

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Физико–технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

на правах рукописи

Вороненков Владислав Валерьевич

Оптимизация технологических условий эпитаксиального роста толстых слоев нитрида галлия.

Специальность 01.04.10 физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико–математических наук

Научный руководитель
доктор физико–математических наук,
профессор Юрий Георгиевич Шретер

Санкт–Петербург – 2015 год

Оглавление

Введение	6
1 Теоретический анализ процесса хлорид–гидридной газофазной эпитаксии	12
1.1 Равновесный термодинамический анализ	14
1.1.1 Введение	14
1.1.2 Поиск минимума энергии Гиббса в многокомпонентной системе	14
1.1.2.1 Алгоритм NASA	15
1.1.2.2 Метод последовательного уравнивания реакций	16
1.1.2.3 Источники данных о термодинамических свойствах веществ	17
1.2 Анализ основных реакций хлорид–гидридной газофазной эпитаксии	17
1.2.1 Хлорирование галлия	17
1.2.2 Доставка хлоридов галлия при пониженных температурах	20
1.2.3 Осаждение GaN	21
1.2.3.1 Осаждение GaN из GaCl и NH ₃	21
1.2.3.2 Осаждение GaN из GaCl ₃ и NH ₃	22
1.2.4 Стабильность GaN в атмосфере азота и аммиака	26
1.2.5 Осаждение хлорида аммония в выпуске реактора	28
1.3 Очистка ростовой камеры от осадков GaN	29
1.3.1 Выбор оптимальных условий очистки	30
1.4 Химическая стойкость материалов в среде ХГФЭ реактора	32
1.4.1 Оксиды	32
1.4.1.1 Кварц (SiO ₂)	32
1.4.1.2 Сапфир (Al ₂ O ₃)	33
1.4.2 Кремний	35
1.4.3 Графит	37
1.4.4 Карбид кремния (SiC)	37
1.4.5 Нитриды	38
1.4.6 Металлы	38
1.4.6.1 Платиновые металлы	39

1.4.6.2	Молибден и вольфрам	40
1.4.7	Разложение аммиака на материалах	40
1.4.8	Выводы	41
1.5	Термодинамический анализ процесса осаждения	41
1.5.1	Приближение обедненного слоя и условие его применимости.	42
1.5.2	Расчет скорости роста в приближении обедненного слоя	43
1.5.2.1	Определения	43
1.5.2.2	Влияние эффективности хлорирования	45
1.5.2.3	Влияние водорода	46
1.5.2.4	Влияние температуры	47
1.5.2.5	Травление GaN	47
1.5.2.6	Выращивание тонких слоев	47
1.5.2.7	Выводы	49
1.6	Моделирование течения газа в ХГФЭ реакторе	49
1.6.1	Конструкция реактора	49
1.6.2	Моделирование	51
1.6.2.1	Характерные величины	51
1.6.2.2	Параметры расчета	53
1.6.2.3	Расчет течения газа при атмосферном давлении	53
1.6.2.4	Подавление свободной конвекции	53
1.7	Выводы	57
2	Выращивание слоев нитрида галлия	59
2.1	Подложка и методы предварительной обработки	59
2.1.1	Обзор	59
2.1.1.1	Очистка подложки GaN <i>in situ</i>	60
2.1.1.2	Обработка подложки сапфира <i>in situ</i>	60
2.1.1.3	Промежуточные слои	60
2.1.2	Эксперимент	61
2.1.2.1	Выращивание на подложке сапфира	61
2.1.2.2	Выращивание на МОГФЭ темплейтах	62
2.1.2.3	Буферный слой GaN	64
2.1.3	Выводы	64
2.2	Наблюдаемые режимы роста	65
2.2.1	Эксперимент	65
2.2.1.1	Двухмерный рост	65
2.2.1.2	Трехмерный рост	65
2.2.1.3	Переход между режимами	67

2.2.1.4	Два режима на одной подложке	69
2.2.1.5	Два режима в одном ростовом процессе	69
2.2.2	Обсуждение и выводы	71
2.2.2.1	Обобщенные экспериментальные данные	71
2.2.2.2	Предлагаемая модель	72
2.3	Ямки роста	73
2.3.1	Введение	73
2.3.1.1	Ямки роста в процессе ХГФЭ	74
2.3.2	Наблюдение ямок роста и подготовка образцов	75
2.3.2.1	Методы наблюдения	75
2.3.2.2	Подготовка образцов	75
2.3.3	Морфология ямок роста	76
2.3.4	Механизмы образования ямок роста	78
2.3.4.1	Трещины	80
2.3.4.2	Посторонние частицы	81
2.3.4.3	Поликристаллические включения	81
2.3.5	Заращение ямок	84
2.3.5.1	Заращение без изменения огранки при изменении условий роста	84
2.3.5.2	Спонтанное заращение	84
2.3.5.3	Эволюция поверхности кристалла с ямкой. Условие заращения ямок роста	89
2.3.6	Получение слоев с низкой плотностью ямок	90
2.3.7	Выводы	91
2.4	Выводы	91
3	Упругие напряжения и растрескивание в подложке и слое GaN	93
3.1	Механизмы возникновения упругих напряжений	93
3.1.1	Термическое напряжение	94
3.1.1.1	Неоднородный нагрев	94
3.1.1.2	Охлаждение после роста	95
3.1.2	Несоответствие параметров кристаллической решетки	97
3.1.3	Поглощение вакансий дислокациями	98
3.1.4	Ростовое напряжение при эпитаксии GaN	101
3.1.4.1	Ростовое напряжение в процессе МОГФЭ	101
3.1.4.2	Ростовое напряжение в ХГФЭ GaN	102
3.2	Ростовое напряжение в пленках, полученных методом ХГФЭ	103
3.2.1	Трещины в пленках GaN	103
3.2.2	Растрескивание слоя GaN во время роста.	106

3.3	Напряжения и деформация пленок	111
3.3.1	Распределение напряжений в двухслойной структуре	111
3.3.2	Случай больших деформаций. Зависимость деформации от толщины пленки и радиуса подложки	112
3.3.3	Изменение формы при больших деформациях	113
3.4	Ослабление напряжений в пленке	115
3.4.1	Напряжение в пленке, разделенной на механически несвязанные области	115
3.4.2	Численный расчет напряжений и деформации	115
3.4.3	Эксперимент	116
3.4.4	Выводы	117
3.5	Самоотделение	117
3.5.1	Обзор разных методик отделения пленок	117
3.5.2	Оптимизация процесса самопроизвольного отделения	119
3.6	Выводы	120
	Заключение	122
	Список сокращений	124
	Литература	124
	Приложения	158
A	Термодинамическое равновесие в многокомпонентной системе	158
B	Расчет химического равновесия в многокомпонентной системе	162
C	Расчет напряжений и деформации подложки	165
D	Расчет коэффициентов диффузии	171
E	Свойства переходных металлов	174

Введение

Актуальность темы. Нитрид галлия (GaN) – это прямозонный полупроводник с шириной зоны при комнатной температуре 3,4 эВ и высокой подвижностью электронов [1]. Твердые растворы на основе нитрида галлия (InGaN, AlGaN) позволяют получить материал с шириной зоны от 0,7 эВ до 6,0 эВ, что определяет GaN как перспективный материал для создания светодиодов и лазеров, работающих в видимом и ультрафиолетовом диапазоне, а также силовых и сверхвысокочастотных (СВЧ) приборов.

Вследствие высокой стоимости и малого объема производства объемного GaN, большинство этих приборов выращиваются по эпитаксиальной технологии на подложках сапфира, кремния или карбида кремния. Пленки GaN полученные на таких инородных подложках имеют высокую плотность дислокаций, что ухудшает параметры получаемых приборных структур: уменьшается время жизни лазеров [2] и силовых приборов, увеличиваются обратные токи диодов [3], падает быстродействие СВЧ приборов [4], ухудшается теплопроводность материала [5]. Использование “родственной” подложки GaN позволяет выращивать качественные приборные структуры, превосходящие по своим параметрам приборы, выращенные на чужеродных подложках [6, 7, 8]. Ужесточение требований к характеристикам и времени жизни приборов на основе GaN обострило интерес ко всем методам получения объемного GaN с низкой плотностью дислокаций.

По состоянию на сегодняшний день наилучшие результаты достигнуты в области хлорид-гидридной газофазной эпитаксии (ХГФЭ), аммонотермального метода и метода выращивания из раствора натрий-галлий [9, 10, 11].

Полученные методом ХГФЭ толстые слои позволили компании Sumitomo начать серийный выпуск синих лазеров – приборов, крайне требовательных к качеству подложки [12]. Наряду с этим, метод ХГФЭ позволяет получить достаточно высокую скорость роста, обычно порядка первых сотен микрон в час (заявлены скорости до 500 мкм/час [13] и до 1870 мкм/час [14]), что позволяет выращивать слои толщиной в несколько миллиметров [15]. Также методом ХГФЭ можно выращивать нитриды индия [16, 17, 18] и алюминия [19, 20, 21, 22], твердые растворы $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ и $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ с заданным составом [23, 24, 25], производить легирование n -типа [26, 27, 28, 29] и p -типа [28], получать полуизолирующие компенсированные слои [30, 31] и создавать приборные структуры [24, 32, 33, 25]. Плотность дислокаций в кристаллах, выращенных методом ХГФЭ составляет порядка $10^5 \sim 10^6 \text{ см}^{-2}$ при использовании подложки



Рис. 1: Ростовая установка для выращивания слоев нитрида галлия методом хлорид-гидридной газофазной эпитаксии.

сапфира и может быть уменьшена до значений менее 10^3 см^{-2} при использовании подложек, полученных выращиванием из жидкой фазы [34, 35, 36].

Таким образом, хлорид-гидридная эпитаксия является перспективным методом выращивания объемного GaN для изготовления подложек.

Основными проблемами, с которыми столкнулись исследователи при выращивании толстых слоев GaN методом ХГФЭ, являются образование на поверхности пленки макроскопических дефектов – ямок роста [37] и растрескивание в процессе роста из-за растягивающего ростового напряжения [38].

Цели диссертационной работы. Группой исследователей, в которой участвовал автор данной работы, был разработан и построен ХГФЭ реактор, предназначенный для выращивания толстых слоев GaN на подложке диаметром 50 мм. Фотография ростовой установки приведена на рис. 1. Целью данной работы было:

- улучшить такие характеристики реактора, как однородность скорости роста по подложке и коррозионная стойкость ростовой камеры;

- определить механизм возникновения ямок роста и предложить способы выращивания пленок без ямок;
- определить механизм возникновения растягивающего ростового напряжения и предложить пути уменьшения напряжения.

Задачи диссертационной работы. Достижение означенных целей потребовало решения следующих задач:

1. Создание программного пакета для расчета химического равновесия в многокомпонентной системе. Для того, чтобы можно было учитывать в расчете все участвующие в процессе вещества, включая материалы реактора и продукты их разложения, потребовалась разработка модифицированного алгоритма, обеспечивающего устойчивую сходимость в сложных задачах.
2. Создание численной модели реактора, и проверка того, верно ли эта модель описывает реальные процессы в реакторе.
3. Микроскопическое исследование морфологии поверхности слоев нитрида галлия, выращенных в ХГФЭ реакторе.
4. Микроскопическое исследование структуры трещин в слоях нитрида галлия, выращенных при различных параметрах ростового процесса.

Предмет, объект и методы исследования. Объектом исследования являлся процесс выращивания толстых слоев нитрида методом хлорид – гидридной газофазной эпитаксии. Предметом исследования являлась зависимость морфологии слоев нитрида галлия от параметров ростового процесса. При исследовании морфологии слоев нитрида галлия использовались методы оптической микроскопии. При теоретическом расчете течения газов в ростовой камере реактора использовался метод конечных элементов. Для расчета упругих напряжений в слоях нитрида галлия применялся метод конечных элементов и вариационный метод, основанный на минимизации полной упругой энергии. Теоретический расчет состояния химического равновесия производился с использованием метода последовательного уравнивания возможных химических реакций.

Научная новизна. В ходе работы разработан метод расчета равновесных парциальных давлений в многофазной многокомпонентной химической системе, позволяющий рассчитывать состояние равновесия в системах, содержащих сотни компонент. Использование данного метода позволило впервые рассчитать процессы хлорид–гидридной эпитаксии с учетом взаимодействия с материалами, из которых изготовлен реактор. Определены условия ростового

процесса, при которых происходит переход от двухмерного роста к трехмерному. Обнаружено определяющее влияние механизма роста на величину упругого напряжения и огранку ямок роста.

Научная значимость.

1. Определены параметры процесса хлорид – гидридной газофазной эпитаксии нитрида галлия, при которых происходит переход от трехмерного режима роста к двухмерному.
2. Определены параметры ростового процесса, влияющие на величину ростового напряжения. Предполагается, что механизмом возникновения растягивающего ростового напряжения при выращивании нитрида галлия методом хлорид–гидридной газофазной эпитаксии является поглощение точечных дефектов на прорастающих дислокациях.

Практическая значимость.

1. Создан алгоритм нахождения химического равновесия в многокомпонентной системе, устойчиво сходящийся на задачах, возникающих при анализе процесса хлорид – гидридной газофазной эпитаксии.
2. Неоднородность толщины слоев нитрида галлия по подложке понижена с 30% до 5%.
3. Плотность V–образных ямок на поверхности слоев толщиной 2 мм понижена до 1 см^{-2} .
4. Предложен и апробирован ряд новых конструкционных материалов для использования в качестве арматуры в реакторах ХГФЭ.

Основные результаты.

1. Оптимизированы режимы работы ХГФЭ реактора: осаждения нитрида галлия, хлорирования галлия и очистки ростовой камеры. Подобраны материалы, наиболее устойчивые к атмосфере ХГФЭ реактора.
2. Определены причины возникновения ямок роста, предложены методы предотвращения образования ямок и описаны механизмы зарастания уже возникших ямок.
3. Определено влияние параметров ростового процесса на растрескивание слоев нитрида галлия. Предложены способы подавления растрескивания. Оптимизирован процесс самоотделения толстых слоев нитрида галлия от подложки.

Научные положения, выносимые на защиту.

1. Ростовое напряжение – механическое растягивающее напряжение, возникающее в слоях нитрида галлия в процессе выращивания на чужеродной подложке, увеличивается с повышением температуры подложки, уменьшением скорости роста, уменьшением угла среза подложки. При трехмерном режиме роста величина напряжения существенно ниже, чем при двухмерном режиме.
2. Наблюдается два режима роста нитрида галлия: двухмерный и трехмерный. Слои нитрида галлия, выращенные в двухмерном и трехмерном режимах, различаются шероховатостью поверхности, огранкой ямок роста и величиной ростового напряжения, причем при изменении режима роста скачкообразно изменяются все перечисленные параметры.
3. Переход от двухмерного режима роста нитрида галлия к трехмерному, происходит резко при плавном изменении температуры подложки T или скорости роста v . Граница между областями двухмерного и трехмерного режимов роста описывается следующим выражением: $v = v_0 \exp\left(-E\left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0}\right)\right)$, где $E = 7.5 \pm 0.5$ эВ, $v_0 = 100$ мкм/час, $T_0 = 1320$ К.

Степень достоверности и апробация диссертационной работы. Теоретические расчеты, проведенные автором, основываются на хорошо известных методах химической термодинамики, гидродинамики и теории упругости и подтверждаются экспериментальными результатами, как приведенными в литературе, так и полученными автором. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных конференциях:

- 219th ECS Meeting (Канада, Монреаль 2011),
- VIII Всероссийской Конференции "Нитриды галлия, индия и алюминия: структуры и приборы" (Санкт-Петербург 2011),
- 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides (Санкт-Петербург 2012),
- International Workshop on Nitride Semiconductors 2012 (Япония, Саппоро 2012),
- 8th International workshop on bulk nitride semiconductors (Германия, Зеон 2013).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 6 статьях в рецензируемых изданиях и 11 тезисах докладов.

Содержание и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и пяти приложений. Объем диссертационной работы составляет 175 страниц, 80 рисунков и 7 таблиц. Список литературы включает 394 наименования.

Глава 1

Теоретический анализ процесса хлорид–гидридной газофазной эпитаксии

Первая часть главы 1 посвящена термодинамическому расчету ХГФЭ–реактора. Термодинамические расчеты основных процессов ХГФЭ, приводимые в литературе, обычно ограничены рассмотрением небольшого числа веществ, а рассмотрением компонентов с низким равновесным парциальным давлением пренебрегают ради простоты расчета [39, 40]. В ходе данной работы была создана программа для расчета химического равновесия в многокомпонентной системе, что позволило учитывать в расчете все вещества, для которых доступны термодинамические данные. Возможность учитывать в расчете все возможные вещества полезна, так как:

- повышается точность расчета;
- одновременно с изучением основного технологического процесса, например хлорирования галлия в лодочке, можно получить данные о процессе коррозии материалов, из которых изготовлен реактор, и влиянии продуктов коррозии на основной процесс;
- при изучении системы, приблизительный равновесный состав которой заранее не известен, уменьшается вероятность упустить из расчета важный компонент.

