HVPE生长GaN气相反应路径的研究

孙秀秀, 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: 2018-01-06; 接受日期: 2019-02-28; 网络版发表日期: 2019-04-25

国家自然科学基金(批准号: 61474058)资助项目

摘要 采用量子化学的密度泛函理论, 对HVPE生长GaN的气相反应路径进行系统的理论计算分析, 特别针对GaCl与NH₃的反应、GaCl₃:NH₃消去H₂和Cl₂的反应、液Ga的气化导致H自由基的产生及其后续的反应. 通过计算各反应的Gibbs自由能变和过渡态能垒, 分别从热力学和动力学上判断反应进行的可能性. 研究发现, 在HVPE反应器中, GaCl与NH₃可能发生的六种反应均有 $\Delta G > 0$, 表明GaCl与NH₃的反应在热力学上不利于发生. 对于GaCl₃:NH₃消去H₂或Cl₂的三种反应, 也同样在热力学上不利于发生. 通过热力学相平衡理论计算发现, 当 $T > 1200$ K时, Ga蒸气迅速上升, 因此在气相反应中不能忽略气态Ga的影响. 气态Ga与HCl反应将生成H自由基, 并最终生成氨基物GaClNH₂和GaCl(NH₂)₂. 这两种氨基物均不能继续与NH₃发生反应. 因此得出结论, 在HVPE反应器中, 除了GaCl外, 还可能存在另外两种含Ga气相分子, 即GaClNH₂和GaCl(NH₂)₂, 它们将同时提供GaN的表面反应以及纳米粒子的生长前体.

关键词 密度泛函理论, 氮化镓, 氢化物气相外延, 气相反应

1 引言

氮化镓(GaN)是一种重要的宽禁带半导体材料^[1,2], 广泛应用于半导体照明和大功率电力电子器件. 目前制备GaN薄膜的主要方法是以蓝宝石(Al₂O₃)为衬底的金属有机化学气相外延(metalorganic vapor phase epitaxy, MOCVD)^[3]. 但蓝宝石和GaN之间存在晶格失配和热失配, 降低了GaN的薄膜质量, 严重影响器件性能. 氢化物气相外延(hydride vapour phase epitaxy, HVPE)具有生长速率高(最高可达800 $\mu\text{m/h}$)、可控性强等特点, 是制备GaN同质外延衬底的理想方法^[4]. 在HVPE反应器中, 液态金属镓(Ga)与氯化氢(HCl)在镓

舟处发生反应, 生成氯化镓(GaCl), GaCl再由载气(H₂/N₂)输送到衬底表面, 与氨气(NH₃)反应生成GaN晶体^[1]. 由于HVPE生长GaN过程中存在严重的寄生反应, 因此, 了解气相反应路径对控制和优化薄膜生长至关重要.

前人已经对HVPE生长GaN的气相反应做过大量的热力学和反应动力学分析^[5~12], 但目前为止的大多数研究都只考虑气相中存在GaCl和NH₃, 以及它们的表面反应. 关于GaCl和NH₃之间的气相反应路径仍不清楚, 而且几乎都忽略了高温时液态Ga的蒸发^[5], 因此不能解释HVPE中为何存在强烈的寄生反应. 研究指出^[5~7], 在镓舟处, 除了有GaCl生成, 同时也会产生

引用格式: 孙秀秀, 左然. HVPE生长GaN气相反应路径的研究. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 1100–1106

Sun X X, Zuo R. Study on gas reaction path in GaN HVPE (in Chinese). Sci Sin Tech, 2019, 49: 1100–1106, doi: 10.1360/SST-2019-0008

少量的 GaCl_3 . Ban^[7]通过实验证明, GaCl_3 与 NH_3 反应生成配位加合物 $\text{GaCl}_3:\text{NH}_3$, 当载气由 H_2 改为氦气(He)时, $\text{GaCl}_3:\text{NH}_3$ 的量明显增多. Kovács^[8]和Timoshkin^[9,10]采用量子化学计算证明, 当温度高于1000 K时, $\text{GaCl}_3:\text{NH}_3$ 会重新分解成 GaCl_3 和 NH_3 . 他们还研究了 $\text{GaCl}_3:\text{NH}_3$ 脱去 HCl 生成 $(\text{Cl}_2\text{GaNH}_2)_n$ ($n=1\sim3$)、 $(\text{ClGaNH})_n$ ($n=1\sim4$)、 GaCl_2NH_2 、 GaClNH 等反应, 结果表明, 在高温下这些反应在热力学上均不利于发生. Hsieh等人^[11]通过计算得出, 镓舟处的Ga和H的浓度随温度升高而增加. Sohn等人^[12]通过实验发现, GaN生长速率不随镓舟温度升高而单调增加.

