GaN-MOVPE生长的气相反应中自由基的作用

张红, 左然*

江苏大学能源与动力工程学院, 镇江 212013

* E-mail: rzuo@ujs.edu.cn

收稿日期: 2018-11-21; 接受日期: 2019-05-24; 网络版发表日期: 2019-06-18

国家自然科学基金(批准号: 61474058)资助项目

摘要 针对垂直转盘式MOVPE反应器, 利用结合反应动力学-输运过程的CFD模拟, 研究MOVPE生长GaN的气相反应中自由基的影响. 通过分析对比包括或不包括 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{NH}_2$ 自由基反应时, 主要反应前体的浓度和生长速率的变化, 确定自由基对气相反应路径的影响. 模拟分别考虑由简单到复杂三种情况: (1) 基准反应, 即不包括自由基的反应; (2) 包括 $\cdot\text{H}$ 自由基的反应; (3) 同时包括 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{NH}_2$ 自由基的反应. 研究发现: 只考虑基准反应和包括 $\cdot\text{H}$ 自由基的反应时, 气相反应均为热解路径占主导. $\cdot\text{H}$ 自由基促进了TMG和DMG的分解, 使衬底上MMG的浓度明显增大, 进而使生长速率比基准反应时明显提高. $\cdot\text{H}$ 自由基极易与 NH_3 反应生成 $\cdot\text{NH}_2$ 自由基, 在衬底上方得到高浓度的 $\cdot\text{NH}_2$ 自由基; 在包括 $\cdot\text{NH}_2$ 与TMG的反应后, 由于该反应活化能为零, 使得TMG迅速转化为DMGNH₂, 烷基镓的浓度在生长前沿全部为零, 而DMGNH₂浓度达到最大值, 气相反应也由热解路径转为加合路径. 考虑实际生长存在各种自由基, 因此, 当有足够的自由基产生时, GaN气相反应将由加合路径占主导.

关键词 GaN, MOVPE, 气相反应, 自由基, 数值模拟

1 引言

GaN是重要的宽禁带半导体材料, 是制备蓝紫光LED和高频大功率微电子器件的基础. 金属有机气相外延(Metalorganic vapor phase epitaxy, 简称MOVPE)是生长GaN薄膜的关键技术^[1-5]. 在GaN的MOVPE生长中, 存在着复杂的气相和表面反应. 其中气相反应是连接反应前体输运和表面反应的重要中间步骤, 它决定了表面反应前体的类型, 以及有害纳米粒子的产生. 深入理解气相反应机理, 进而控制气相反应路径, 一直是GaN-MOVPE领域关注的重点.

在GaN-MOVPE生长的气相反应中, 存在着多种

自由基, 自由基能够大大增强气相反应活性, 进而影响气相反应路径. 关于 $\cdot\text{H}$ 自由基在 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ (简称TMG)气相分解中的促进作用已经有许多证明, 但同样存在许多疑问. Yoshida等人^[6]、Chen^[7]和Larsen等人^[8]分别利用质谱仪和氢同位素等测量证明, TMG在 H_2 中比在 N_2 中分解更快, 分解温度也更低. Mountziaris^[9]通过模拟计算证明, H_2 在气相反应中的促进作用是因为热解产生的 $\cdot\text{H}$ 自由基进攻TMG和 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$ (简称DMG), 从而促进了TMG的热解, 而 N_2 不存在类似的作用. 但是关于自由基对生长速率的影响存在不同的观点. Mountziaris等人^[10]认为 $\cdot\text{CH}_3$ 自由基或 $\cdot\text{H}$ 自由基可能再次与TMG反应, 但这类的双分子反应在稀

引用格式: 张红, 左然. GaN-MOVPE生长的气相反应中自由基的作用. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 1-8

Zhang H, Zuo R. Effect of radicals on gas phase reactions in GaN MOVPE process (in Chinese). Sci Sin Tech, 2019, 49: 1-8, doi: 10.1360/N092018-00394

释系统中不重要, 尤其当反应物在衬底上方热壁区驻留时间很短的情况下. Hanser等人^[11]通过数值模拟和实验测量发现, GaN生长速率在H₂中比在N₂中高30%, 但将结果归于两种载气输运性质的不同.