С помощью данной программы были решены следующие задачи:

- В настоящее время в качестве переносчика галлия используется монохлорид галлия GaCl, получаемый в лодочке, расположенной внутри ХГФЭ реактора. Использование лодочки усложняет конструкцию реактора. Требовалось предложить способ получения хлоридов галлия вне реактора и доставки их в реактор по “теплым” (прогреваемым не более, чем до 200°C) трубам.
- В ходе длительных ростовых процессов на деталях ростовой камеры реактора образуется поликристаллический осадок GaN. Требовалось разработать методику очистки

деталей реактора от этого осадка.

- Основным конструкционным материалом деталей высокотемпературной части ХГФЭ реактора является кварц, которому присущи следующие недостатки:
 - кварц реагирует с галлием, что приводит к загрязнению кремнием выращенных слоев GaN.
 - детали из кварца нежелательно нагревать выше 1100°C , что ограничивает температурный диапазон реактора.
 - изготовление деталей сложной формы из кварца затруднительно, из-за чего конструкция ограничивается простыми формами.
Для разработки реактора, пригодного для промышленной эксплуатации, ставилась задача подбора жаростойких, химически устойчивых, простых в обработке материалов для замещения кварца.
- Неоднородность толщины выращенных слоев GaN составляет не менее 30%. Требовалось уменьшить неоднородность скорости осаждения до значений менее 10%.

В приложении А для удобства читателя приведены основы термодинамики многокомпонентных химических систем. В разделе 1.1 описаны использованные численные алгоритмы расчетов состояния равновесия. При применении алгоритма NASA для расчета процессов, происходящих в ХГФЭ реакторе, была обнаружена его плохая сходимость на некоторых задачах. Для решения таких задач был разработан модифицированный, устойчиво сходящийся алгоритм. Особенности реализации модифицированного алгоритма приведены в приложении В.

Далее в разделах 1.2–1.4 приведены результаты расчетов, проведенных автором, с использованием модифицированного алгоритма. В разделе 1.2 проанализированы процессы в лодочке, ростовой камере и выпускной части ХГФЭ реактора. В разделе 1.3.1 исследованы возможные способы очистки деталей реактора от поликристаллического осадка GaN. Коррозионная стойкость различных материалов в среде ХГФЭ реактора исследована в разделе 1.4.

В разделе 1.5 рассмотрен процесс роста GaN в приближении локального термодинамического равновесия. Рассмотрены границы применимости такого приближения и рассчитана зависимость скорости роста GaN от температуры и состава газовой среды.

Расчет полей скоростей, температур и концентраций реагентов в ХГФЭ реакторе приведен в разделе 1.6. Показано, что неоднородность осаждения на подложке может быть существенно улучшена при подавлении естественной конвекции.

1.1 Равновесный термодинамический анализ

1.1.1 Введение

Известно, что результаты термодинамических расчетов действительны для состояния равновесия, однако они могут быть полезны и при рассмотрении существенно неравновесных систем и могут быть привлечены в качестве полезного инструмента для анализа процессов роста кристаллов. Например, сравнение пересыщенной системы с равновесной позволяет определить величину движущей силы кристаллизации. Зная величину движущей силы и имея некоторые кинетические данные, можно вычислить скорости протекания процессов в неравновесной системе.

Сложная химическая система обычно содержит несколько компонентов, вступающих друг с другом в химические реакции. Компоненты в системе могут находиться в разных фазах. Практической задачей термодинамического анализа, обычно, является определение условий, максимизирующих выход продукта и предотвращающих образование нежелательных побочных продуктов.

Необходимым условием применимости термодинамического анализа является отсутствие кинетических барьеров, препятствующих достижению равновесия. Примером кинетически ограниченного процесса является образование GaN из металлического галлия и молекулярного азота. Этот процесс термодинамически выгоден при комнатной температуре, однако для протекания его с заметной скоростью требуются температуры превышающие 1000°C [41].

1.1.2 Поиск минимума энергии Гиббса в многокомпонентной системе

Состояние равновесия химической системы при постоянном давлении может быть определено путем нахождения минимума свободной энергии Гиббса системы. Для простых систем, содержащих несколько компонентов это может быть сделано аналитически. Однако, для систем с десятками компонент, распределенных в нескольких фазах требуется использование численных методов. Описание и сравнение распространенных численных методов расчета равновесного состояния приведены в [42, 43, 44].

Для решения задач, встающих при проектировании и анализе ХГФЭ реактора, был создан программный пакет, сочетающий инструменты для работы с банком данных о термодинамических свойствах веществ и алгоритмы расчета равновесия. Первоначально был реализован и испытан алгоритм NASA, описанный в [45]. Применение этого алгоритма показало его плохую сходимость в некотором классе задач. Было проведено исследование иных алгоритмов, показавшее, что сходимость на всех использованных тестовых задачах обеспечивает метод, предложенный в [46, 47, 48, 49, 50]. Модификация этого метода позволила существенно повысить скорость сходимости.

1.1.2.1 Алгоритм NASA

Группа методов, основывающихся на минимизация энергии Гиббса, была развита в 1960–е годы для анализа процессов сгорания в ракетных двигателях [51, 52]. Сущность метода заключается в поиске минимума энергии Гиббса G как функции количества молей каждого компонента n_i :

$$G(n_1 \dots n_i) = \sum_i n_i \mu_i \longrightarrow \min, \quad (1.1)$$

с учетом уравнения сохранения вещества (в замкнутой системе количество атомов каждого элемента сохраняется):

$$\mathbf{A}\mathbf{n} = \sum_{j=1}^n a_{ij} n_j = \sum_{j=1}^n a_{ij} n_j^0 \equiv \mathbf{b}, \quad j = 1 \dots n, \quad (1.2)$$

где A – стехиометрическая матрица, элемент которой a_{ij} есть количество атомов элемента i в веществе j , b_i – начальное количество атомов элемента j в системе, n_j^0 – начальное количество вещества j , n – число компонентов в системе, m число элементов, образующих компоненты.

Для решения задачи условной минимизации системы выражений (1.1) и (1.2), используя метод множителей Лагранжа [53], составляют целевую функцию:

$$g = G + \sum_{i=1}^m \lambda_i (b_i - b_i^0), \quad (1.3)$$

безусловный минимум которой соответствует условному минимуму исходной задачи. Для нахождения минимума целевой функции составляется система нелинейных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial g}{\partial n_j} = 0, & j = 1 \dots n \\ \frac{\partial g}{\partial \lambda_i} = 0, & i = 1 \dots m \end{cases} \quad (1.4)$$

Численное решение системы (1.4) осуществляется методом Ньютона–Рафсона [54]. Данный метод обеспечивает быструю сходимость, если равновесные давления всех компонент достаточно велики ($P_i > 10^{-5} P$), а конденсированные фазы отсутствуют. К недостаткам метода следует отнести плохую сходимость (метод сходится медленно или расходится), в случае если в системе присутствуют:

- конденсированные фазы,
- компоненты с малыми (менее 10^{-5} от полного давления в системе) парциальными давлениями,
- компоненты с одинаковым составом (например одно вещество в конденсированном и

газообразном состоянии).

Для улучшения сходимости показали себя полезными следующие приемы:

- Нахождение начального приближения путем решения похожей, но лучше обусловленной задачи, из которой исключены компоненты с малыми давлениями и конденсированные фазы.
- Использование вместо метода Ньютона – Рафсона более устойчивых методов. Лучше всего себя показал метод Левенберга – Марквардта [55, 54].

Перечисленные меры позволили улучшить устойчивость метода, но полностью избежать проблем с расходимостью не удалось. Это побудило к поискам иных методов решения задачи.

1.1.2.2 Метод последовательного уравнивания реакций

Наилучшие результаты показал итерационный метод, основанный на последовательном решении уравнений действующих масс для возможных в данной системе химических реакций [46, 47, 48, 49, 50].

Идея метода заключается в следующем. Для изучаемой системы составляется несколько химических реакций и для каждой химической реакции составляется уравнение действующих масс. Далее в ходе итерационной процедуры последовательно, по одной, уравниваются химические реакции путем решения уравнения действующих масс.

Таким образом вместо системы нелинейных уравнений многих переменных, последовательно решаются полиномиальные уравнения одной переменной, что определяет устойчивость метода. К недостаткам этого метода обычно относят необходимость ручного составления химических уравнений, однако, эта задача поддается алгоритмизации [44, 49], в приложении В описан метод полностью автоматического создания полного набора всех возможных линейно независимых реакций. Практика показала, что для некоторых задач наблюдается неприемлемо низкая скорость сходимости. Для обеспечения быстрой сходимости, автором было предложено дополнить список реакций всеми возможными реакциями с общим числом реагентов от 2 до 5. Такой подход показал приемлемую скорость сходимости на всех решенных задачах.

Кроме того, формулировка задачи о нахождении химического равновесия в виде задачи об уравнивании определенного набора химических реакций дает следующие дополнительные возможности:

- Если неизвестны химические потенциалы некоторых компонентов, то вместо них можно использовать имеющиеся данные о константах равновесия реакций с участием таких компонентов.

- Если известно, что в системе кинетически заторможены некоторые реакции, то возможно рассчитать квазиравновесное состояние, оставив в списке реакций только кинетически разрешенные.

1.1.2.3 Источники данных о термодинамических свойствах веществ

Значения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии при различных температурах измерены и табулированы для многих веществ. В качестве основного источника термодинамических данных в данной работе использовались сборники [56, 57]. Во избежание ошибок, производилось сравнение с данными сборников [58, 59, 60, 61]. Дополнительные источники использовались при расчете систем, содержащих нитрид и оксиды галлия [62, 63], хлориды платины [64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76], нитриды переходных металлов [77, 78], кварц и аморфный SiO_2 [79, 80], хлориды и хлорокиси молибдена и вольфрама [81, 82, 83, 84].

1.2 Анализ основных реакций хлорид–гидридной газофазной эпитаксии

1.2.1 Хлорирование галлия

Элементарный галлий как источник в газофазных процессах получения GaN используется редко из-за низкого равновесного давления паров [85]. В процессе ХГФЭ в качестве переносчика галлия используются его хлориды. При комнатной температуре стабильным является трихлорид галлия GaCl_3 . При атмосферном давлении GaCl_3 плавится при температуре 78°C и кипит при 201°C [86], что позволяет для получения пара GaCl_3 с требуемой концентрацией использовать термостатированный барботер [87, 88, 89, 90, 91]. Однако, из-за гигроскопичности хлоридов галлия, индия и алюминия, их контакт с воздухом недопустим, что затрудняет работу с ними. Большинство исследователей получали хлориды галлия непосредственно в реакторе, хлорируя элементарный галлий [92] или триметилгаллий [93, 94] хлороводородом или хлором [95].

Хлорирование галлия хлороводородом. Рассмотрим процесс хлорирования галлия при атмосферном давлении, парциальном давлении хлороводорода $P_{\text{HCl}} = 0.1$ атм и использовании водорода в качестве несущего газа. Этот процесс идет с выделением тепла при температуре ниже 720 К, и с поглощением тепла при больших температурах (рис. 2а). Рассчитанные парциальные давления хлоридов галлия приведены на рис. 2б. Во всем рассмотренном диапазоне температур более 99.95% HCl преобразуется в хлориды Ga. Основным продуктом реакции при низкой температуре является димер Ga_2Cl_6 . При повышении температуры начинает преобладать мономер GaCl_3 , максимальная концентрация которого достигается при

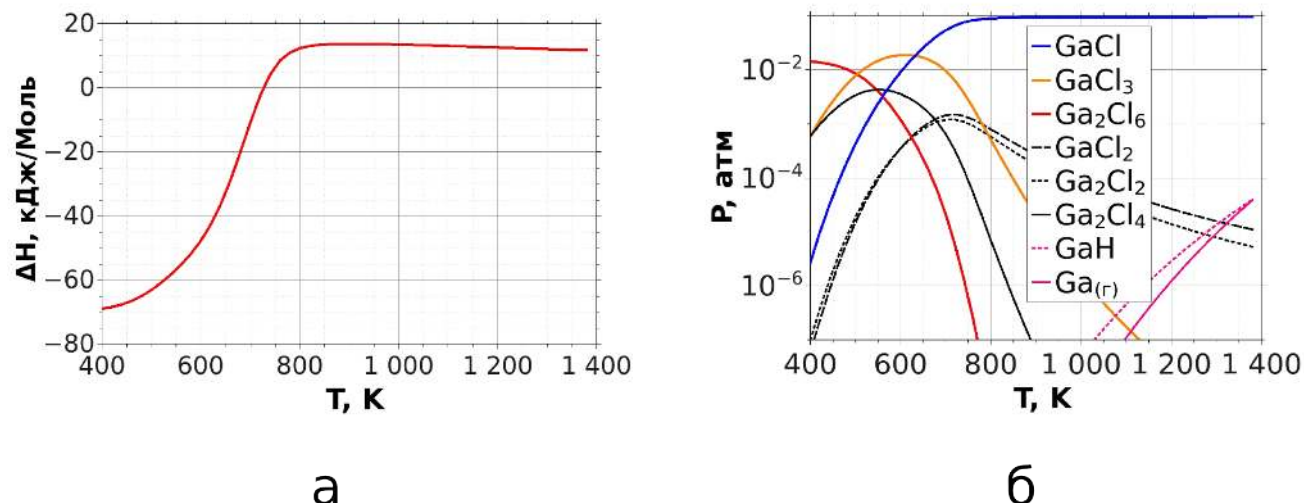


Рис. 2: Результаты расчета термодинамического равновесия в лодочке ХГФЭ реактора при хлорировании галлия хлороводородом. Общее давление 1 атм, исходная газовая смесь состояла из 10% об. HCl и 90% об. H₂. а) Энтальпия процесса в расчете на 1 моль прореагировавшего HCl. б) Равновесные парциальные давления летучих компонентов, содержащих галлий.

600 К. При температурах более 630 К наиболее распространенным становится монохлорид GaCl, концентрация которого насыщается при 800 К. Помимо хлоридов галлия, при высоких температурах происходит образование гидроксида GaH и пара Ga, концентрация которых достигает 10^{-5} атм при температуре выше 1300К.

Полнота реакции хлорирования. Согласно приведенным в литературе данным [96, 97], экспериментально наблюдаемая полнота преобразования HCl в GaCl ниже, чем предсказывает равновесный расчет и зависит от конструкции лодочки и величины потока газа. При малых потоках (~ 0.01 слм) достижима эффективность преобразования до 99%, однако с увеличением потока эффективность падает.

Влияние рабочего давления. Повышение общего давления в лодочке приводит к смещению равновесия в сторону высших хлоридов (см. рис. 3а).

Влияние состава несущего газа. Замена водорода на инертный газ практически не сказывается на равновесных давлениях хлоридов (см. рис. 3б).

Хлорирование галлия хлором. Замена HCl на Cl₂ существенно влияет на тепловыделение реакции – хлорирование с использованием Cl₂ идет с выделением тепла во всем рассмотренном диапазоне температур (рис. 4а). При этом равновесные парциальные давления хлоридов практически не отличаются от случая хлорирования HCl (рис. 4б).