在前人研究的基础上, 本文利用量子化学的密度泛函理论(density functional theory, DFT), 针对III族含Ga气体(GaCl 、 GaCl_3 、Ga)与V族 NH_3 生长GaN的气相反应路径, 进行量子化学计算分析. 特别考察了 GaCl 与 NH_3 的反应, $\text{GaCl}_3:\text{NH}_3$ 消去 H_2 和 Cl_2 的反应, 液Ga的气化与自由基的产生, 以及 GaCl 与 NH_2 的反应. 通过计算各反应的Gibbs自由能变和过渡态能垒, 分别从热力学和动力学上判断反应进行的可能性, 进而对

HVPE生长GaN的气相反应路径给出系统的理论预测.

2 计算模型与验证

采用密度泛函理论(DFT)的B3LYP方法, 优化计算HVPE生长GaN的各气相反应前后分子的构型和能量. 采用6-31G(d)基组对Cl、H、N原子进行结构优化, 采用6-311G(d,p)基组进行频率和能量计算. 对Ga原子内层电子采用赝势, 外层电子采用LANL2DZ基组, 进行结构优化、频率和能量计算. 所有计算都在Gaussian 09软件包下完成. 在分子结构和能量优化的基础上, 计算和比较各种可能的反应路径的反应焓变(ΔH)和Gibbs自由能变(ΔG), 特别考虑温度的影响. 图1为从液态Ga开始的主要气相反应路径, 包括液态Ga以及液态Ga气化为气态Ga后与 HCl 反应, 生成 GaCl 或 GaCl_3 , 以及随后与 NH_3 的反应. 图2为优化后的分子结构示意图.

GaCl_3 具有 D_{2h} 点群, 3个Cl原子和Ga原子都在一个平面内, Cl-Ga-Cl 的键角为 120° , Ga-Cl 键长为0.2126 nm, 对比实验值为0.2101 nm^[13]. $\text{GaCl}_3:\text{NH}_3$ 是

图1 GaN-HVPE生长的主要反应路径示意图(虚线代表反应不能自发进行; Q代表热量)

图2 (网络版彩图)HVPE气相反应中主要分子的优化结构示意图

C_{3v}点群, 其中Ga–N键长为0.2081 nm, 对比实验值为0.2057 nm^[14], Ga–Cl键长为0.2171 nm, 实验值为0.2142 nm^[14]. GaCl为线性分子, Ga–Cl键长为0.2240 nm, Kovács^[8]得出计算值为0.2234 nm. 上述计算值和实验值的误差均在1.4%以内.

表1给出GaCl₃与NH₃加合反应的焓变(Δ*H*)和Gibbs自由能变(Δ*G*)计算值与文献值的对比, 二者基本吻合.

3 结果与讨论

3.1 镓舟气体与NH₃的反应

在HVPE反应器中, III族源区主要是GaCl以及少量的GaCl₃. 在Ban^[7]的实验中, 观测到III族源区气体和NH₃相遇后, 有GaCl₃:NH₃生成. Kovács^[8]和Timoshkin^[9]研究了GaCl₃:NH₃脱去HCl生成(Cl₂GaNH₂)_{*n*}(*n*=1~3)、(ClGaNH)_{*n*}(*n*=1~4)、GaCl₂NH₂、GaClNH等的反应, 结果表明, 在高温下这些反应在热力学上都不利于发生, 故不再讨论. 本节讨论GaCl与NH₃相遇后可能发

生的六种反应(反应G1~G6), 以及GaCl₃:NH₃生成后消去H₂或Cl₂的三种反应(反应G7~G9), 表2列出不同温度下反应G1~G9的焓变和Gibbs自由能变.