Safvi等人^[12]和Mihopoulos^[13]分别针对垂直式和水平式反应器进行理论模拟和实验研究后得出, GaN生长的气相反应路径由加合路径主导, 由于加合反应以及后续的CH₄消去反应不产生自由基, 因此, 自由基的作用可忽略. Creighton等人^[14,15]通过对垂直滞止流反应器的气相反应路径的实验和理论模拟判定, 在较高温度下, 加合物将重新分解, 后续反应路径由烷基镓的热解路径主导, 热解产生的•CH₃自由基与载气H₂反应, 将引发•H自由基, 进而促进热解反应. 通过激光散射测量发现, 散射强度对应气相纳米粒子的浓度. 对于GaN和InN生长, 当载气由H₂换成N₂, 散射强度迅速下降; 而对于AlN生长, 散射强度几乎不变. 说明对于GaN和InN的MOVPE气相反应, 纳米粒子来自热解反应, H₂强化了热解反应. 而对于AlN的MOVPE气相反应, 纳米粒子来自加合路径, 因此不受H₂的影响. Moscatelli和Cavallotti^[16]通过量子化学计算证明, 当采用的载气为H₂时, •CH₃自由基与H₂反应产生•H自由基, 大大增强了气相反应的活性, 一方面促进了含有GaN的纳米粒子形核, 另一方面也使GaN薄膜沉积速率增加. 最初的•CH₃自由基由TMG热解产生, 也可能由表面反应产生. 而•H自由基与NH₃作用又会产生另一种自由

基•NH₂. 化学性活泼的•NH₂自由基, 会直接与烷基镓作用, 例如, •NH₂+TMGa=DMGaNH₂+•CH₃, 进而给出了一种直接从自由基产生氨基物Ga(CH₃)₂NH₂ (简称DMGNH₂)的路径. 由于氨基物是寄生反应的主要前体, 因此这一路径恰好解释了Creighton等人^[14,15]观察到的H₂载气对寄生反应的强化作用. 但是, 由于自由基的产生需要克服一定的活化能垒, 自由基的产生及其对气相反应的作用必须考虑实际反应器中气体温度、压强以及表面催化等因素的影响.

本文针对垂直转盘式MOVPE反应器, 利用结合反应动力学-输运过程的CFD模拟, 研究MOVPE生长GaN的气相反应中自由基的影响. 通过分析对比包括或不包括•H和•NH₂自由基反应时, 主要反应前体的浓度和生长速率的变化, 确定各种自由基对气相反应路径的影响, 进而探讨在实际反应器中, •CH₃、•H和•NH₂自由基对GaN-MOVPE气相反应过程影响的一般规律.

2 计算模型和方法

表1列出了GaN-MOVPE生长的主要气相反应, 包括热解反应、加合反应和自由基参与的反应. 模拟分别考虑由简单到复杂三种模型: (1) 基准反应(G1~G5); (2) 包含•H自由基的反应(G1~G8); (3) 包含•NH₂自由基的反应(G1~G11). 表2列出了GaN生长的主要表

表 1 GaN-MOVPE生长的主要气相反应, 包括热解反应(G1~G2)、加合反应(G3~G5)、自由基反应(G6~G11)

