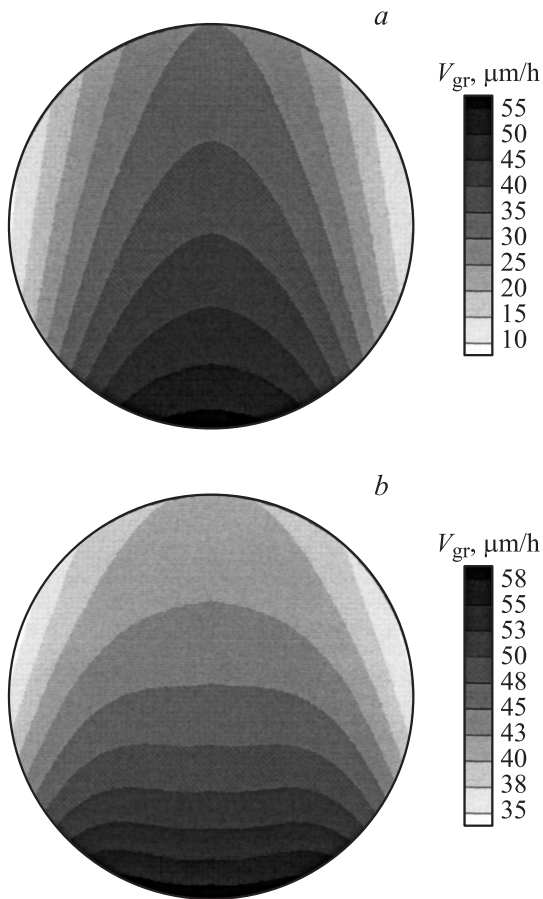


Рис. 3. Расчетное мгновенное распределение скорости роста эпитаксиального GaN-слоя на подложке: *a* — с депозитами на боковых стенках; *b* — без депозитов.

вверх по потоку — смесь аргона и GaCl. Аммиак, выходящий из инжектора, распространяется вверх по потоку за счет диффузии, при этом максимум скорости осаждения возникает там, где значения концентрации аммиака и GaCl сравниваются. Из рис. 2 также видно, что на нижней стенке реактора непосредственно под инжектором аммиака образуется пятно с высокой скоростью роста депозитов на уровне $350 \mu\text{m/h}$.

Расчетные распределения скорости роста поликристаллического депозита GaN по стенкам реактора хорошо согласуются с экспериментальными данными, которые демонстрируют близкие по значению максимумы скорости роста в соответствующих зонах. Отметим, что в экспериментах осаждение депозита на кварцевом инжекторе иногда вызывало его разрушение, поэтому оптимизация конструкции реактора с целью подавления депозитов имеет важное практическое значение.

Интенсивное осаждение депозитов на стенках реактора приводит к заметному обеднению газовой смеси по GaCl (обеднение по NH_3 в реакции (2) не столь существенно, поскольку среднее V/III отношение, рассчитанное по расходам NH_3 и GaCl, в рассматриваемом ростовом процессе порядка 40). В частности, осаждение депозита на боковые стенки реактора приводит к

обеднению газовой смеси по GaCl над периферийными пристеночными участками подложки и, как следствие, к существенной неоднородности распределения скорости роста по подложке.

Для анализа этого эффекта был проведен модельный расчет с отключением депозитов на боковых стенках. На рис. 3 показаны мгновенные распределения скорости роста по подложке, рассчитанные с учетом и без учета осаждения депозита на боковых стенках реактора (здесь поток газа направлен „снизу вверх“). Видно, что при отключении депозита скорость роста на краях подложки возросла в 3.5 раза и соответственно увеличилась однородность распределения скорости роста в поперечном направлении. В результате при вращении подложки значительно возросла однородность осредненной по азимуту скорости роста GaN-слоя — (рис. 4).