GaCl与NH₃可能发生的六种反应分别为: 直接加合反应产生配位加合物GaCl:NH₃(反应G1), NH₃上的H和N分别与Ga成键生成GaClHNH₂(反应G2), 消去HCl生成GaNH₂(反应G3), 脱去一个H生成GaClNH₂(反应G4), 消去H₂生成GaClNH(反应G5), 消去NH₂生成GaClH(反应G6). 根据表2, 对于反应G1、G2, 均有Δ*H*<0, 说明反应是放热反应. 当*T*=298 K时, Δ*G*<0, 说明反应能够自发进行. 由于Δ*G*绝对值很小, 故反应向正方向进行的趋势不大. 当*T*>573 K时, Δ*G*>0, 说明反应不能自发进行. 利用线性插值法, 当*T*≈430 K时, 反应G1的Δ*G*≈0; 当*T*≈490 K时, 反应G2的Δ*G*≈0. 只有当温度小于上述临界温度时, 反应才能自发进行. 在HVPE反应器中, 反应腔内的温度通常在1000 K以上, 因此反应G1和G2在HVPE反应器中均不能自发进行. 对于反应G3~G6, 在所有温度下Δ*G*>0, 说明反应不能自发进行. 上述分析表明, HVPE反应器中GaCl与NH₃

表1 GaCl₃加合反应的焓变(Δ*H*)和Gibbs自由能变(Δ*G*)的计算值与文献值的对比

Reaction	Calculation value (kcal/mol)	Literature value (kcal/mol)	Methods	Ref.
GaCl ₃ +NH ₃ → GaCl ₃ :NH ₃	Δ <i>H</i> = -33.50	Δ <i>H</i> = -32.91	B3P86/6-311(d,p)	[8]
		Δ <i>H</i> = -32.54	B3LYP/LANL2DZ(d,p)	[9]
		Δ <i>H</i> = -32.82	B3LYP/PVDZ	[9]
	Δ <i>G</i> = -23.94	Δ <i>G</i> = -23.29	B3P86/6-311(d,p)	[8]
		Δ <i>G</i> = -23.41	B3LYP/LANL2DZ(d,p)	[9]
		Δ <i>G</i> = -23.30	B3LYP/PVDZ	[9]

表2 不同温度下GaCl与NH₃反应以及GaCl₃:NH₃脱去H₂和Cl₂反应的焓变(Δ*H*)和Gibbs自由能变(Δ*G*)

Reaction		Δ <i>G</i> (kcal/mol)					Δ <i>H</i> (kcal/mol)				
		298 K	473 K	573 K	973 K	1 473 K	298 K	473 K	573 K	973 K	1473 K
G1	GaCl+NH ₃ → GaCl:NH ₃	-3.38	1.37	4.02	14.24	26.39	-11.60	-11.28	-11.05	-10.01	-8.61
G2	GaCl+NH ₃ → GaClHNH ₂	-5.79	-0.32	2.71	14.26	27.76	-15.26	-14.83	-14.48	-12.88	-10.91
G3	GaCl+NH ₃ → GaNH ₂ +HCl	24.08	23.65	23.34	21.83	19.67	24.69	25.03	25.22	25.82	26.29
G4	GaCl+NH ₃ → GaClNH ₂ +•H	64.29	65.13	65.22	64.86	63.31	63.58	64.45	64.97	66.89	68.84
G5	GaCl+NH ₃ → GaClNH+H ₂	50.48	50.87	50.94	50.60	49.49	49.48	50.30	50.76	52.24	53.33
G6	GaCl+NH ₃ → GaClH+•NH ₂	92.13	92.97	92.99	93.16	93.15	92.87	92.88	92.86	92.54	91.57
G7	GaCl ₃ :NH ₃ → GaCl:NH ₃ +Cl ₂	104.53	97.95	94.24	79.76	62.26	115.84	115.58	115.38	114.41	113.06
G8	2GaCl ₃ :NH ₃ → (GaCl ₂ NH ₃) ₂ +Cl ₂	91.23	91.96	92.34	93.69	95.14	89.9	90.11	90.23	90.65	91.17
G9	2GaCl ₃ :NH ₃ → (GaCl ₃ NH ₂) ₂ +H ₂	54.23	56.25	57.30	60.95	64.83	50.51	51.14	51.50	52.81	54.09

的反应不利于发生.