气相反应	$A \text{ ((cm}^3\text{/mol)}^{\alpha-1} \text{ s}^{-1})^b$	n^b	$E_a \text{ (kcal mol}^{-1})^b$	Ref.
G1 TMG→DMG+•CH ₃	3.5×10^{15}	0	59.5	[17]
G2 DMG→MMG ^{a)} +•CH ₃	8.7×10^7	0	35.4	[17]
G3 TMG+NH ₃ →TMG:NH ₃	1.0×10^{12}	0	0	[13]
G4 TMG:NH ₃ →TMG+NH ₃	1.0×10^{14}	0	18.5	[1]
G5 TMG:NH ₃ →DMGNH ₂ +CH ₄	1.0×10^{14}	0	49	[1]
G6 •CH ₃ +H ₂ →CH ₄ +•H	2.9×10^2	3.1	8.71	[18]
G7 TMG+•H→DMG+CH ₄	5.0×10^{13}	0	10	[9]
G8 DMG+•H→MMG+CH ₄	5.0×10^{13}	0	10	[9]
G9 NH ₃ +•H→•NH ₂ +H ₂	5.4×10^5	2.4	9.91	[19]
G10 NH ₃ →•H+•NH ₂	2.5×10^{16}	0	93.7	[19]
G11 TMG+•NH ₂ →DMGNH ₂ +•CH ₃	2.55×10^{12}	0.5	0	[16]

a) GaCH₃简称MMG;

b) 反应速率常数 $k=AT^n \exp(-E_a/RT)$, 其中, E_a 为活化能, kcal mol⁻¹; A 为指前因子, (cm³/mol)^{α-1} s⁻¹; α 为反应级数, n 为温度指数.

表2 MOVPE生长GaN的主要表面反应

表面反应	S^a	E_a (kcal/mol)
S1 $\text{TMG} \rightarrow \text{Ga(s)} + 3 \cdot \text{CH}_3$	1	0.0
S2 $\text{DMG} \rightarrow \text{Ga(s)} + 2 \cdot \text{CH}_3$	1	0.0
S3 $\text{MMG} \rightarrow \text{Ga(s)} + \cdot \text{CH}_3$	1	0.0
S4 $\text{TMG:NH}_3 \rightarrow \text{GaN(s)} + 3\text{CH}_4$	1	0.0
S5 $\text{DMGNH}_2 \rightarrow \text{GaN(s)} + 2\text{CH}_4$	1	0.0

a) S 指黏附系数, $0 \leq S \leq 1$ 表示本文估算值.

面反应. 由于表面反应通常在高温下进行, 一般认为表面反应速率远大于气体输运速率, 即生长为输运控制, 因此假设所有表面反应的黏附系数 $S=1$, 活化能为0. 由于在MOVPE中通常采用很高的V/III比, 生长速率取决于到达表面的含Ga粒子的通量. 因此, 表2为不考虑 NH_3 的表面反应. 如无特殊说明, 反应动力学模拟皆包含了表2列出的表面反应(S1~S5).

反应动力学模拟采用如图1(a)所示的RDR反应器, 这一反应器的几何参数和生长参数参见文献[1]. 模拟的基准条件为: III族的TMG和V族 NH_3 以预混合方式进入反应腔. 载气 H_2 , NH_3 , TMG的流量分别为7.1 slm、6.0 slm、133 $\mu\text{mol/min}$. 衬底直径为89 mm, 进口到衬底的距离为100 mm. 模拟得到的生长速率, 与文献[1]基本相符(图2(f)和图5(f)), 验证了模型的准确性.

利用ANSYS FLUENT 15.0对GaN生长的反应动力学-输运过程进行数值模拟. 为简化计算, 作如下假设:

(1) 一般MOVPE反应器内气体的流速较低, 约为1 m/s, 雷诺数的典型值在1~100的范围. 反应腔内气体的 Ma 远远小于1, 因此认为流体是不可压缩黏性层流;

(2) 由于垂直转盘式反应器几何形状和边界条件都基本对称, 故采用二维轴对称模型, 对称轴为 x 轴, 半径为 y 轴;

(3) 相对于外部加热, 化学反应放热可忽略不计. 因此, 模型的温度分布和流动都不受化学反应的影响.