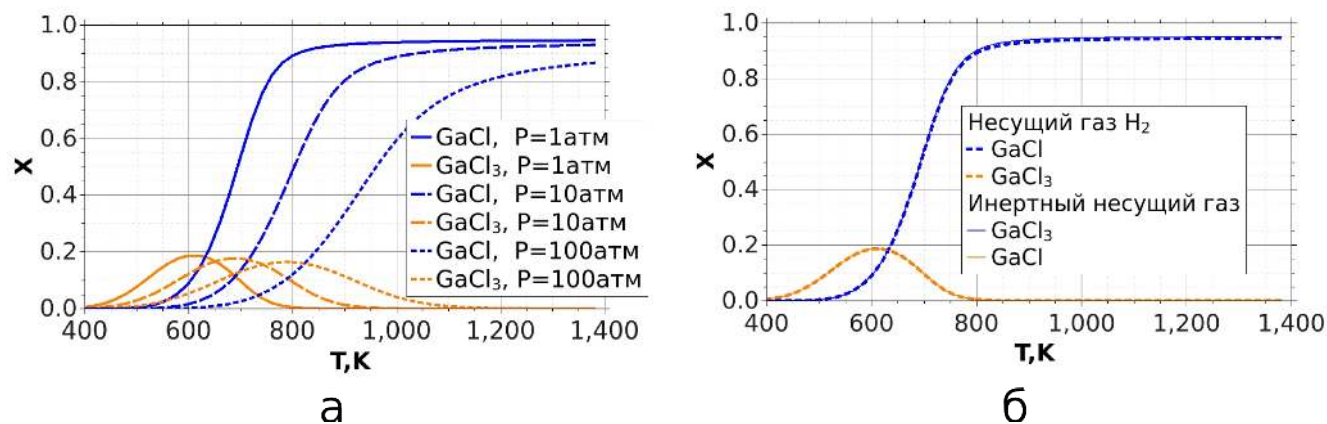


Рис. 3: Влияние рабочего давления и состава несущего газа на состав продуктов хлорирования. а) Равновесные концентрации $GaCl$ и $GaCl_3$ при общем давлении в системе 1, 10 и 100 атм. Повышение давления приводит к увеличению выхода $GaCl_3$. б) Равновесные концентрации $GaCl$ и $GaCl_3$ при хлорировании в водороде и инертном газе. Вид несущего газа не оказывает существенного влияния на состав продуктов реакции.

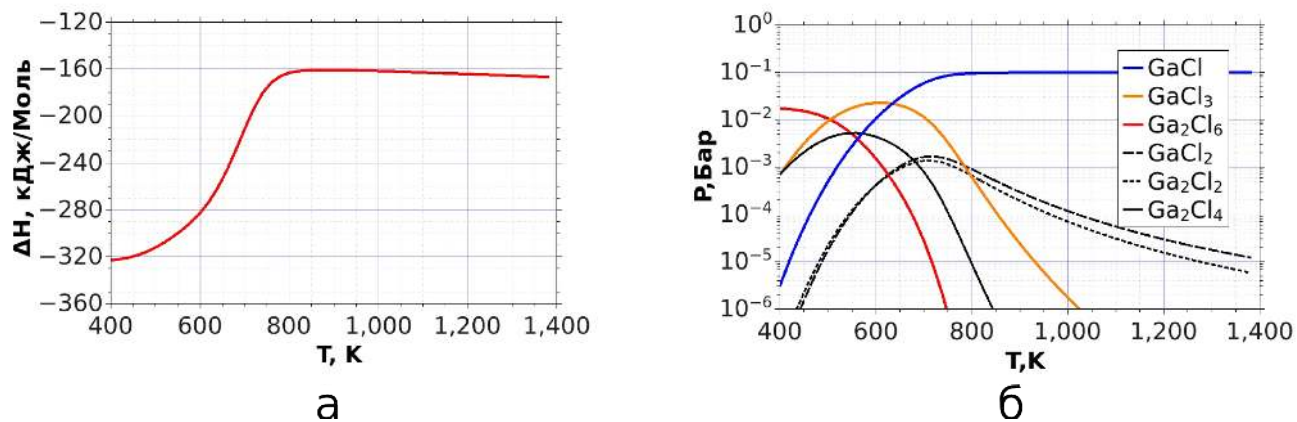


Рис. 4: Хлорирование галлия хлором в условиях избытка галлия при общем давлении 1 атм. Исходная газовая смесь состояла из 5 % об. Cl_2 и 95% об. инертного газа. а) Удельная энтальпия в расчете на 1 моль прореагировавшего Cl_2 . б) Парциальные давления продуктов хлорирования.

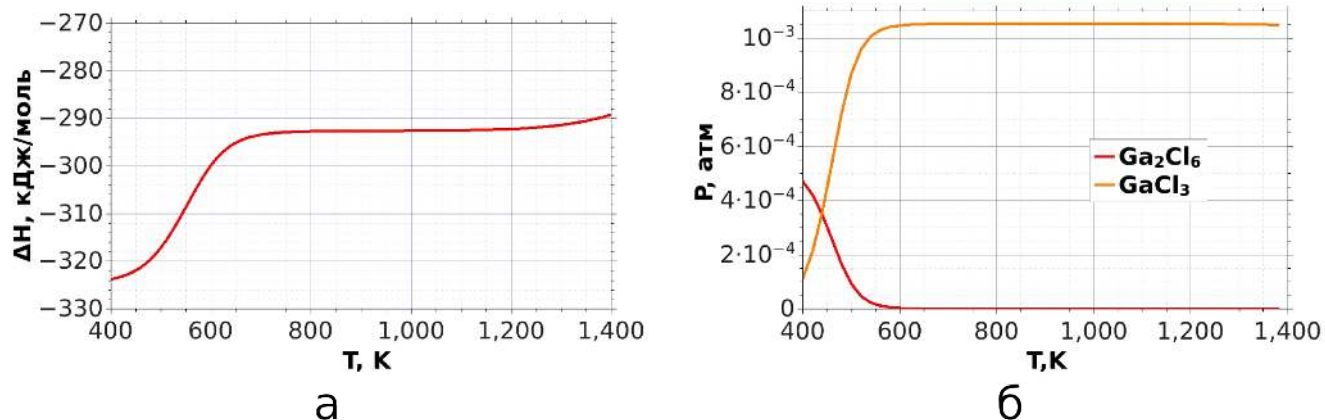


Рис. 5: Хлорирование галлия хлором в условиях избытка хлора при общем давлении 1 атм. Исходная газовая смесь состояла из 5% об. Cl₂ и 95% об. инертного газа. а) Удельная энтальпия в расчете на 1 моль прореагировавшего Cl₂. б) Парциальные давления продуктов хлорирования.

Хлорирование при избытке хлора. Существенно изменяется состав продуктов хлорирования в случае избытка Cl₂. Как показано на рис. 4в, в такой системе образуются трихлорид галлия в форме димера и мономера. Получить избыток Cl₂ можно, добавляя Cl₂ к продуктам реакции лодочки в отдельной камере смешения, экспериментальная реализация такого метода продемонстрирована в работе [98].

1.2.2 Доставка хлоридов галлия при пониженных температурах

Проведение процесса хлорирования в лодочке, расположенной внутри реактора, усложняет конструкцию реактора и затрудняет работу с ним. Использование внешнего источника хлоридов позволило бы упростить и уменьшить реакционную камеру, облегчило бы процесс дозаправки. Основной проблемой при этом является конденсация в трубах, соединяющих внешний источник хлорида с реактором.

Рассмотрим возможность доставки хлорида галлия GaCl по трубам, имеющим температуру существенно ниже температуры лодочки. Как показано на рис. 6а, чистый GaCl при понижении температуры разлагается с выделением элементарного галлия. Это явление можно частично подавить, добавляя HCl. При равных соотношениях HCl и GaCl в смеси конденсация наблюдается только при температурах ниже 650 K, то есть для нормальной работы системы требуется нагрев труб до 400°C.

Более перспективно использование трихлорида галлия, из-за его невысоких температур кипения (200°C) и плавления (78°C). Температурная зависимость давления насыщенных паров над GaCl₃ из работ [99, 100] показана на рис. 6б. Разбавляя GaCl₃ несущим газом можно предотвратить конденсацию при $T < T_{\text{кип}}$. Так, при разбавлении GaCl₃ в соотношении 1:10

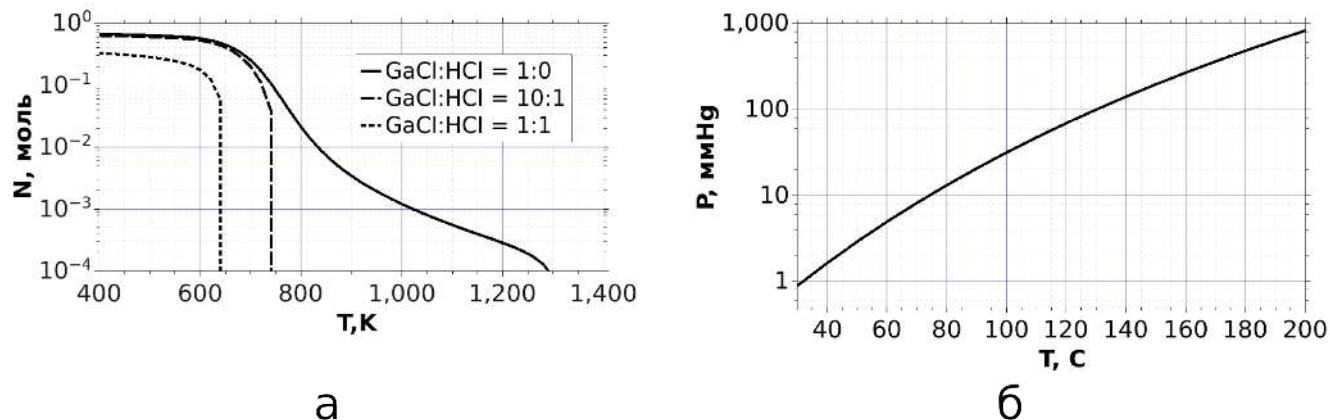


Рис. 6: Конденсация хлоридов галлия при доставке их в реактор по холодным трубам а) Количество металлического галлия, осаждаемого из одного моля GaCl, при различных концентрациях HCl. б) Равновесное давление паров над конденсированным GaCl₃.

достаточен нагрев труб до 130°C.

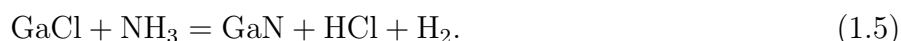
1.2.3 Осаждение GaN

Как было показано в разделе 1.2.1, основными переносчиками галлия в ХГФЭ системах являются монохлорид или трихлорид галлия, в зависимости от выбранной конструкции или режима работы лодочки. В данном разделе рассмотрены реакции осаждения GaN из GaCl и GaCl₃.

1.2.3.1 Осаждение GaN из GaCl и NH₃

В большинстве описанных в литературе ХГФЭ процессов нитрид галлия получают в реакции GaCl и NH₃[92, 101]. При низких температурах монохлорид галлия разлагается с образованием металлического галлия и трихлорида GaCl₃, поэтому получают GaCl непосредственно в реакторе, хлорируя в лодочке металлический галлий. Также описано получение GaCl хлорированием триметилгаллия в HCl [94, 102].

Константа равновесия и теплота реакции. Суммарная реакция образования GaN из GaCl и NH₃:



Температурная зависимость энтальпии и энергии Гиббса реакции приведены на рис. 7а. Зависимость константы равновесия реакции от температуры показана на рис. 7б. При повышении температуры равновесие смещается в сторону разложения GaN, следовательно для выращивания GaN при температурах более 1200°C требуется замена GaCl или NH₃ на более активные

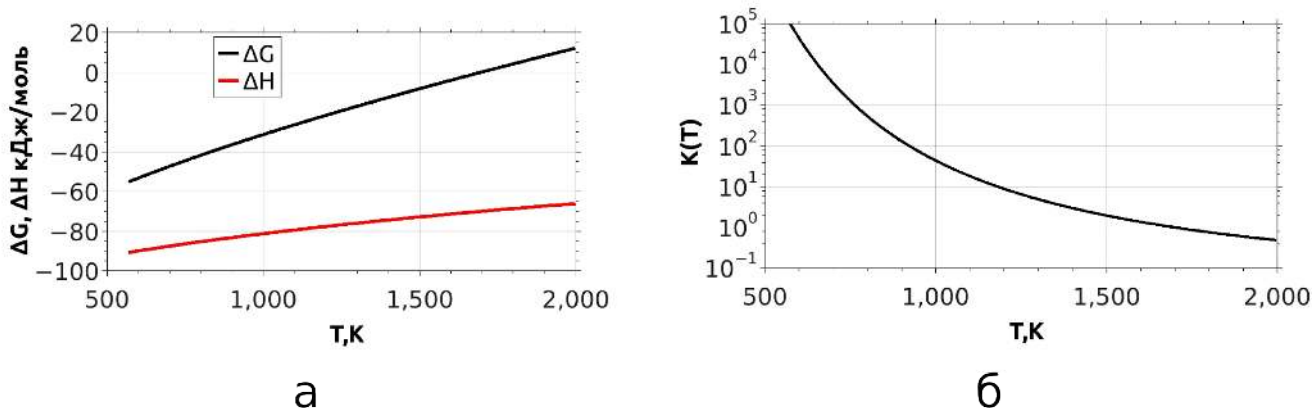


Рис. 7: Осаждение нитрида галлия в процессе ХГФЭ по реакции (1.5) а) энергия Гиббса и энтальпия реакции в расчете на 1 моль осажденного GaN. б) константа равновесия реакции (1.5).

(с большим химическим потенциалом) вещества, например GaCl_3 в качестве источника галлия.

Влияние добавления H_2 и HCl . Водород и хлороводород являются побочными продуктами образования GaN в реакции (1.5), а потому их добавление уменьшает движущую силу для осаждения GaN. Зависимость количества GaN, осаждаемого из одного моля GaCl_3 , от парциальных давлений HCl и H_2 приведена на рис. 8. Парциальное давление HCl сильно влияет на осаждение при низких температурах: в смеси, содержащей 10% HCl осаждение подавлено при температурах ниже 950 К. Добавление водорода определяет высокотемпературную границу осаждения GaN, не влияя при этом на осаждение при низких температурах.

1.2.3.2 Осаждение GaN из GaCl_3 и NH_3

Экспериментальные исследования получения GaN с использованием GaCl_3 : обзор литературы. В многочисленных работах группы Koukitu исследовано использование трихлоридов для получения GaN [98], AlN [103, 104], InN [105, 106, 17], твердых растворов InGaN [107] и AlGaIn [108]. Взаимодействие GaCl_3 с водородом исследовано в [109]. Показано, что при температуре выше 600°C GaCl_3 восстанавливается водородом до GaCl . В [98, 107] описано получение GaCl_3 реакцией GaCl и Cl_2 , и экспериментально подтверждено, что применение GaCl_3 позволяет выращивать GaN при более высоких температурах, чем в случае монохлоридного процесса.

В работах [110, 88, 111, 112] исследовался рост при атмосферном давлении, в диапазоне температур от 800°C до 1000°C . В качестве несущего газа использовался азот. Пары GaCl_3 получались продуванием несущего газа через жидкий GaCl_3 в барботере. Достигнутые ско-

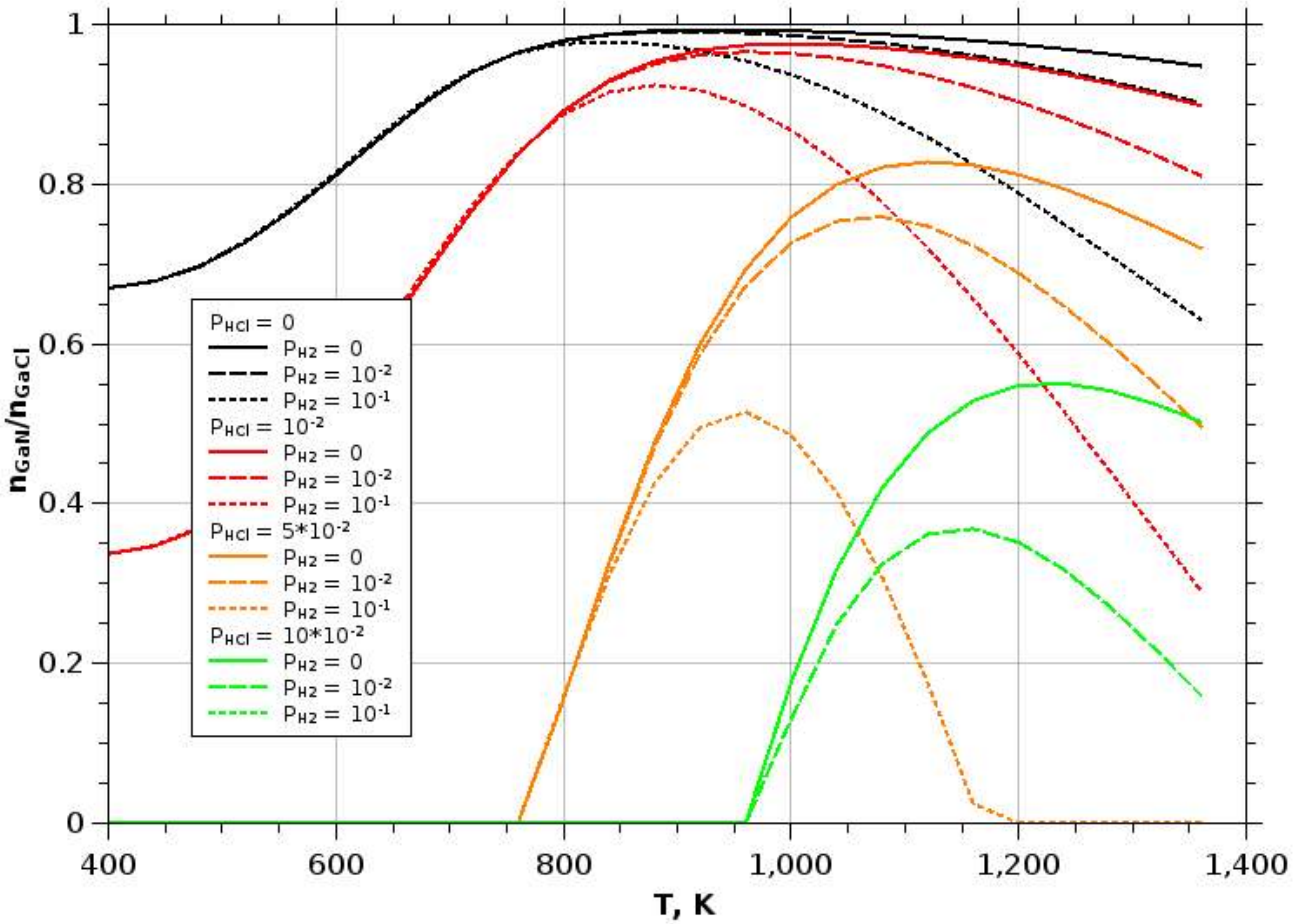


Рис. 8: Количество GaN, осаждаемого из одного моля GaCl, в зависимости от парциальных давлений H_2 и HCl, при общем давлении 1 атм, парциальном давлении хлорида галлия $P(\text{GaCl})=10^{-2}$ атм и аммиака $P(\text{NH}_3)=0.1$ атм.