Приведенные на рис. 4 радиальные распределения скорости роста эпитаксиального слоя GaN хорошо согласуются с наблюдаемыми в эксперименте распределениями толщины слоя, полученными при вращении подложки вокруг оси.

На рис. 5 приведены фотографии GaN-слоев, выращенных на подложках диаметром 2 дюйма в реакторе диаметром 60 mm, где наблюдается активное влияние

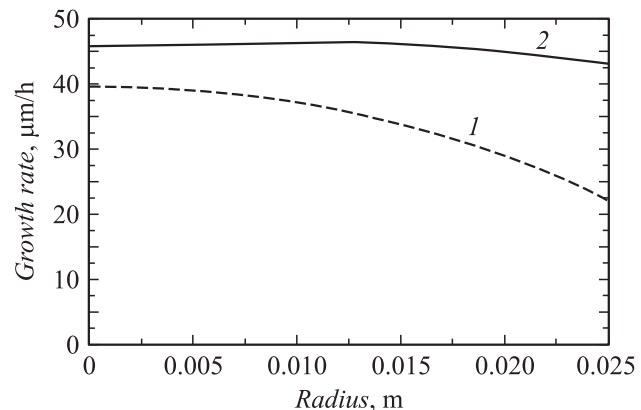


Рис. 4. Расчетное осредненное по азимуту радиальное распределение скорости роста эпитаксиального GaN-слоя по подложке с депозитами на боковых стенках (1) и без них (2).

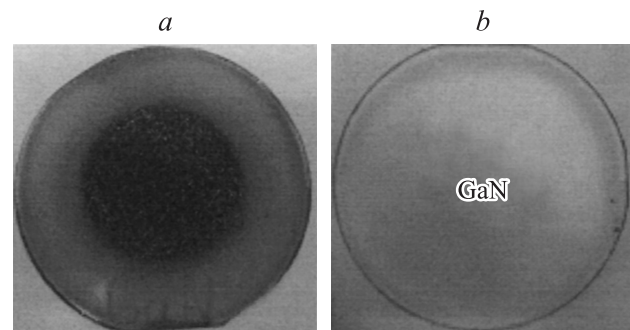


Рис. 5. Эпитаксиальные слои GaN: *a* — неоднородное первоначальное осаждение; *b* — однородный рост после оптимизации конструкции реактора.

осаждения депозита на боковых стенках (рис. 5, *a*), и в реакторе оптимизированной конструкции, где это влияние сведено к минимуму (рис. 5, *b*). Темное пятно в центральной части подложки на рис. 5, *a* соответствует большей толщине выращенного GaN-слоя, что согласуется с расчетными данными рис. 4. Эпитаксиальный слой, выращенный в реакторе оптимизированной конструкции (рис. 5, *b*), характеризуется высокой однородностью распределения толщины по подложке.

Заключение

Диффузия газовых компонентов играет ключевую роль в распределении скорости роста GaN-слоев на подложке и стенках реактора.

Осаждение депозитов на стенках реактора обедняет смесь по GaCl на периферии подложки, увеличивает неоднородность скорости роста GaN-слоя.

Для обеспечения однородности скорости роста GaN-слоя необходимо устранить краевые эффекты увеличением диаметра реактора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Роснауки, ГК № 02.513.11.3154 и 02.523.11.3006.

Список литературы

- [1] *Hemmingsson C., Paskov P.P., Pozina G. et al.* // J. Cryst. Growth. 2007. Vol. 300. P. 32–36.
- [2] *Segal A.S., Kondratyev A.V., Karpov S.Yu. et al.* // J. Cryst. Growth. 2004. Vol. 270. P. 384–395.
- [3] *Кондратьев А.В., Базаревский Д.С., Сегаль А.С. и др.* // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 7. С. 8–11.
- [4] *Van V.S.* // J. Electrochem. Soc. 1972. Vol. 119. P. 761–765.
- [5] *Koukitu A., Nama Sh., Taki T., Seki H.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. Vol. 37. P. 762–765.