图1(b)所示为模拟得出的反应室的温场和流场. 从图中可见, 从进口到衬底的大部分距离(衬底上方13~100 mm), 温度保持在300 K左右, 流线保持垂直向下. 靠近衬底时, 温度迅速升高, 显示为衬底上方约13 mm厚的温度边界层(图2), 对应的流场显示出相似厚度的速度边界层. 正是在该边界层内, 发生了复杂的气相化学反应, 各中间产物也集中出现在该薄层内. 温度和浓度曲线均取中心对称轴处的值. 由于通常的MOVPE生长为输运限制, 故生长速率取衬底处的含Ga粒子扩散速率. 根据流体力学和传热传质学理论, 反应动力学-输运过程模型为一组耦合偏微分方程. 这些方程分别描述反应室中气体的质量、动量、能量和浓度守恒. 各守恒方程的通用形式如下:

$$\nabla(\rho u \phi) = \nabla(\Gamma \nabla \phi) + S, \quad (1)$$

式中, ρ 是密度, u 是速度矢量, ϕ 为通用变量, Γ 为广义扩散系数, S 为广义源项.

采用以下方式表达气相反应过程:

图1 (网络版彩图)(a)高速转盘式反应器结构^[1](图中示出左半边)以及(b)反应器的温场(左)和流场(右)模拟结果

图2 (网络版彩图) •H自由基对主要含Ga物质的摩尔分数和生长速率的影响. (a) TMG沿中心对称轴的浓度分布; (b) TMG:NH₃沿中心对称轴的浓度分布; (c) DMG沿中心对称轴的浓度分布; (d) DMGNH₂沿中心对称轴的浓度分布; (e) MMG沿中心对称轴的浓度分布; (f) 衬底上的生长速率

$$\sum_{i=1} \alpha_i A_i \rightarrow \sum_{j=1} \beta_j B_j, \quad (2)$$

其中, A_i 代表反应物, B_j 代表产物, α_i 代表组分 i 的化学计量系数, β_j 代表组分 j 的化学计量系数.

以上控制方程的边界条件如下:

(1) 壁面条件: $v_x=0, v_r=0, v_\theta=0; T=T_w$ 或 $\frac{\partial T}{\partial n}=0$,

$\frac{\partial x_i}{\partial n}=0$. 壁面假设为无滑移, 壁面温度 T_w 为300 K. x 是轴向距离, r 是径向距离, v_x 是轴向速度, v_r 是径向速度, v_θ 是周向速度, n 为壁面法矢量, x_i 是某一组分气体的摩尔分数;

(2) 衬底条件: $v_x=0, v_r=0, v_\theta=\omega r; T=T_s; \frac{\partial x_i}{\partial x}=0$,

其中, $0 \leq r \leq R_s$, R_s 是衬底的半径. 在衬底上的轴向和径向速度都为零, 而 v_θ 除外; 衬底转速 ω 为1200 r/min, 衬底温度 T_s 为1300 K;

(3) 入口条件: 气体进口温度为300 K, 浓度为固定值, 速度由流量换算;

(4) 反应器出口条件: 采用充分发展流. 出口压力假定为固定值, 操作压力 p_{op} 为140 Torr;

(5) 对称轴处的边界条件: $v_r=0, v_\theta=0; \frac{\partial v_x}{\partial r}=0$,

$$\frac{\partial T}{\partial r}=0, \frac{\partial x_i}{\partial r}=0.$$

3 模拟结果与讨论

首先对比基准反应(G1~G5)和包含•H自由基的反应(G1~G8), 如图2所示. 从图2可看出, 在基准反应时, 衬底前沿的TMG和DMG的浓度较高, 而DMGNH₂的浓度几乎为零, 即反应前体主要来自TMG和DMG, 反应为热解路径占主导^[20]. 在包含•H自由基的反应时, TMG:NH₃浓度无明显变化, 而TMG和DMG的浓度明

显下降, MMG (GaCH_3) 的浓度大幅增加. 这说明 $\cdot\text{H}$ 自由基促进了TMG和DMG的分解, 产生大量MMG. 反应仍为热解路径占主导, 但自由基反应使生长速率提高了约 $0.3\ \mu\text{m}/\text{h}$.