рости роста составили $5 \div 15$ мкм/час. При температурах выше 970°C были обнаружены признаки реакции в газовой фазе.

В работе [113] изучены свойства низкотемпературного буферного слоя GaN, выращенного с использованием GaCl₃. Выращивание буферного слоя производилось при атмосферном давлении в диапазоне температур от 450°C до 600°C . В качестве несущего газа использовался азот. Аналогичные условия осаждения буферного слоя использовались в работе [90], где также описано выращивание пленки GaN с использованием GaCl₃. Выращивание пленки производилось при температуре 925°C .

Работы [114, 115, 89] посвящены выращиванию GaN из GaCl₃ при низком давлении – от 0.3 до 1 Торр. Достигнуты скорости роста от 2 до 10 мкм/час.

Получение GaN, AlN и твердого раствора Al_xGa_(1-x)N описано в работе [116]. Рост производился при давлениях от 1 до 500 Торр, при использовании азота или водорода в качестве несущего газа, в диапазоне температур от 960°C до 1100°C . Обнаружено, что осаждение GaN прекращалось при давлении выше 600 Торр. При давлении 50 Торр достигнута скорость роста в 90 мкм/час. Упоминается образование кристаллитов GaN вследствие реакции в газовой фазе.

В работах [25] описано выращивание приборов на основе твердых растворов InGaN с использованием InCl₃ и GaCl₃.

Таким образом, в настоящее время показана возможность выращивания GaN с использованием трихлорида галлия возможно в широком диапазоне температур и давлений. По сравнению с монохлоридом галлия, использование трихлорида галлия позволяет повысить температуру роста и обеспечить лучший контроль состава при выращивании твердых растворов InGaN и AlGaN. Вероятной проблемой при выращивании из трихлорида галлия является образование частиц GaN при реакции в газовой фазе.

Константа равновесия и теплота реакции. Реакция образования GaN из трихлорида галлия



в отличие от реакции роста из GaCl, является эндотермической во всем рассмотренном диапазоне температур (рис. 9а). Константа равновесия реакции растет с увеличением температуры (рис. 9в), что позволяет повысить температуру выращивания GaN. Такое увеличение температуры осаждения GaN может потребоваться, например, для выращивания слоев Al_xGa_(1-x)N с высоким содержанием алюминия.

Влияние добавления H₂ и HCl. На рис. 10 приведены результаты расчета равновесного количества GaN, осаждаемого из смеси, содержащей 1 % ат. GaCl₃ и 10% ат. NH₃, что соответствует парциальным давлениям $P_{\text{GaCl}_3} = 10^{-2}$ атм, $P_{\text{NH}_3} = 0.1$ атм. В смеси, не содержащей

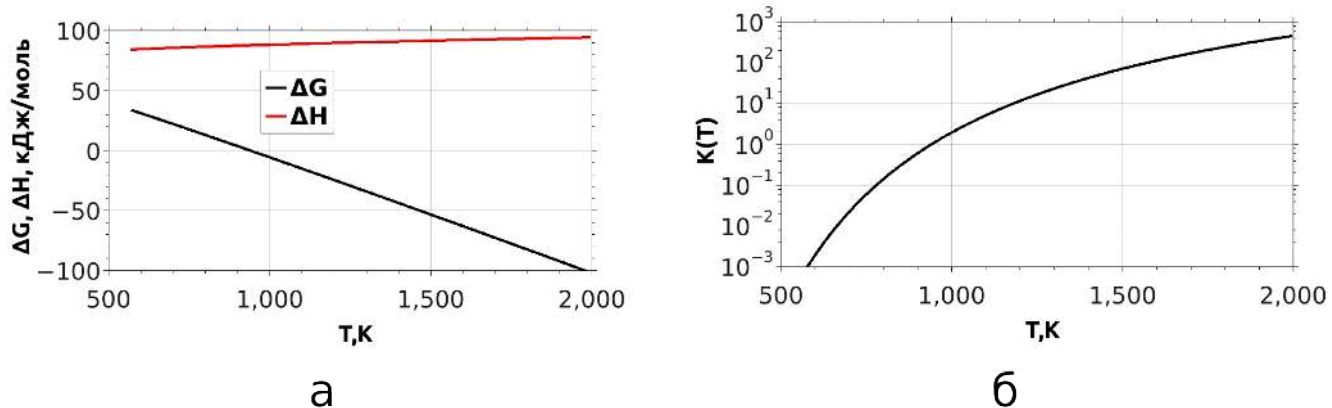


Рис. 9: Осаждение нитрида галлия из GaCl_3 и NH_3 по реакции (1.6). а) Свободная энергия Гиббса и энтальпия реакции в расчете на 1 моль осажденного GaN. б) Константа равновесия реакции 1.6.

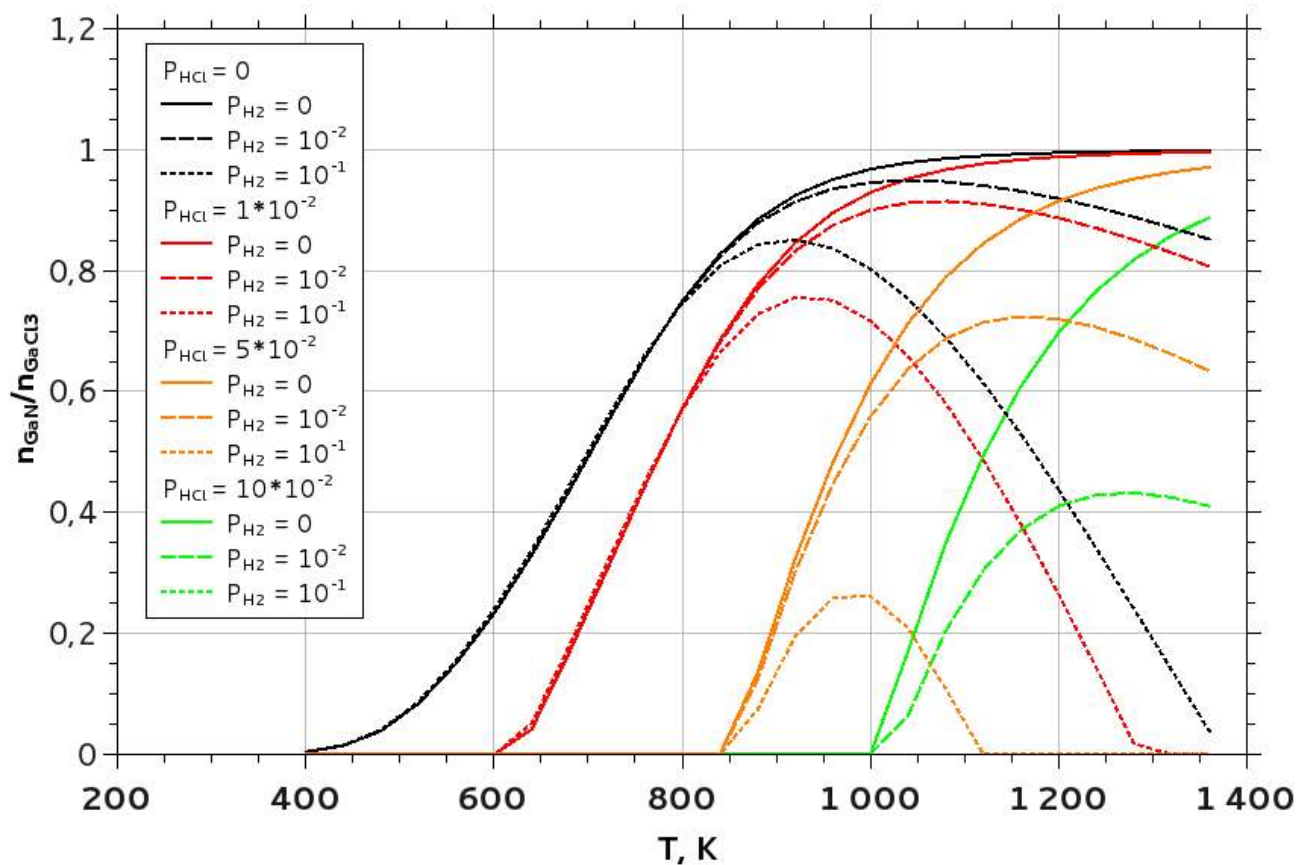


Рис. 10: Количество GaN, осаждаемого из одного моля GaCl_3 , в зависимости от парциальных давлений H_2 и HCl , при общем давлении 1 атм, парциальном давлении $P_{\text{GaCl}_3} = 10^{-2}$ атм и $P_{\text{NH}_3} = 0.1$ атм.

водород и HCl, осаждение GaN происходит по реакции (1.6) и полнота реакции возрастает с увеличением температуры.

Добавление HCl смещает равновесие реакции (1.6) и подавляет осаждение при низких температурах. Так, при парциальном давлении HCl $P_{HCl} = 10^{-1}$ атм, осаждение возможно только при температуре выше 1000 К.

В присутствии водорода GaCl₃ при повышении температуры разлагается на GaCl и HCl, и основной реакцией осаждения GaN становится реакция (1.5). Это приводит к уменьшению выхода GaN с повышением температуры. Таким образом, для повышения рабочей температуры реактора, помимо замены GaCl на GaCl₃, следует исключить водород из состава газовой смеси и минимизировать его образование из-за разложение аммиака на деталях ростовой камеры.

1.2.4 Стабильность GaN в атмосфере азота и аммиака

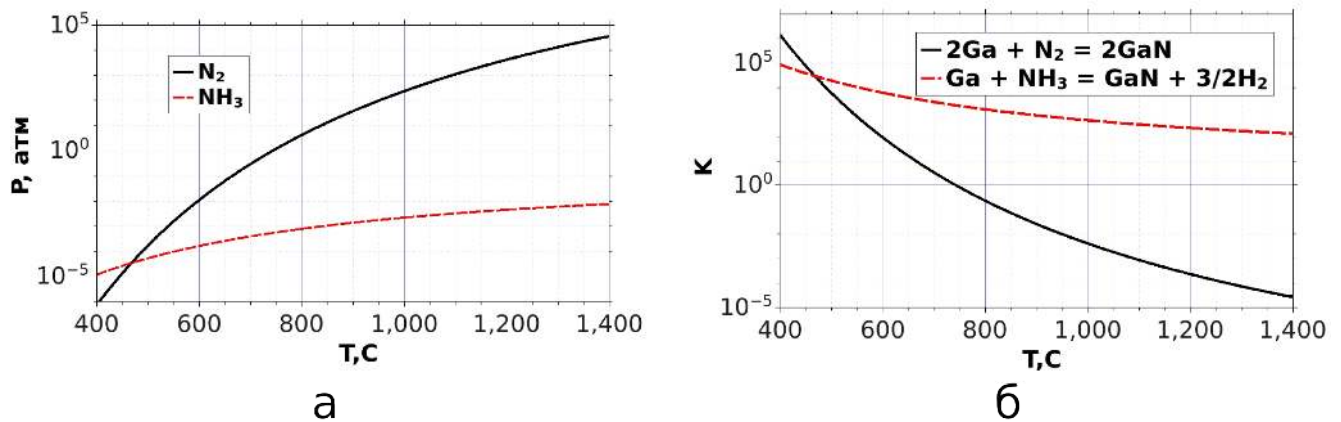


Рис. 11: Стабильность GaN в атмосфере аммиака и азота: а) Равновесное парциальное давление молекулярного азота и аммиака над GaN. б) Константы равновесия реакций (1.7) и (1.8).

Молекулярный азот N_2 не применяется в газофазной эпитаксии GaN в качестве источника азота из-за его низкой реакционной способности. Однако, при выращивании из раствора Ga-Na, N_2 вступает в реакцию с галлием уже при температурах порядка 800°C [10]. Также известна технология получения GaN из раствора N_2 в чистом Ga и при высоких давлениях [117].

Многими исследователями исследовался обратный процесс – разложение GaN с выделением металлического Ga и молекулярного азота [118, 119, 120, 121, 122]. Такое разложение, в частности, наблюдалось внутри заросших трещин во время роста объемных слоев GaN. Чтобы определить диапазон условий, в котором возможно образование GaN из металлического



Рис. 12: Отложения хлорида аммония, образовавшиеся в выпускном тракте ХГФЭ реактора в ходе серии ростовых процессов.

галлия и N_2 , а также чтобы оценить давление, возникающее в полости внутри разлагающегося кристалла GaN, рассмотрим равновесие в системе Ga: N_2 .

Взаимодействие Ga и N_2 происходит по реакции:



Рассчитанная зависимость равновесного парциального давления N_2 от температуры приведена на рис. 11. Видно, что при атмосферном давлении азота GaN разлагается при температурах больших $750^\circ C$. При разложении GaN внутри замкнутого объема (поры или заросшей трещины), давление может достигать 100 МПа при $1100^\circ C$ и 400 МПа при $1200^\circ C$.

Для предотвращения разложения GaN в процессе отжига при температурах, превышающих $800^\circ C$ целесообразно использовать аммиак. На рис. 11 приведено рассчитанное равновесное парциальное давление аммиака для реакции



Как видно из графика, в атмосфере, содержащей 1% аммиака, разложение нитрида галлия будет подавлено при температурах до $1400^\circ C$. Следует, однако, учитывать, что с повышением температуры ускоряется процесс разложения аммиака на поверхностях реактора, отчего реальное давление аммиака будет ниже, чем рассчитанное из соотношения потоков газов на входе в реактор.

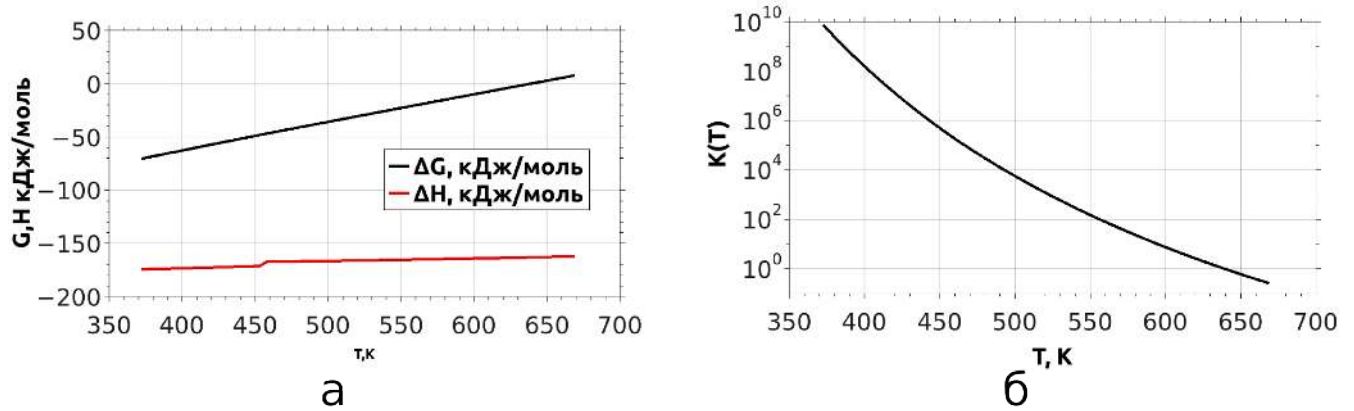


Рис. 13: Реакция образования хлорида аммония $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$: а) Свободная энергия Гиббса и энтальпия реакции. б) Константа равновесия реакции.