反应G7是GaCl₃:NH₃脱去一个Cl₂的分子内反应; G8、G9分别为两个GaCl₃:NH₃碰撞, 脱去一个Cl₂或H₂的分子间反应. 从表2可看出, 反应G7~G9在所有温度下 $\Delta H > 0$, 说明这三个反应都是吸热反应; $\Delta G > 0$, 表明反应G7~G9也不利于发生.

3.2 液镓的气化和自由基的产生

如前所述, 在HVPE反应器的镓舟内, 液态Ga可能会有少量挥发到气相中. 根据热力学相平衡理论, 单组分体系中, 蒸气压随温度的变化遵循克劳修斯-克拉贝龙方程^[15]:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2}, \quad (1)$$

式中, p , T , ΔH_m , R 分别为压强、温度、摩尔气化潜热、气体常数. 又根据单组分体系蒸气压随外压变化的公式, 即Gibbs方程^[15]:

$$\frac{dp_g}{dp_l} = \frac{V_m(l)}{V_m(g)}, \quad (2)$$

式中, p_g , p_l , $V_m(g)$, $V_m(l)$ 分别表示蒸气压、外压、气体摩尔体积、液体摩尔体积. 由于 $V_m(g) \gg V_m(l)$, 故外压的变化对蒸气压的影响很小. 因此, 本文在计算Ga蒸气压时, 忽略外压的影响. 由热力学手册^[16]可知, Ga沸点 $T_m = 2478$ K, 气化潜热 $\Delta H_m = 258.722$ kJ/mol, 代入式(1), 可得任意温度下Ga蒸气压关系式:

$$p = p_0 \cdot \exp \left\{ \frac{\Delta H_m}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right\}, \quad (3)$$

式中, p_0 为标准大气压. 图3为Ga蒸气压随温度的变化. 根据Hsieh等人^[11]的计算, $T = 1000$ K时, Ga蒸气压为

图3 Ga蒸气压随温度的变化

1.00×10^{-4} Pa; $T = 1250$ K时, Ga蒸气压为0.40 Pa, 本文计算的结果分别为 0.88×10^{-4} Pa和0.45 Pa, 与Hsieh等人^[11]的结果相似. 由图3可见, 温度低于1200 K时, Ga蒸气压很小; 当温度超过1200 K后, Ga蒸气压迅速增加.

根据文献[5], 气态Ga与HCl将反应生成GaCl和 $\cdot H$, 反应式为

图4为不同温度下反应G10的焓变和Gibbs自由能变. 反应存在一个过渡态TS, 过渡态能垒很低(2.4~3.05 kcal/mol). 从焓变图可看出, 反应前后的 $\Delta H < 0$, 说明是放热反应. 在所有温度下 $\Delta G < 0$, 说明反应在热力学上有利于发生. 因此, Ga和HCl很容易发生反应, 产生H自由基.

根据文献[17,18], H自由基将与NH₃反应, 生成NH₂自由基, 反应式为

该反应能垒很低, 而 $\cdot NH_2$ 活性很强, 一旦产生, $\cdot NH_2$ 将与GaCl、GaCl₃等反应生成新物质. 由于HVPE反应器中GaCl浓度远高于GaCl₃, 以下将只考虑 $\cdot NH_2$

图4 不同温度下Ga与HCl反应的焓变(ΔH)和Gibbs自由能变(ΔG)

与GaCl的反应.

3.3 NH₂自由基与GaCl的反应

反应G12~G14为GaCl连续与•NH₂自由基反应, 生成GaClNH₂、GaCl(NH₂)₂和GaCl(NH₂)₃.

图5为不同温度下上述反应的焓变与Gibbs自由能变. 根据图5, 反应G12~G14无过渡态, ΔH<0, 表明反应都是放热反应. 对于反应G12, 当T≈1330 K时, ΔG≈0, 当T<1330 K时, ΔG<0. 在HVPE反应器中, 通常T≤1300 K, 因此反应G12能够自发进行. 对于反应G13, 在所有温度下ΔG<0, 说明反应G13能够自发进行. 对于反应G14, 当T>780 K时, ΔG>0, 表明反应在热力学上不利. 综上所述, 在HVPE反应器中, 由于自由基•NH₂的产生, 将导致生成气相分子GaClNH₂和GaCl(NH₂)₂.