在包含 $\cdot\text{H}$ 自由基反应(G1~G8)条件下, 进一步对比考虑与不考虑表面反应(S1~S5), $\cdot\text{CH}_3$ 和 $\cdot\text{H}$ 自由基浓度的变化. 从图3(a)可见, 在距离衬底约5 mm处, $\cdot\text{CH}_3$ 开始产生, 并在距衬底3 mm处达到浓度峰值. 对比图2中TMG和DMG的峰值位置可知, $\cdot\text{CH}_3$ 自由基是由TMG和DMG的热解产生的. 在不考虑表面反应时, $\cdot\text{CH}_3$ 浓度在峰值后逐渐降低, 直至在衬底处趋向于零. 当考虑表面反应时, 从距离衬底2 mm开始, $\cdot\text{CH}_3$ 浓度迅速增加, 直至在衬底处达到最大值. 这说明, 除了TMG和DMG热解产生 $\cdot\text{CH}_3$ 外, 表面反应产生了更多的 $\cdot\text{CH}_3$ 自由基. 由于 $\cdot\text{CH}_3$ 自由基浓度的增加, $\cdot\text{H}$ 自由基的浓度在衬底处也大幅增加, 如图3(b)所示.

在考虑 $\cdot\text{H}$ 自由基反应(G1~G8)的同时, 加入反应

G9和G10, 研究 $\cdot\text{NH}_2$ 自由基对反应路径的影响. 图4所示为加入反应G9和G10前后, 自由基 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{NH}_2$ 浓度的变化. 从图4可看出, 当考虑 $\cdot\text{NH}_2$ 自由基产生时(G1~G10), $\cdot\text{H}$ 浓度迅速下降, 在表面处从最大值下降为零; 而 $\cdot\text{NH}_2$ 浓度迅速增加, 在表面处达到最大值. 这说明 NH_3 极易被 $\cdot\text{H}$ 自由基分解, 生成 $\cdot\text{NH}_2$ 自由基, 并且生成的 $\cdot\text{NH}_2$ 浓度很高, 衬底处的摩尔分数达到 4.6×10^{-3} .

$\cdot\text{NH}_2$ 自由基会进一步与TMG、DMG、MMG反应. 由于TMG是DMG和MMG的母体, 为简化计算, 本文只考虑 $\cdot\text{NH}_2$ 与TMG反应的情况, 即反应G11, 忽略 $\cdot\text{NH}_2$ 与其他烷基镓的反应. 图5对比了包含 $\cdot\text{H}$ 自由基反应的情况下(G1~G8), 加入反应G9~G11前后, 主要含镓粒子浓度和生长速率的变化. 从图5可看出, 在 $\cdot\text{NH}_2$ 自由基参与反应后(G1~G11), TMG除少部分与 NH_3 反应生成加合物 $\text{TMG}:\text{NH}_3$ 外, 大部分转化为 DMGNH_2 . 原因是G11的活化能为零, 所以TMG与

图3 (网络版彩图)包含 $\cdot\text{H}$ 自由基反应的情况下, 表面反应对 $\cdot\text{CH}_3$ 和 $\cdot\text{H}$ 自由基浓度的影响(G1~G8). (a) $\cdot\text{CH}_3$ 沿中心对称轴的浓度分布; (b) $\cdot\text{H}$ 沿中心对称轴的浓度分布

图4 (网络版彩图) $\cdot\text{H}$ 自由基参与反应的情况下, 反应G9和G10的影响. (a) $\cdot\text{H}$ 沿中心对称轴的浓度分布; (b) $\cdot\text{NH}_2$ 沿中心对称轴的浓度分布

图5 (网络版彩图) $\bullet\text{NH}_2$ 和 $\bullet\text{H}$ 自由基对主要含Ga物质的摩尔分数和生长速率的影响. (a) TMG沿中心对称轴的浓度分布; (b) TMG:NH₃沿中心对称轴的浓度分布; (c) DMG沿中心对称轴的浓度分布; (d) DMGNH₂沿中心对称轴的浓度分布; (e) MMG沿中心对称轴的浓度分布; (f) 衬底上的生长速率