1.2.5 Осаждение хлорида аммония в выпуске реактора

Рассмотрим равновесие в выпускной части ХГФЭ реактора. Основными химически активными компонентами газовой смеси на входе из реакционной камеры являются газообразные хлороводород и аммиак. Между ними протекает реакция, в результате которой образуется твердое вещество – хлорид аммония, что при длительных процессах приводит к закупориванию труб (рис. 12).

Реакция между аммиаком и хлороводородом протекает быстро и полно (до достижения равновесия) уже при комнатной температуре [123]. Кинетика сублимации хлорида аммония изучена в работе [124], зависимость скорости сублимации от температуры приведена на рис. 14б.

Образование хлорида аммония происходит по реакции:



Энтальпия и энергия Гиббса, реакции приведены на рис. 13а. Скачок в значениях энтальпии и энтропии при температуре 457.7 К связан с фазовым переходом между двумя кристаллическими фазами хлорида аммония.

Константа равновесия реакции:

$$K(T) = \frac{1}{P_{\text{NH}_3}^0 P_{\text{HCl}}^0} = \exp\left(\frac{\mu_{\text{NH}_4\text{Cl}}^0 - \mu_{\text{HCl}}^0 - \mu_{\text{NH}_3}^0}{RT}\right), \quad (1.10)$$

откуда можно определить температуру сублимации хлорида аммония $T_{\text{NH}_4\text{Cl}}^{\text{sub}}$ для заданных давлений P_{HCl} и P_{NH_3} :

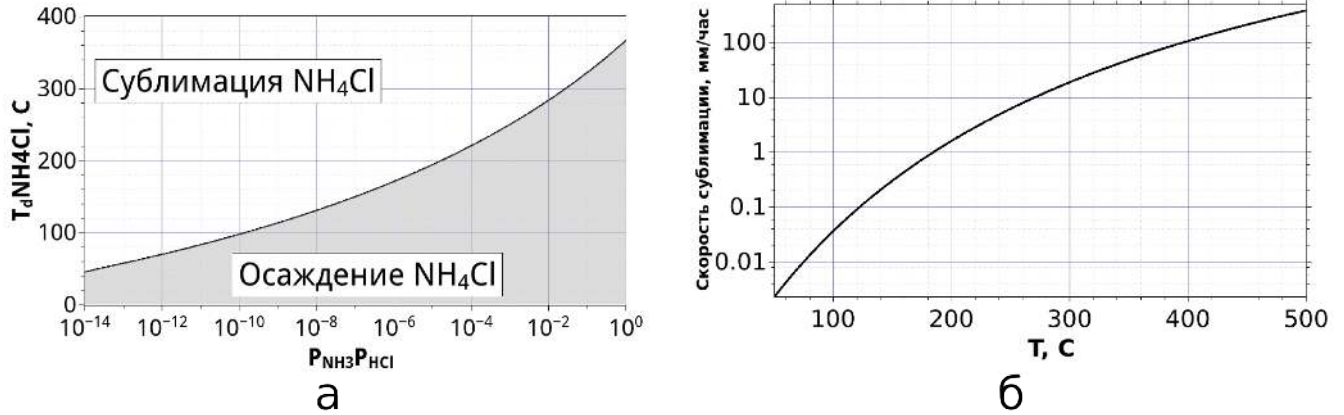


Рис. 14: Сублимация хлорида аммония: а) Зависимость температуры сублимации хлорида аммония от парциальных давлений аммиака и хлорида водорода. б) Зависимость скорости сублимации хлорида аммония от температуры (из работы [124]).

$$T_{NH_4Cl}^{sub} = \frac{-(\mu_{NH_4Cl}^0 - \mu_{NH_3}^0 - \mu_{HCl}^0)}{R \ln(P_{HCl}P_{NH_3})}. \quad (1.11)$$

При $T > T_{NH_4Cl}^{sub}$ происходит сублимация NH_4Cl , при $T < T_{NH_4Cl}^{sub}$ – осаждение.

В процессе ХГФЭ при атмосферном давлении типичные значения P_{HCl} и P_{NH_3} составляют 10^{-2} атм и 10^{-1} атм соответственно, что, как видно из рис. 14, соответствует температуре конденсации $250^\circ C$. Температуру конденсации желательно понижать, чтобы ослабить требования к прогреву выпускного тракта. Для этого требуется уменьшить парциальные давления P_{HCl} и P_{NH_3} . Осуществить это, не меняя состав газовой смеси в ростовой камере, возможно, понижая рабочее давление в реакторе или используя катализатор для разложения аммиака. Например, при уменьшении рабочего давления до 70 Торр, температура конденсации понизится до $190^\circ C$.

1.3 Очистка ростовой камеры от осадков GaN

Во время ростового процесса осаждение нитрида галлия происходит не только на подложке, но и на деталях ростовой камеры: держателе подложки, стенках камеры, соплах, через которые подаются газы. Для подавления этого нежелательного процесса используются различные приемы, например:

- Локальный нагрев подложки позволяет поддерживать на стенках и инжектирующих соплах реактора относительно низкую температуру, при которой реакция прекурсоров кинетически заторможена.
- Оптимизация газовых потоков позволяет уменьшить зарастание сопел, через которые

Таблица 1: Температуры кипения различных соединений галлия, алюминия и индия (данные из работ [86, 125, 126]).

	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$		$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$		$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
Ga	29,8	2205	Al	660	2500	In	156	2070
						InCl	225	590
GaCl ₃	78	201	AlCl ₃	192	180 (в)	InCl ₃	582	546
GaF ₃	1000	950(в)	AlF ₃		1280(в)	InF ₃	1172	1278
GaI		270(в)				InI	210	447
GaI ₂	221	250(в)				InI ₂	225	127
GaI ₃	212	346	AlI ₃	188	382	InI ₃	365	743
GaBr		158(р)						
GaBr ₂	156	462						
GaBr ₃	124	292	AlBr ₃		255	InBr ₃	420	371
Ga ₂ O	660	500(в)						
Ga ₂ O ₃	1740		Al ₂ O ₃	2045		In ₂ O ₃	850(р)	

подаются прекурсоры.

Тем не менее, полностью предотвратить паразитное осаждение обычно не удастся. Удаление паразитного осадка желательно проводить *in situ*, чтобы избежать разборки реактора, занимающей время и чреватой его загрязнением. Рассмотрим возможные методы очистки ростовой камеры ХГФЭ реактора от паразитных осадков GaN. Желаемый результат: преобразование GaN в газообразные продукты с низкой температурой конденсации.

В таблице 1 приведены температуры плавления и кипения Ga, Al, In, их нитридов и галогенидов. Как видно, наиболее летучими соединениями галлия и алюминия являются хлориды. Бромиды и йодиды менее летучи. Фториды тугоплавки и нерастворимы в воде [125], к тому же фторид галлия при повышенных температурах разрушает стекло и кварц [125]. Оксиды не летучи.

Выбор хлорирующего вещества. Вещество, применяемое для очистки реактора путем хлорирования должно активно реагировать с нитридом галлия и металлическим галлием, не загрязнять камеру продуктами реакции хлорирования, не реагировать с материалами, из которых изготовлен реактор. Крайне желательна минимальная токсичность.

Лучше всего перечисленным требованиям соответствует хлористый водород. Молекулярный хлор Cl₂ превосходит HCl в реакционной способности, но предъявляет более высокие требования к химической стойкости материалов реактора и безопасности.

1.3.1 Выбор оптимальных условий очистки

Требования к процессу очистки:

- минимальное время процесса.
- минимальный расход газа–травителя и несущего газа.
- минимальная коррозия элементов реактора.

Необходимое количество травителя. Количество газа–травителя, расходуемое в процессе очистки, определяется количеством осадка, который необходимо удалить. Так как в ростовом процессе галлий переносится в виде монохлорида, а при очистке необходимо преобразование осадка в более летучий трихлорид, то для очистки может потребоваться до трех раз больше хлороводорода, чем было затрачено на ростовые процессы перед очисткой.

Выбор оптимальной температуры. Температуру в ростовой камере целесообразно устанавливать минимально достаточную для полного реагирования GaN и HCl. В литературе приведены данные о кинетике разложения GaN в вакууме [122], атмосфере азота [127, 128, 120], водорода [127, 128, 119, 120, 129, 130] и HCl [128, 131].

Напротив, выпускная часть должна быть прогрета, насколько это позволяет конструкция реактора, чтобы не допустить конденсации GaCl₃. Следует иметь в виду, что с аммиаком трихлорид галлия образует устойчивое соединение: моноаммиакат GaCl₃:NH₃, температура плавления которого – 124°C [132], температура кипения – 438°C [133].

Выбор оптимального давления. Уменьшение давления в процессе очистки позволяет:

- понизить температуру, при которой начнется конденсация GaCl₃ и тем самым ослабляет требования к прогреву выпускной части реактора.
- подавить естественную конвекцию и вызванный ей обратный перенос. Подробнее вопрос естественной конвекции рассмотрен в разделе 1.6.

Двухстадийная очистка. Если материал ростовой камеры при высоких температурах реагирует с хлороводородом, но при этом не взаимодействует с галлием, возможна его очистка в два этапа:

1. Отжиг при температуре выше 800°C в атмосфере водорода или инертного газа. При этом происходит разложение GaN с образованием галлия.
2. Хлорирование образовавшегося галлия при пониженной до 300°C температуре. При этом происходит образование летучего трихлорида галлия.

1.4 Химическая стойкость материалов в среде ХГФЭ реактора

Взаимодействие веществ, участвующих в процессе ХГФЭ с материалами реактора обычно нежелательно, так как приводит к разрушению деталей и загрязнению ростовой камеры. Рассмотрим химическую стойкость конструкционных материалов, в условиях ХГФЭ реактора.

1.4.1 Оксиды

Наиболее распространены диоксид кремния в виде кварца и оксид алюминия в форме керамики (алунд) или монокристалла (сапфир). Устойчивость оксидов к кислороду позволяет изготавливать из них наружные (контактирующие с атмосферой) трубы реакторов.

1.4.1.1 Кварц (SiO_2)

Кварц – один из наиболее распространенных материалов, применяемых в ХГФЭ реакторах. Он обладает низким коэффициентом термического расширения ($0.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и теплопроводностью ($1.5 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$) [134]. Существенное достоинство кварца – незначительное каталитическое разложение аммиака на кварце [135, 136, 97, 137].

Разложение кварца в агрессивной среде ХГФЭ реактора приводит к загрязнению кремнием и кислородом – примесями, влияющими как на электрические свойства кристалла так и на процессы роста [138, 139].

В атмосфере инертного газа кварц стоек, и давление паров реакции распада $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{O}_2$ не превышает 10^{-10} атм при температурах близких к температуре плавления кварца (рис. 15а).

Взаимодействие с галлием. При взаимодействии кварца с галлием в инертной атмосфере образуются газообразные SiO и Ga_2O , равновесное давление которых достигает 10^{-5} атм при 1100°C (рис. 15б). Также возможно растворение выделяемого кварцем кремния в галлии:



Энтальпия растворения Si в Ga составляет 66 кДж/моль [140], растворимость кремния в галлии при 1000°C достигает 10 ат. \% [141, 142]. В работах [143, 144, 145] показано, что наиболее полно реакция (1.12) протекает в проточных системах, где газообразные продукты реакции (Ga_2O или H_2O) уносятся потоком газа. При этом происходит загрязнение галлия в лодочке кремнием, растущее со временем, причем чем меньше кислорода в несущем газе – тем

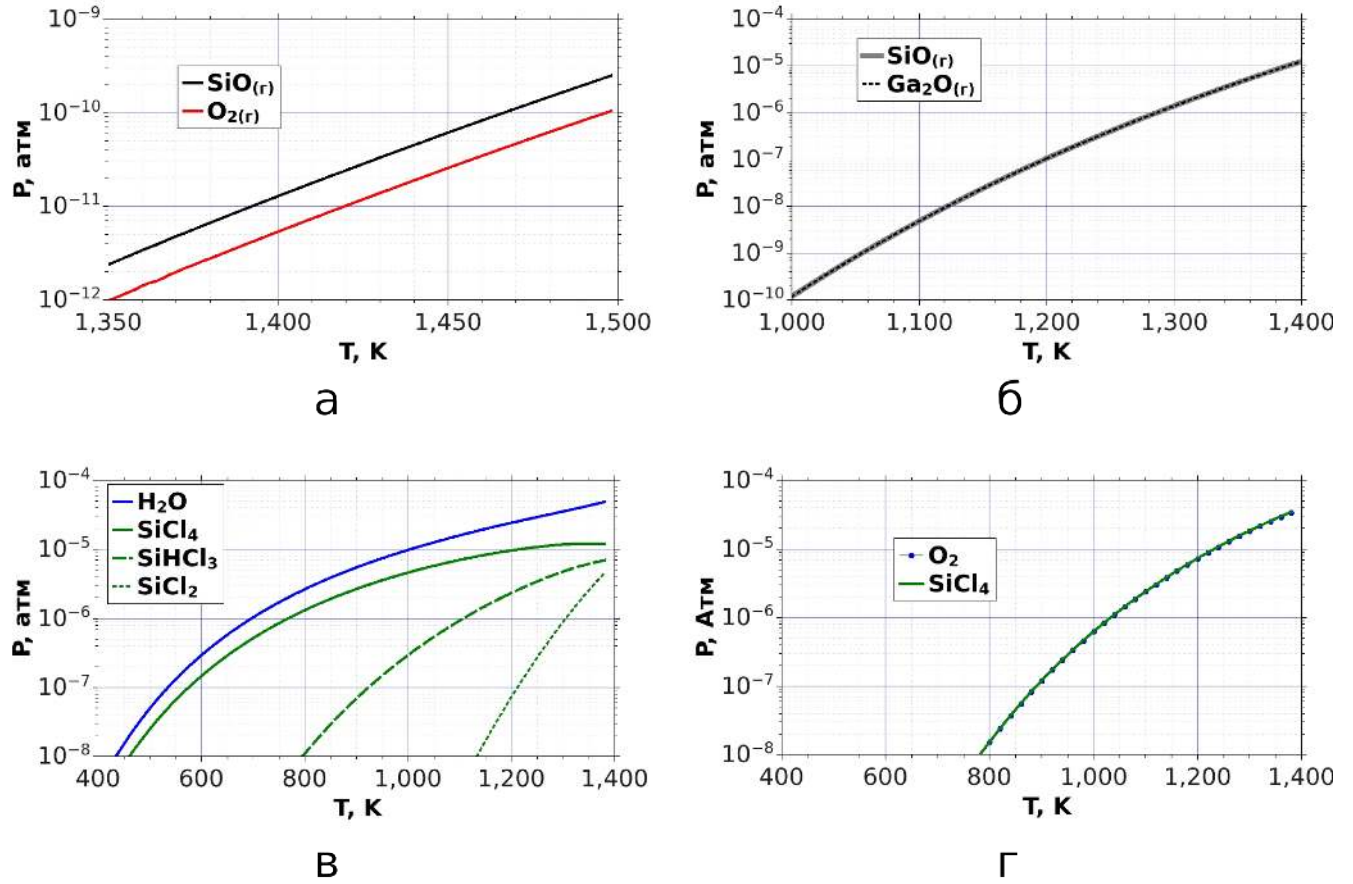


Рис. 15: Парциальные давления газообразных продуктов разложения кварца при атмосферном давлении в различных средах: а) в среде инертного газа; б) в среде инертного газа в присутствии галлия; в) в смеси, состоящей из 10% HCl и 90% H_2 ; г) в смеси, состоящей из 10% Cl_2 и 90% инертного газа.

выше будет итоговый уровень загрязнения галлия [146]. Существенно уменьшить загрязнение кремнием можно используя лодочку из AlN [147] или Al_2O_3 [143]. Нежелательно также использовать кварц в элементах, контактирующих с GaCl [148, 149].

Взаимодействие с хлором, хлороводородом и хлоридом алюминия. Расчет, результаты которого приведены на рис. 15, показывает, что кварц устойчив к действию хлороводорода и хлора при низких температурах. При температуре выше 1000 К возможно образование хлоридов кремния, кислорода и воды в концентрациях до 10^{-4} атм.

Реакция кварца с AlCl_3 при температурах выше 300°C наблюдалась в работе [79].