3.4 GaClNH₂和GaCl(NH₂)₂与NH₃的反应

由于HVPE反应器中NH₃摩尔分数很大, 因此由自由基NH₂产生的气相分子GaClNH₂和GaCl(NH₂)₂很容易与NH₃碰撞, 产生新的配位加合物H₃N:GaClNH₂和H₃N:GaCl(NH₂)₂. 表3为上述反应的焓变和Gibbs自由能变. 两个反应均有ΔH<0, 说明为放热反应. 根据线

性插值法, 当T>515 K时, 反应G15的ΔG>0; 当T>560 K时, 反应G16的ΔG>0. 由于在HVPE反应器中, 反应腔内温度通常大于1000 K, 因此, GaClNH₂和GaCl(NH₂)₂不会与NH₃反应. 除了GaCl外, GaClNH₂和GaCl(NH₂)₂也将提供GaN的表面反应以及纳米粒子的前体. 由于后两种粒子已经在气相中形成Ga-N键, 它们将能够直接提供GaN薄膜生长. 所以, GaClNH₂和GaCl(NH₂)₂提供GaN生长的模式与GaCl不同, 但具体的生长模式将取决于进一步的表面反应. 由于上述两种粒子的分子量较大, 表面迁移率较低, 有可能造成多晶生长, 仍有待于进一步研究.

4 结论

利用量子化学的密度泛函理论(DFT), 系统研究了HVPE生长GaN的气相反应路径. 结果发现, 在HVPE反应器中: GaCl与NH₃可能的六种反应均有ΔG>0, 表明GaCl与NH₃的反应不利于发生. 对于GaCl₃:NH₃消去H₂或Cl₂的反应, 分子内消去Cl₂和分子间消去Cl₂或H₂的反应, 均有ΔG>0, 表明这三种反应均不利于发生. 利用热力学相平衡理论, 计算了Ga蒸气压随温度的变化. 结果发现, 当T>1200 K时, Ga蒸气压迅速上升, 因此, 在气相反应中不能忽略气态Ga的影响. 气态Ga能够与HCl反应生成H自由基, •H能够继续与NH₃反应生

图5 不同温度下GaCl与•NH₂反应的焓变(ΔH)和Gibbs自由能变(ΔG)

表3 不同温度下GaClNH₂、GaCl(NH₂)₂与NH₃反应的焓变(ΔH)和Gibbs自由能变(ΔG)

Reaction	ΔG (kcal/mol)				ΔH (kcal/mol)			
	298 K	573 K	973 K	1473 K	298 K	573 K	973 K	1473 K
G15 GaClNH ₂ +NH ₃ → H ₃ N:GaClNH ₂	-8.14	2.02	15.58	31.73	-18.48	-17.92	-16.63	-14.80
G16 GaCl(NH ₂) ₂ +NH ₃ → H ₃ N:GaCl(NH ₂) ₂	-9.16	0.36	13.61	29.39	-19.63	-19.13	-17.87	-16.05

成 $\cdot\text{NH}_2$. GaCl 连续与 $\cdot\text{NH}_2$ 反应生成 GaClNH_2 和 $\text{GaCl}(\text{NH}_2)_2$ 的 $\Delta G < 0$, 说明反应在热力学上有利, 而生成 $\text{GaCl}(\text{NH}_2)_3$ 的 $\Delta G > 0$, 说明反应在热力学上不利. GaClNH_2 和 $\text{GaCl}(\text{NH}_2)_2$ 与 NH_3 反应的 $\Delta G > 0$, 表明反应

不能自发进行. 因此得出结论, 在HVPE反应器中除了 GaCl 外, GaClNH_2 和 $\text{GaCl}(\text{NH}_2)_2$ 将是最可能存在的两种含Ga的气相分子, 它们将同时提供GaN的表面反应以及纳米粒子的生长前体.