$\bullet\text{NH}_2$ 反应迅速. 此时TMG、DMG和MMG浓度全部为零, 而DMGNH₂浓度达最大值, 即反应由热解路径转为加合路径. 由于氨基物DMGNH₂的分子大于DMG和MMG, 而实际生长中氨基物还会聚合成大分子多聚物, 在热泳力的作用下, 到达表面的含Ga粒子数相应减小. 因此, $\bullet\text{NH}_2$ 自由基参与反应的情况下, 生长速率($\sim 2.4 \mu\text{m/h}$)低于不考虑 $\bullet\text{NH}_2$ 自由基(G1~G8)时的生长速率($\sim 2.6 \mu\text{m/h}$). 考虑GaN实际生长时, $\bullet\text{H}$ 和 $\bullet\text{NH}_2$ 自由基都可能参与反应, 此时生长速率与实际更吻合, 因此, 反应为加合路径占主导.

4 结论

本文针对垂直转盘式MOVPE反应器开展输运过

程-化学反应模拟, 研究 $\bullet\text{CH}_3$ 、 $\bullet\text{H}$ 、 $\bullet\text{NH}_2$ 自由基所引发的气相反应对GaN的MOVPE生长的主要的反应前体浓度和生长速率的影响, 进而确定自由基对气相反应路径的影响. 主要结论如下: $\bullet\text{H}$ 自由基促进了TMG和DMG的分解, 产生大量的MMG; $\bullet\text{H}$ 自由基参与的反应比起基准反应, 生长速率提高了约 $0.3 \mu\text{m/h}$; 由于表面反应产生了大量的 $\bullet\text{CH}_3$ 自由基, 因此, 考虑表面反应后 $\bullet\text{H}$ 自由基的浓度大幅增加; $\bullet\text{H}$ 极易与NH₃反应生成 $\bullet\text{NH}_2$ 自由基. 衬底表面 $\bullet\text{NH}_2$ 的浓度很高, 生成的 $\bullet\text{NH}_2$ 自由基极易与TMG进行反应, 生成大量的DMGNH₂, 即 $\bullet\text{NH}_2$ 自由基参与反应时, GaN气相反应由热解路径占主导变为加合路径占主导. 考虑实际生长包含各种自由基, 因此, 当有足够的自由基产生时, GaN气相反应将由加合路径占主导.