1.4.1.2 Сапфир (Al_2O_3)

Монокристаллический сапфир используется в качестве подложки для эпитаксии GaN . Также Al_2O_3 в виде керамики или сапфира может использоваться для изготовления деталей

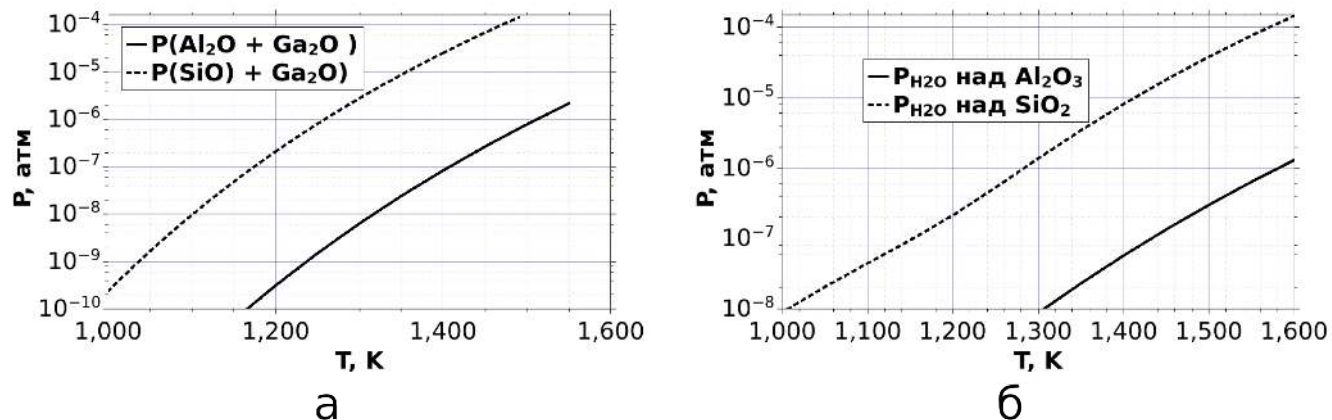


Рис. 16: Равновесные давления газообразных оксидов, образующихся при реакции SiO₂ и Al₂O₃ с галлием (а) и водородом (б).

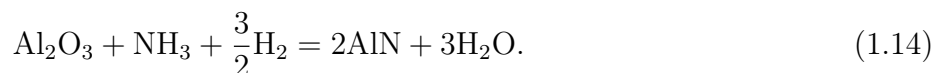
реактора. Расчетные равновесные давления продуктов разложения Al₂O₃ в различных газах приведены на рис. 17.

Взаимодействие с галлием. По отношению к металлическому галлию оксид алюминия устойчивее кварца (рис. 16), что позволяет рекомендовать его как материал для галлиевой лодочки.

Взаимодействие с водородом. В чистом водороде давление продуктов распада Al₂O₃ не превышает 10⁻⁷ атм. при температурах до 1500 К (рис. 16). При температурах выше 1500 К наблюдается образование ямок травления [150, 151].

Взаимодействие с хлором и хлороводородом. В присутствии углерода Al₂O₃ интенсивно хлорируется уже при 500°C [152]. В атмосфере Cl₂ и HCl равновесные давления продуктов реакции при 1200 К достигают 10⁻⁴ атм (рис. 17). В работе [153] наблюдалось травление γ - Al₂O₃ в атмосфере Cl₂ при 1200 К.

Взаимодействие с аммиаком. С аммиаком Al₂O₃ реагирует образуя нитрид алюминия:



Как видно на рис. 17б, равновесное давление паров воды невелико, из-за чего в замкнутой системе образование нитрида алюминия прекращается при насыщении атмосферы парами воды. В проточной системе рост AlN также прекращается по достижении пленкой AlN толщины в несколько сотен нанометров [154].

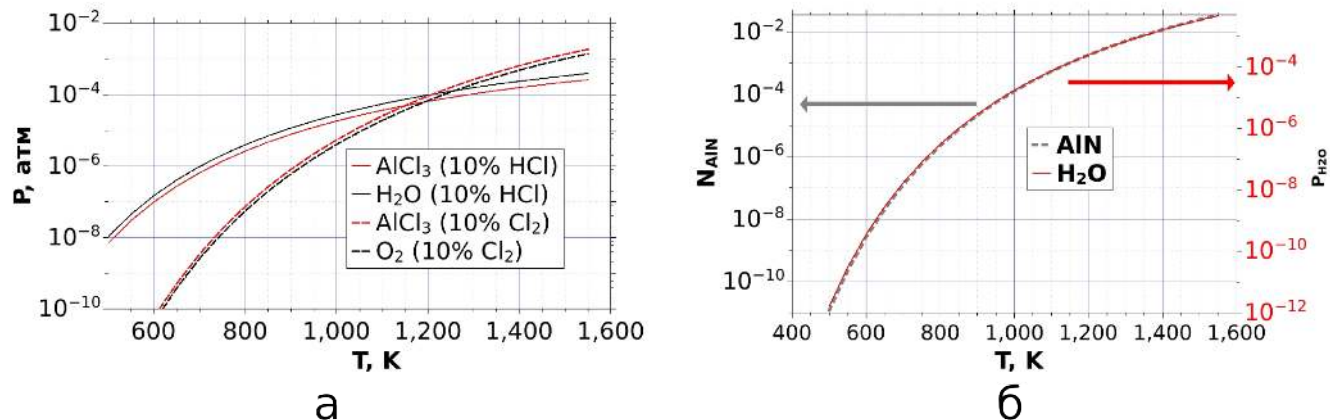


Рис. 17: Взаимодействие сапфира с хлором и аммиаком. а) Равновесные парциальные давления продуктов разложения сапфира в атмосфере, содержащей 10% хлористого водорода (штриховой пунктир), 10% Cl_2 (точечный пунктир). б) Продукты взаимодействия Al_2O_3 со смесью 10% NH_3 + 90% H_2 . Сплошная линия соответствует равновесному давлению паров воды, пунктирной линией изображено количество молей нитрида алюминия на 1 моль аммиака в исходной смеси.

1.4.2 Кремний

Кремний не используется в качестве конструкционного материала из-за низкой температуры плавления (1400°C) и слабой химической стойкости, однако подложки из кремния привлекают своей низкой ценой и доступностью подложек большого диаметра.

Взаимодействие с водородом. Основным продуктом взаимодействия кремния с водородом является силан SiH_4 , равновесное давление которого не превышает 10^{-6} атм при температурах ниже 1500 К.

Взаимодействие с хлором и хлороводородом. С хлором кремний взаимодействует, образуя SiCl_4 и SiCl_2 . В смеси $\text{HCl}:\text{H}_2$ помимо хлоридов также образуются гидрохлорид SiHCl_3 . Данные о кинетике хлорирования кремния в HCl и Cl_2 можно найти в работах [155, 156].

Взаимодействие с аммиаком. С аммиаком кремний реагирует, образуя нитрид Si_3N_4 . Кинетика азотирования кремния в аммиаке исследована в работах [157, 158, 159, 160]. Показано, что при температурах от 900°C до 1300°C за время менее 10 секунд на поверхности кремния образуется плотный слой Si_3N_4 толщиной от 2 до 5 нм, после чего процесс насыщается. Толщина слоя нитрида слабо зависит от температуры и давления аммиака, и остается в указанных пределах при температурах от 900°C до 1300°C , и давлениях аммиака от 10^{-3} атм до 5 атм.

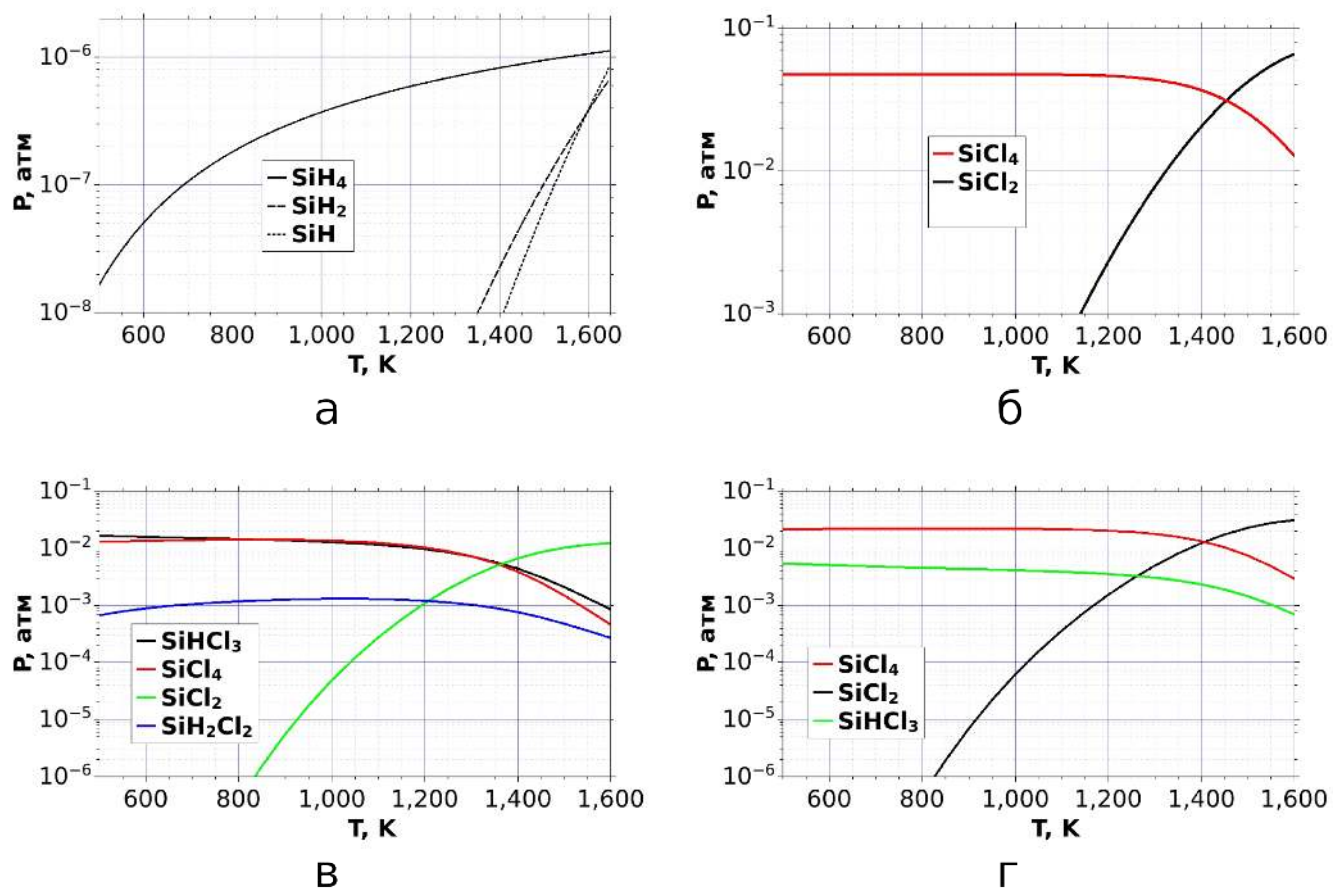


Рис. 18: Равновесные давления газообразных продуктов разложения кремния: а) в атмосфере водорода; б) в смеси, состоящей из 10% Cl_2 и 90% инертного газа; в) в смеси, состоящей из 10% HCl , 10% H_2 и 80% инертного газа; г) в смеси, состоящей из 10% HCl и 90% инертного газа.

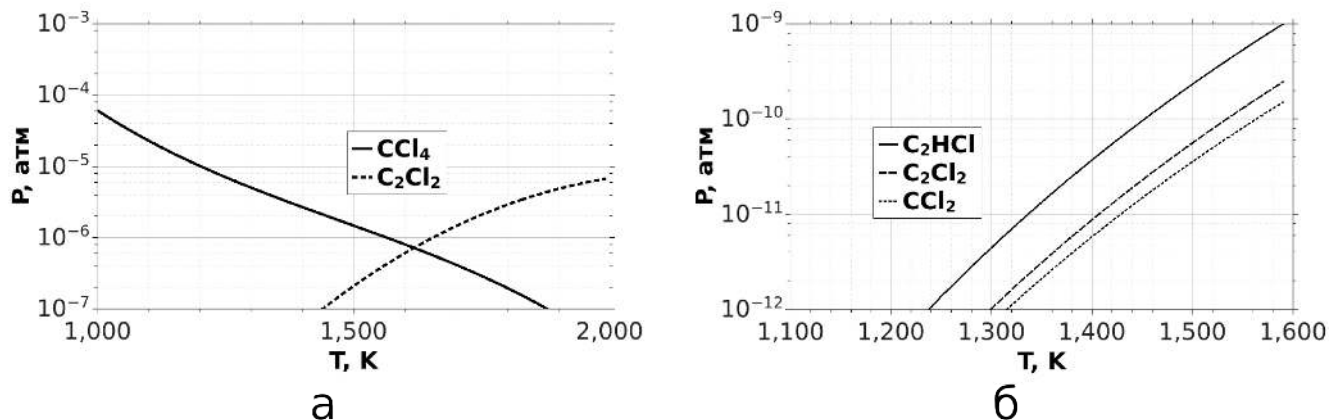


Рис. 19: Равновесные давления газообразных продуктов разложения графита в атмосфере хлора (а) и хлороводорода (б).

1.4.3 Графит

В вакууме углерод устойчив. С водородом реакция возможна, но при температурах ниже 1500 К скорость реакции пренебрежимо мала [161, 162, 163]. В атмосфере HCl графит также устойчив (см. рис. 19). С аммиаком углерод реагирует, образуя летучий циановодород HCN [164]. Графит, покрытый карбидом кремния, используется некоторыми группами для изготовления элементов ХГФЭ реактора [165, 15].

1.4.4 Карбид кремния (SiC)

Карбид кремния известен большим многообразием образуемых им кристаллических структур (политипов). Монокристаллический карбид кремния используется в качестве подложки при эпитаксии GaN. Поликристаллический карбид кремния, полученный осаждением из газовой фазы, используется как химически стойкое покрытие в агрессивных средах. Керамика из карбида кремния – высокотемпературный конструкционный материал.

В водороде карбид кремния медленно разлагается, при температурах выше температуры плавления кремния наблюдается образование капель кремния [166].

В атмосфере хлора карбид кремния разлагается с образованием летучих галогенидов кремния и конденсированного углерода [167, 168, 169, 170]. Скорость травления политипа SiC 6H – 3 мкм/час при 1400°C [171]. Реагирует SiC и с хлористым водородом, при 1200°C скорость травления поликристаллической пленки SiC – 0.3 мкм/ч [172]. На поверхности подложки 6H-SiC после травления в атмосфере HCl при температуре 1350°C в течение 20 минут, наблюдались ямки травления диаметром порядка 10 мкм [173].

В аммиаке карбид кремния азотируется подобно кремнию, образуя тонкую пленку Si₃N₄ [174].

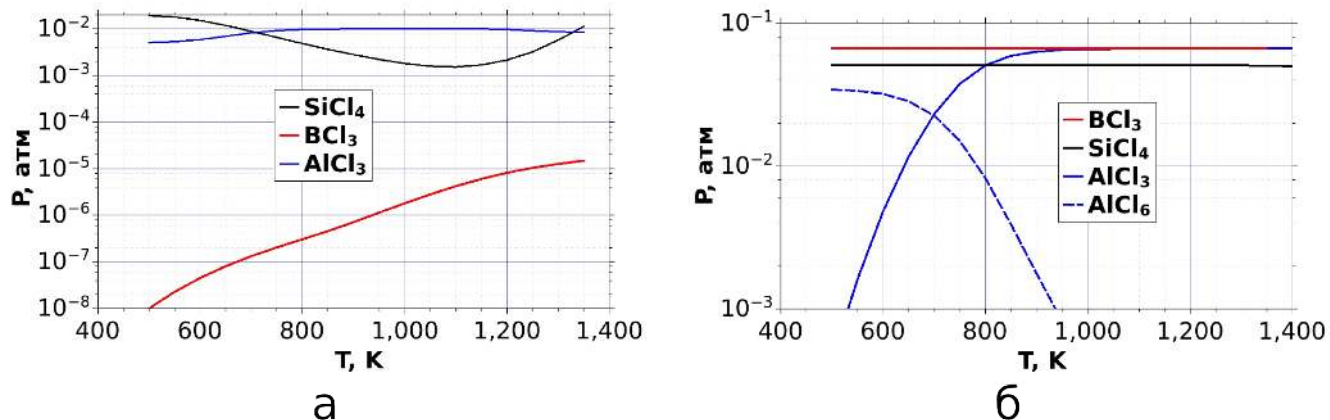


Рис. 20: Равновесные парциальные давления продуктов хлорирования Si_3N_4 , BN и AlN при полном давлении в системе 1 атм. а) Хлорирование смесью HCl:инертный газ 1:9. б) Хлорирование смесью Cl_2 :инертный газ 1:9.