参考文献

- 1 Strite S T, Morkoç H. GaN, AlN, and InN: A review. *J Vac Sci Tech B*, 1998, 10: 1237–1266
- 2 Nakamura S. Background story of the invention of efficient InGaN blue-light-emitting diodes (Nobel Lecture). *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 7770–7788
- 3 Kolluri S, Yi P S, Keller S, et al. RF Performance of N-polar AlGaIn/GaN MIS-HEMTs grown by MOCVD on sapphire substrate. *IEEE Electron Device Lett*, 2009, 30: 584–586
- 4 Seifert W, Fitzl G, Butter E. Study on the growth rate in VPE of GaN. *J Cryst Growth*, 1981, 52: 257–262
- 5 Kempisty P, Łucznik B, Pastuszka B, et al. CFD and reaction computational analysis of the growth of GaN by HVPE method. *J Cryst Growth*, 2006, 296: 31–42
- 6 Aujol E, Napierala J, Trassoudaine A, et al. Thermodynamical and kinetic study of the GaN growth by HVPE under nitrogen. *J Cryst Growth*, 2001, 222: 538–548
- 7 Ban V S. Mass spectrometric studies of vapor phase crystal growth. *J Electrochem Soc*, 1971, 118: 1473–1478
- 8 Kovács A. Chemical vapor deposition of gallium nitride from the $\text{GaCl}_3 + \text{NH}_3$ system. Theoretical study of the structure and thermodynamics of potential intermediates formed in the gaseous phase. *Inorg Chem*, 2002, 41: 3067–3075
- 9 Timoshkin A Y. Chain, and cluster compounds in the Cl–Ga–N–H system. *Cheminform*, 2002, 41: 738–747
- 10 Timoshkin A Y, Schaefer III H F. The road to 13–15 nano structures: Structures and energetics of $(\text{MYH}_2)_4$ tetramers (M = B, Al, Ga; Y = N, P, As). *J Phys Chem A*, 2010, 114: 516–525
- 11 Hsieh J J, Anderson T J. An investigation of the reaction of HCl with Ga and In. *J Cryst Growth*, 1987, 83: 268–278
- 12 Sohn Y, Kim C. Surface morphology of GaN nanorods grown by catalyst-free hydride vapor phase epitaxy. *Appl Surf Sci*, 2009, 256: 1078–1081
- 13 Haaland A, Hammel A, Martinsen K G, et al. Molecular structures of monomeric gallium trichloride, indium trichloride and lead tetrachloride by gas electron diffraction. *Dalton Trans*, 1992, 447: 15–22
- 14 Hargittai M, Hargittai I, Spiridonov V P. The molecular geometry of the addition compound $\text{Cl}_3\text{Ga}\cdot\text{NH}_3$ as studied by electron diffraction. *J Mol Structure*, 1976, 30: 31–35
- 15 杨永华. 物理化学. 高等教育出版社, 2012. 250–280
- 16 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册第二版. 冶金工业出版社, 2002
- 17 张红. MOVPE生长化学反应路径的计算流体力学和计算化学研究. 博士学位论文. 江苏: 江苏大学, 2017. 45–60
- 18 Dean A M, Bozzelli J W. Gas-Phase Combustion Chemistry. New York: Springer, 2000

Study on gas reaction path in GaN HVPE

SUN XiuXiu & ZUO Ran

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

By density functional theory of quantum chemistry, the gas reaction mechanism in GaN HVPE growth is extensively studied, especially the reaction of GaCl with NH₃, the elimination of H₂ or Cl₂ from GaCl₃:NH₃, and the formation of H radicals caused by the evaporation of liquid gallium and its subsequent reactions. By calculations of Gibbs free energies and energy barriers at different temperatures, the reaction probabilities are determined both thermodynamically and kinetically. The results show that $\Delta G > 0$ for the whole six possible reactions between GaCl and NH₃, which indicates that those reactions are unfavorable. For the three reactions with elimination of H₂ or Cl₂ from GaCl₃:NH₃, the reactions are also unfavorable. By thermodynamic calculation of Ga phase change, when $T > 1200$ K, the Ga vapor pressure rises rapidly. Thus, the gaseous Ga in gas phase reaction cannot be neglected. The gaseous Ga reacts with HCl to form GaCl and H radicals, and H radicals will finally result in the amino compounds GaClNH₂ and GaCl(NH₂)₂, which are also unfavorable to further react with NH₃. Thus, we conclude that, in addition to GaCl, GaClNH₂ and GaCl(NH₂)₂ are also the most likely Ga-containing molecules in the HVPE reactor, which will provide both GaN surface growth and nanoparticles.

density functional theory (DFT), gallium nitride, hydride vapor phase epitaxy (HVPE), gas reaction

doi: [10.1360/SST-2019-0008](https://doi.org/10.1360/SST-2019-0008)