参考文献

- 1 Theodoropoulos C, Mountziaris T J, Moffat H K, et al. Design of gas inlets for the growth of gallium nitride by metalorganic vapor phase epitaxy. *J Cryst Growth*, 2000, 217: 65–81
- 2 Sekiguchi K, Shirakawa H, Yamamoto Y, et al. First-principles and thermodynamic analysis of trimethylgallium (TMG) decomposition during MOVPE growth of GaN. *J Cryst Growth*, 2017, 468: 950–953
- 3 Sekiguchi K, Shirakawa H, Chokawa K, et al. Thermodynamic analysis of trimethylgallium decomposition during GaN metal organic vapor phase epitaxy. *Japan J Appl Phys*, 2018, 57(4S): 0FJ03(1-4)
- 4 Zhang Z, Fang H, Yao Q, et al. Species transport and chemical reaction in a MOCVD reactor and their influence on the GaN growth uniformity. *J Cryst Growth*, 2016, 454: 87–95
- 5 Nagamatsu K, Nitta S, Ye Z, et al. Decomposition of trimethylgallium and adduct formation in a metalorganic vapor phase epitaxy reactor analyzed by high-resolution gas monitoring system. *Phys Status Solidi B*, 2017, 254: 1600737
- 6 Yoshida M, Watanabe H, Uesugi F. Mass spectrometric study of $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ and $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ decomposition reaction in H_2 and N_2 . *ECS J Solid State Sc*, 1997, 144: 3117–3125
- 7 Chen Q. On the thermal decomposition of trimethylgallium—A molecular beam sampling mass spectroscopy study. *J Electrochem Soc*, 1991, 138: 2821–2826
- 8 Larsen C A, Buchan N I, Stringfellow G B. Reaction mechanisms in the organometallic vapor phase epitaxial growth of GaAs. *Appl Phys Lett*, 1988, 52: 480–482
- 9 Mountziaris T J. Gas-phase and surface reaction mechanisms in MOCVD of GaAs with trimethyl-gallium and arsine. *J Electrochem Soc*, 1991, 138: 2426–2439
- 10 Mountziaris T J, Kalyanasundaram S, Ingle N K. A reaction-transport model of GaAs growth by metalorganic chemical vapor deposition using trimethyl-gallium and tertiary-butyl-arsine. *J Cryst Growth*, 1993, 131: 283–299
- 11 Hanser A D, Wolden C A, Perry W G, et al. Analysis of reactor geometry and diluent gas flow effects on the metalorganic vapor phase epitaxy of AlN and GaN thin films on $\alpha(6\text{H})\text{-SiC}$ substrates. *J Elec Mater*, 1998, 27: 238–245
- 12 Safvi S A, Redwing J M, Tischler M A, et al. GaN growth by metallorganic vaporphase epitaxy: A comparison of modeling and experimental measurements. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 1789–1796
- 13 Mihopoulos T G. Reaction and transport processes in OMCVD: Selective and group III-nitride growth. Dissertation for Doctoral Degree. Boston: Massachusetts Institute of Technology, 1999
- 14 Creighton J R, Wang G T, Breiland W G, et al. Nature of the parasitic chemistry during AlGaInN OMVPE. *J Cryst Growth*, 2004, 261: 204–213
- 15 Creighton J R, Wang G T, Coltrin M E. Fundamental chemistry and modeling of group-III nitride MOVPE. *J Cryst Growth*, 2007, 298: 2–7
- 16 Moscatelli D, Cavallotti C. Theoretical investigation of the gas-phase kinetics active during the GaN MOVPE. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 4620–4631
- 17 Jacko M G, Price S J W. The pyrolysis of trimethyl gallium. *Can J Chem*, 1963, 41: 1560–1567
- 18 Tsang W, Hampson R F. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds. *J Phys Chem Reference Data*, 1986, 15: 1087–1279
- 19 Dean A M, Bozzelli J W. Gas-phase Combustion Chemistry. Berlin: Springer, 2000. 125–341
- 20 张红, 左然. 反应动力学参数变化对MOVPE生长GaN的反应路径模拟的影响. *中国科学: 技术科学*, 2017, 47: 605–617

Effect of radicals on gas phase reactions in GaN MOVPE process

ZHANG Hong & ZUO Ran

College of Energy and Power Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

The effect of radicals on gas phase reactions in GaN MOVPE process is investigated by CFD simulation combined with reaction kinetics and transport process in a vertical rotating disk reactor. By comparisons of the molar concentrations of the main precursors and the corresponding growth rates, with or without radical reactions of $\bullet\text{H}$ and/or $\bullet\text{NH}_2$, the effect of radicals on gas reaction path is determined. The simulation proceeds with three cases from simple to complex: (1) base reactions excluding any radical reactions; (2) reactions including $\bullet\text{H}$ radical reactions; (3) reactions including $\bullet\text{H}/\bullet\text{NH}_2$ radical reactions. It is found that the pyrolysis path dominates the gas phase reaction while only considering base reactions and reactions including $\bullet\text{H}$ radical reactions. $\bullet\text{H}$ radicals promote the pyrolysis of TMG and DMG, increase the concentration of MMG on the substrate, and then increase the growth rate significantly compared with base reactions. It is easy for $\bullet\text{H}$ to react with NH_3 to generate $\bullet\text{NH}_2$ radicals and thus the concentration of $\bullet\text{NH}_2$ near the substrate is very high. When the reaction of $\bullet\text{NH}_2$ with TMG is considered, TMG is rapidly converted to DMGNH_2 due to the zero activation energy. Accordingly, the concentrations of alkyl gallium are all zero at the growth front, while that of DMGNH_2 reaches its maximum, and the reaction path is converted from the pyrolysis path to the adduct path. In conclusion, when considering the existence of various radicals in real GaN growth, the gas-phase reaction is likely to be dominated by the radical-induced adduct path, once enough radicals are generated.

GaN, MOVPE, gas phase reactions, radical, numerical simulation

doi: [10.1360/N092018-00394](https://doi.org/10.1360/N092018-00394)