1.4.5 Нитриды

Среди керамик на основе нитридов наиболее распространены керамики AlN, Si_3N_4 и BN. Расчет равновесных давлений летучих хлоридов над перечисленными материалами показывает (рис. 20), что в хлоре неустойчивы все нитриды, а в хлороводороде устойчив только нитрид бора. Желательно использовать нитрид бора, осажденный из газовой фазы, так как прессованный материал “пылит” [149]. Нитрид алюминия неустойчив, однако как показано в [131], скорость травления не превышает 500 нм/час при температурах ниже 1100°C .

1.4.6 Металлы

Металлы, как конструкционный материал реактора, привлекают следующими свойствами :

- технологичны в обработке, что позволяет создавать элементы сложной формы.
- не склонны к хрупкому разрушению (раскалыванию), в отличие от керамик.
- электропроводны, что может быть использовано в системах с индукционным нагревом.

Процесс ХГФЭ предъявляет к материалу, находящемуся в ростовой камере следующие требования :

- должен оставаться механически прочным при температурах до 1200°C
- с газами (HCl, Cl, NH_3 , N_2) должен не реагировать, или образовывать нелетучее соединение, пленка которого предохранит металл от дальнейшего разрушения.
- не должен окисляться на воздухе.

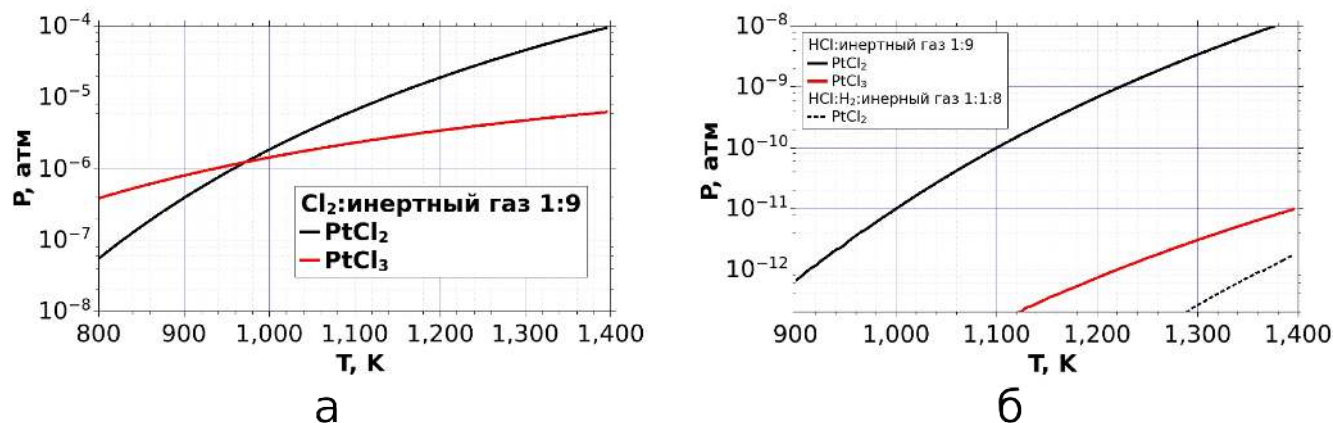


Рис. 21: Равновесные давления продуктов хлорирования платины. а) Хлорирование в атмосфере, состоящей из 10% Cl_2 и 90% инертного газа. б) Хлорирование в атмосфере, состоящей из 10% HCl и 90% инертного газа, и в атмосфере, состоящей из 10% HCl , 10% H_2 и 80% инертного газа. Добавление водорода приводит к уменьшению равновесных давлений хлоридов на 3 порядка.

В приложении Е приведены данные о термостойкости и летучести соединений переходных металлов IV-VI периода. Температуру плавления выше 1800°C имеют Sc, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Ru, Hf, Ta, W, Re, Rh, Pd, Ir, Pt. Скандий, цирконий и гафний на воздухе образуют оксидную пленку, в порошкообразном виде пиррофорны [175]. Ванадий, ниобий и тантал менее активны, но также образуют на воздухе оксидную пленку. Хром, молибден и вольфрам на воздухе при комнатной температуре устойчивы. Также устойчив к воздействию атмосферы рутений. Наименее химически активны Rh, Pd, Ir, Pt, однако высокая стоимость ограничивает их применение небольшими элементами: термопары, “лапки” подложкодержателя, лайнеры из тонких листов и т.п.

1.4.6.1 Платиновые металлы.

Рутений, осмий, иридий и платина не образуют стабильных нитридов [176, 177, 178]. В хлоре платиновые металлы стойки, наиболее устойчив иридий [179]. Таким образом платиновые металлы инертны по отношению к атмосфере ХГФЭ.

Платина При низких температурах платина реагирует с Cl_2 образуя хлориды PtCl_2 , PtCl_3 , Pt_2Cl_6 . Платина в атмосфере Cl_2 образует летучие PtCl_2 и PtCl_3 , равновесное давление которых достигает 10^{-4} атм при 1400 К. С AlCl_3 хлориды платины образуют устойчивые комплексы, благодаря чему их летучесть значительно повышается [68]. Как показано на рис. 21, в атмосфере HCl при 1400 К равновесное давление PtCl_2 не превышает 10^{-8} атм, а в присутствии водорода понижается до 10^{-11} атм. В [180] указано, что скорость травления платины в хлороводороде не превышает 40 нм/час.

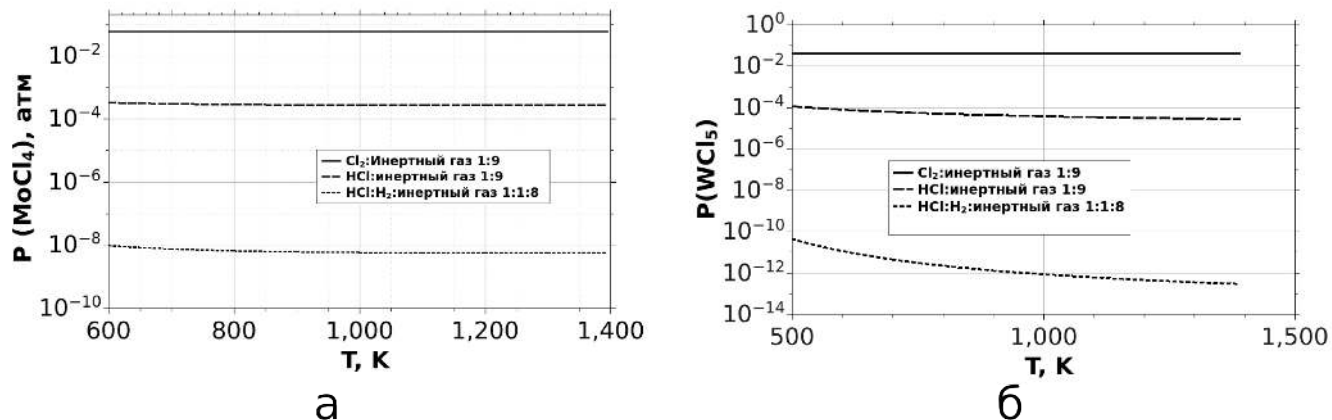


Рис. 22: Хлорирование молибдена и вольфрама в Cl₂, HCl и в смеси HCl+H₂ при общем давлении 1 атм. а) Равновесное парциальное давления хлорида молибдена MoCl₄. б) Равновесное парциальное давление хлорида вольфрама WCl₅.

1.4.6.2 Молибден и вольфрам

Молибден реагирует с Cl₂, образуя MoCl₄. В чистом хлороводороде без присутствия водорода возможно травление, в смеси HCl и H₂ молибден устойчив (рис. 22а). Вольфрам с хлором образует хлорид WCl₅. Так же как и молибден, в смеси HCl и H₂ вольфрам устойчив (рис. 22б).

Молибден с кислородом активно реагирует начиная с 790°C, вольфрам – с 500°C [181]. Оксиды молибдена и вольфрама а также оксихлориды молибдена [182, 183, 184] и вольфрама, летучи, что приводит к быстрому разрушению в присутствии кислорода.

1.4.7 Разложение аммиака на материалах

При типичной температуре процесса ХГФЭ аммиак термодинамически нестабилен, однако разложение его наблюдается только на поверхности катализатора. Скорость гетерогенного разложения на разных материалах чрезвычайно различается. Материалы с высокой каталитической активностью нежелательно использовать в ростовой камере и каналах подачи аммиака. Напротив, в каналах подачи GaCl и системе выпуска присутствие аммиака нежелательно и использование катализатора позволит уменьшить его концентрацию. В данном разделе приведены имеющиеся в литературе сведения о кинетике разложения аммиака на нитриде галлия и конструкционных материалах: кварце, вольфраме, молибдене, платине и иридии.

Вольфрам и молибден. Вольфрам и молибден являются катализаторами разложения аммиака [185, 186, 187], молибден более эффективен, чем вольфрам [185]. Водород незначительно ингибирует процесс [185, 96, 186].

Платина и иридий. Иридий является эффективным катализатором разложения аммиака [188]. На платине скорость реакции разложения на 4 порядка меньше, чем на иридии [189]. Распад аммиака на платине ингибируется водородом [135, 96, 190, 191, 192] и водой [193].

Кварцевое стекло. На чистом кварцевом стекле разложение аммиака незначительно [96, 194, 97, 137], но при расстекловании скорость разложения возрастает [194].

Нитрид галлия. В проточном реакторе при атмосферном давлении разложение аммиака на GaN незначительно превосходит разложение на чистом сапфире, но многократно ускоряется, если на поверхности GaN присутствует металлический галлий [97].

1.4.8 Выводы

Наиболее агрессивными компонентами в среде ХГФЭ реактора являются хлор, хлороводород и металлический галлий. В качестве критерия стойкости материала примем следующее требование: равновесное парциальное давление летучих продуктов реакции материала со средой ХГФЭ реактора должно быть ниже 10^{-6} атм.

Материалы, стойкие к хлору. В атмосфере хлора при температурах до 1000 К стойки кварц, сапфир, платина и иридий.

Материалы, стойкие к хлороводороду. Хлороводород менее агрессивен чем молекулярный хлор. Допустимо использование материалов стойких к Cl_2 , а также нитрида бора. Молибден и вольфрам стойки к хлороводороду в присутствии незначительных количеств водорода.

Материалы, стойкие к галлию. Кварц нежелательно использовать в элементах реактора, контактирующих с жидким галлием или хлоридами галлия. Альтернативой кварцу могут послужить сапфир и нитрид бора.

1.5 Термодинамический анализ процесса осаждения

При осаждении кристаллов из газовой фазы при давлениях, близких к атмосферному, типична ситуация, когда вблизи поверхности растущего кристалла состав газовой смеси близок к равновесному, а в газовой среде вблизи поверхности формируется обедненный слой. В этом случае для расчета скорости роста необходимы только данные о термодинамических свойствах веществ, участвующих в реакции, и данные о скорости их диффузии через обедненный слой. Этот метод, называемый также квази-термодинамическим, является полезным инструментом для анализа процессов в ХГФЭ реакторе [39, 195, 196, 197, 198]. Ниже рассмотрены

условия его применимости и рассчитана зависимость скорости осаждения GaN от температуры и состава газовой среды в ХГФЭ реакторе.

1.5.1 Приближение обедненного слоя и условие его применимости.

Во время роста кристалла GaN в системе одновременно происходит несколько процессов. Несущий газ, содержащий исходные компоненты, продувается над подложкой. Молекулы прекурсоров: GaCl и NH₃, диффундируют к поверхности кристалла, адсорбируются на ней, принимают участие в поверхностных реакциях. Образовавшиеся в ходе реакций частицы Ga и N встраиваются в кристаллическую решетку, а побочные продукты (HCl, H₂) десорбируются с поверхности и уносятся несущим газом. Скорость роста кристалла определяется скоростью самого медленного из этих процессов.

В качестве примера рассмотрим процесс конденсации из однокомпонентного пара. Диффузионный поток из объёма несущего газа к поверхности пропорционален коэффициенту диффузии D , разнице парциальных давлений в объёме и у поверхности $p^{inp} - p^{surf}$, и обратно пропорционален толщине обедненного слоя δ :

$$J_D = \frac{D (P_{inp} - p_{surf})}{\delta} \equiv K_D (p_{inp} - p_{surf}) \quad (1.15)$$

Поток конденсации вещества пропорционален частоте соударений молекул с поверхностью $1/\sqrt{2\pi mkT}$ и отклонению от равновесия $p_{surf} - p_{eq}$:

$$J_c = \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi mkT}} (p_{surf} - p_{eq}) \equiv K_C (p_{surf} - p_{eq}) \quad (1.16)$$

где α – вероятность встраивания частицы после столкновения с поверхностью. При физической адсорбции α близка к единице и не зависит от температуры. Если же процесс конденсации включает в себя химическую адсорбцию и химические реакции (что имеет место при выращивании GaN из газовой фазы), то $\alpha \ll 1$, причем с увеличением температуры значение α растет экспоненциально.

Параметры K_D и K_C , введённые в 1.15 и 1.16, связывают величину движущей силы (разницы давлений) с вызванным ей потоком вещества. В стационарном состоянии $K_D = K_C$ и давление у поверхности

$$p_{surf} = \frac{K_D p_{in} - K_C p_{eq}}{K_D + K_C} \quad (1.17)$$

При медленной поверхностной реакции (то есть при $\frac{K_D}{K_C} \ll 1$) газ у поверхности не обедняется, $p_{surf} \rightarrow p_{inp}$. Чем быстрее поверхностные процессы, тем ближе парциальное давление газа над поверхностью к равновесному значению. При быстрой поверхностной реакции:

$$\frac{K_D}{K_C} \gg 1 \quad (1.18)$$

газ у поверхности находится в состоянии близком к термодинамическому равновесию и $p_{surf} \rightarrow p_{eq}$, и в этом случае скорость роста может быть вычислена из (1.15).

Условие применимости приближения обедненного слоя. Перед применением приближения обедненного слоя следует убедиться, что в рассматриваемом диапазоне температур выполняется условие 1.18. Определить это можно, если известна экспериментальная зависимость скорости роста от температуры.

Типичная зависимость скорости роста от температуры в процессе газофазной эпитаксии приведена на рис. 23а. При повышении температуры скорость роста сначала экспоненциально увеличивается, наклон кривой на этом участке соответствует величине кинетического барьера. При дальнейшем увеличении температуры происходит насыщение скорости роста, при этом процессом, ограничивающим скорость роста становится диффузионный перенос через обедненный слой. Далее следует падение скорости роста, вызванное уменьшением пересыщения.

При низких температурах скорость осаждения обычно лимитируется каким-либо из поверхностных процессов. С повышением температуры скорость поверхностных процессов возрастает и самым медленным звеном в цепи процессов осаждения становятся процессы переноса. В этом случае зависимость скорости осаждения в ХГФЭ реакторе может быть получена с помощью модели обедненного слоя [199, 200, 201].

Зависимость скорости осаждения GaN от температуры Зависимость скорости роста GaN от температуры исследована в работах [204, 205, 202, 203, 206, 207, 129, 208]. Сводные данные приведены на рис. 23б. Видно, что при типичных температурах ХГФЭ процесса скорость осаждения от температуры не зависит или уменьшается с ростом температуры [209], что типично для процесса, ограниченного диффузией. Следовательно, применение приближения обедненного слоя при температуре выше 1000° С оправдано.

1.5.2 Расчет скорости роста в приближении обедненного слоя

1.5.2.1 Определения

Пересыщение в зоне смешения газов. Определим пересыщение как отношение парциальных давлений газов, подаваемых в ростовую камеру, к равновесному давлению:

$$\xi = \frac{P_{GaCl}P_{NH_3}}{P_{HCl}P_{H_2}}/K(T). \quad (1.19)$$

При расчете парциальных давлений предполагается, что происходит полное перемешивание газов. В реальной системе перемешивание газов не идеально, поэтому в различных точках пересыщение может отклоняться как в большую, так и в меньшую сторону. Тем не

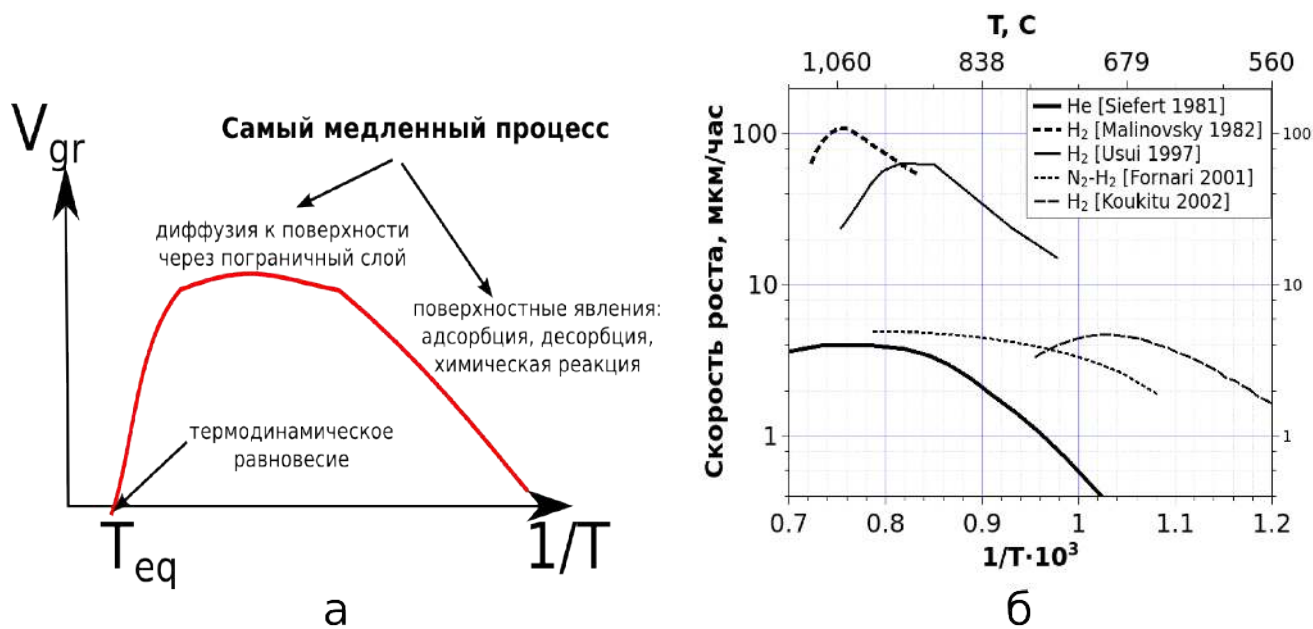
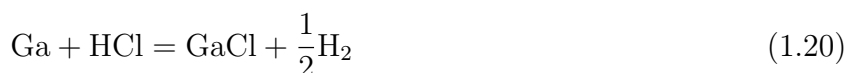


Рис. 23: Зависимость скорости осаждения нитрида галлия в процессе ХГФЭ от температуры. а) Типичная зависимость скорости осаждения от температуры при газофазной эпитаксии. При низких температурах наблюдается экспоненциальное увеличение скорости роста с температурой, б) Зависимость скорости роста грани (0001) GaN от температуры: сводные данные работ [202, 203, 129].

менее, если изменение потоков газов–реагентов не меняет структуру течения газа в реакторе, парциальные давления в произвольной точке будут пропорциональны входному потоку соответствующего газа и относительное изменение пересыщения при изменении входных потоков будет таким же, как и в случае идеального перемешивания.

При расчете хлорирования в лодочке предполагается, что температура лодочки превышает 800 К и основным продуктом реакции хлорирования является GaCl:



Полнота реакции хлорирования обычно не достигает равновесных значений и колеблется, в зависимости от конструкции и степени заполнения лодочки, в диапазоне от 40% до 90%. Вследствие этого, помимо GaCl и H₂, на выходе лодочки присутствует не прореагировавший HCl.

Обедненный слой. При рассмотрении работы реакторов газофазной эпитаксии, работающих при давлениях близких к атмосферному, когда ограничивающим скорость осаждения процессом является перенос в газовой фазе, весьма полезным является приближение обедненного слоя. В этой модели предполагается, что у поверхности растущего кристалла система находится в состоянии близком к равновесному и парциальные давления компонентов в газе

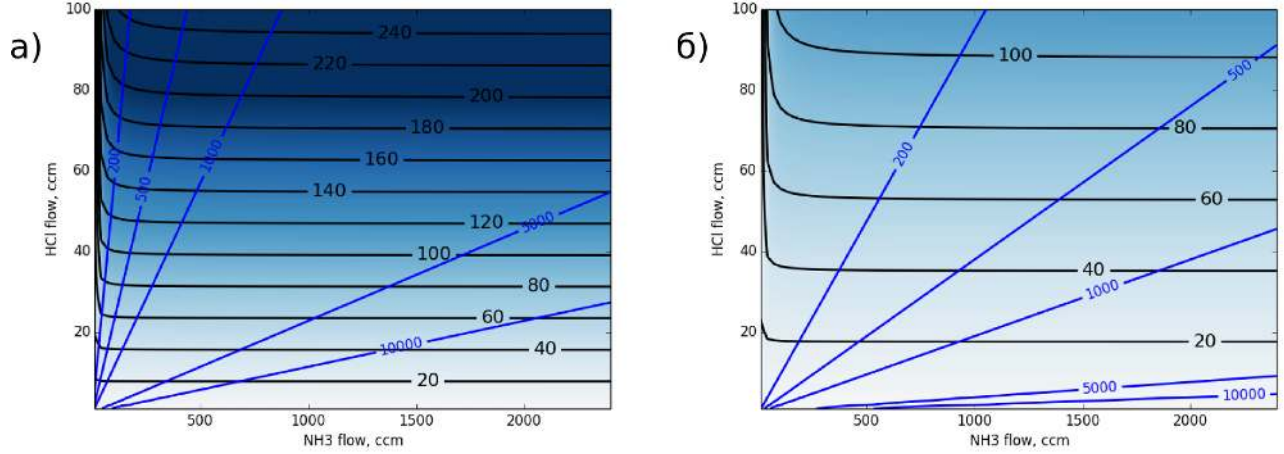


Рис. 24: Зависимость скорости роста (черные изолинии) и пересыщения (синие изолинии) от потоков хлороводорода и аммиака при эффективности хлорирования 90% (а) и 40% (б). Температура 1000°C, дополнительный поток H_2 отсутствует.

над поверхностью P_{surf}^i могут быть определены из расчета химического равновесия реакции (A.18). Тогда, зная толщину обедненного слоя δ и коэффициенты диффузии всех рассматриваемых компонентов D_i , можно определить градиенты концентрации:

$$\frac{\partial n^i}{\partial x} = \frac{P_{inp}^i - P_{surf}^i}{\delta} \quad (1.21)$$

и потоки компонентов к поверхности:

$$J^i = D_i \frac{\partial n_i}{\partial x}, \quad (1.22)$$

а следовательно и скорость роста в зависимости от температуры и химического состава исходной смеси.

1.5.2.2 Влияние эффективности хлорирования

Рассмотрим зависимость скорости роста и пересыщения от величины потоков HCl и NH₃ при использовании в качестве несущего газа чистого азота. Результаты расчетов для значений эффективности хлорирования 90% и 40% приведены на рис. 24. В условиях избытка аммиака скорость роста определяется потоком HCl, и от потока NH₃ зависит незначительно. Пересыщение прямо пропорционально потоку NH₃, и обратно пропорционально потоку HCl.

Неожиданное на первый взгляд падение пересыщения с ростом потока HCl при постоянной эффективности лодочки объясняется следующим образом. С увеличением потока HCl в лодочку линейно растет концентрация водорода и GaCl, образующихся в реакции (1.20), а также концентрация не прореагировавшего HCl, что, как видно из выражения (1.19), приво-

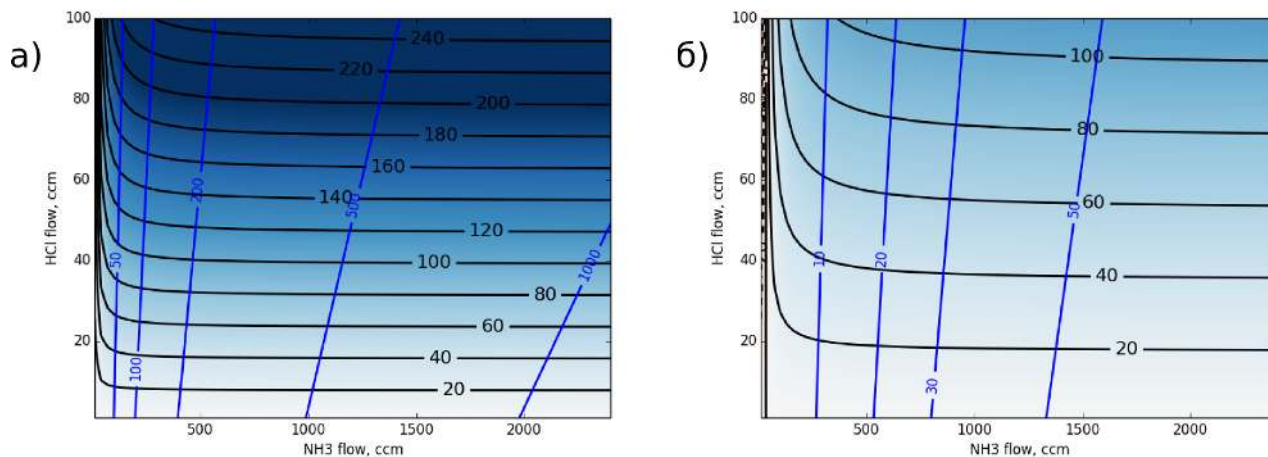


Рис. 25: Зависимость скорости роста (черные изолинии) и пересыщения (синие изолинии) от потоков хлороводорода и аммиака при эффективности хлорирования 90% (а) и 40% (б). Температура 1000°C, дополнительный поток H_2 0.1 слм.

дит к уменьшению пересыщения.

1.5.2.3 Влияние водорода

Водород, будучи продуктом реакции (1.5), может влиять на равновесие реакции, а следовательно и на скорость осаждения. Результаты расчета системы с добавлением водорода в количестве 1% и 10% от общего потока приведены на рис. 25 и 26. Видно, что добавление водорода существенно понижает пересыщение. При этом заметное понижение скорости роста наблюдается только при достижении пересыщений меньших 10.

Присутствие в системе водорода даже в незначительных количествах, способно значительно уменьшить пересыщение, при этом не влияя заметно на скорость роста GaN.

В процессе ХГФЭ происходит образование водорода в ходе следующих реакций:

- реакция хлорирования в лодочке по реакции (1.20);
- реакция синтеза GaN (1.5);
- разложение аммиака на арматуре реактора и растущем кристалле.

Скорости этих процессов могут изменяться в процессе роста из-за падения эффективности хлорирования по мере понижения уровня галлия в лодочке и других причин. Такое неконтролируемое изменение концентрации водорода приведет к неконтролируемому изменению пересыщения. Добавление водорода в несущий газ позволит уменьшить относительное изменение пересыщения в ходе ростового процесса.

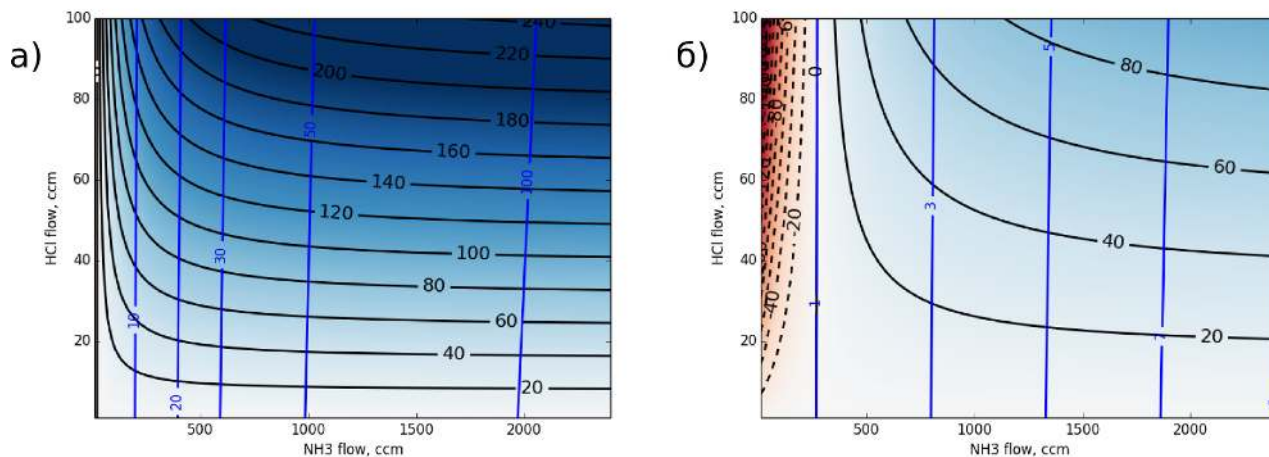


Рис. 26: Зависимость скорости роста (черные изолинии) и пересыщения (синие изолинии) от потоков хлороводорода и аммиака при эффективности хлорирования 90% (а) и 40% (б). Температура 1000°C, дополнительный поток H_2 1.0 слм.

1.5.2.4 Влияние температуры

Результаты расчета для температуры 1100°C и 1200°C приведена на рис. 27 и 28. При повышении температуры пересыщение понижается пропорционально $K(T)$. Существенное понижение скорости роста наблюдается в случае, если пересыщение становится ниже 10, что наблюдается при невысокой эффективности хлорирования в лодочке и дополнительной подаче водорода.

1.5.2.5 Травление GaN

Зависимость скорости травления GaN от потоков HCl и NH_3 , рассчитанная в предположении, что травление идет по реакции (1.5), приведена на рис. 29. Скорость травления линейно растет с увеличением потока HCl. Добавление аммиака в количестве, равном количеству HCl, незначительно уменьшает скорость травления, что позволяет использовать для травления смесь $HCl:NH_3$, при этом неизрасходованный HCl в выпускной части реактора будет связан в виде хлорида аммония.

1.5.2.6 Выращивание тонких слоев

Обычно метод ХГФЭ применяется для выращивания толстых слоев, и система оптимизируется для достижения высоких скоростей роста. Возможно использование ХГФЭ для выращивания тонких слоев приборных структур, для чего требуются низкие скорости роста. На рис. 30 приведена рассчитанная зависимость скорости роста от потока HCl при постоянном соотношении потоку аммиака к потоку хлороводорода (а) и при постоянном потоке аммиака (б). При поддержании постоянным соотношения потока аммиака к потоку хлороводорода за-

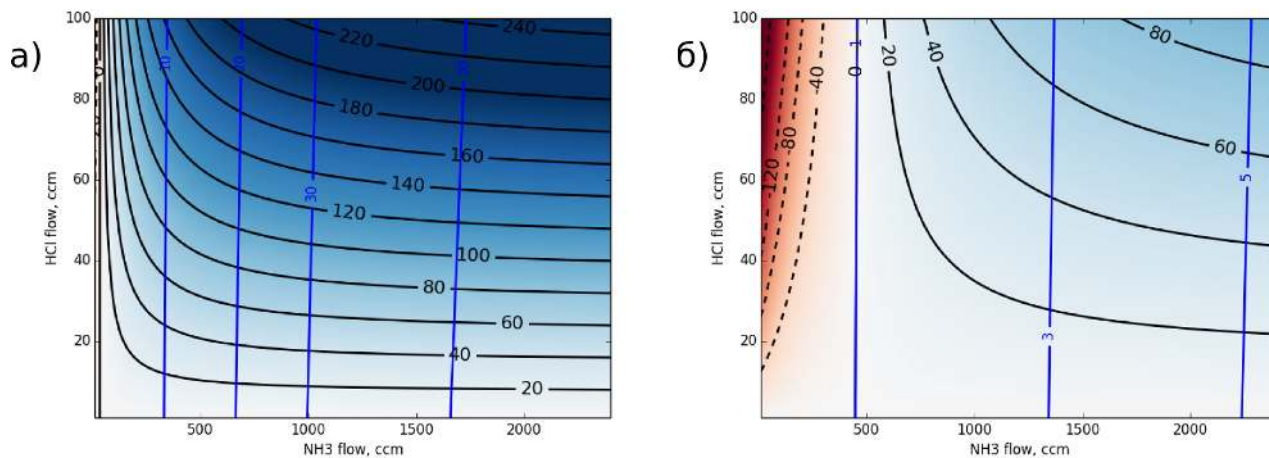


Рис. 27: Зависимость скорости роста (черные изолинии) и пересыщения (синие изолинии) от потоков хлороводорода и аммиака при эффективности хлорирования 90% (а) и 40% (б). Температура 1100°C, дополнительный поток H_2 1 слм.

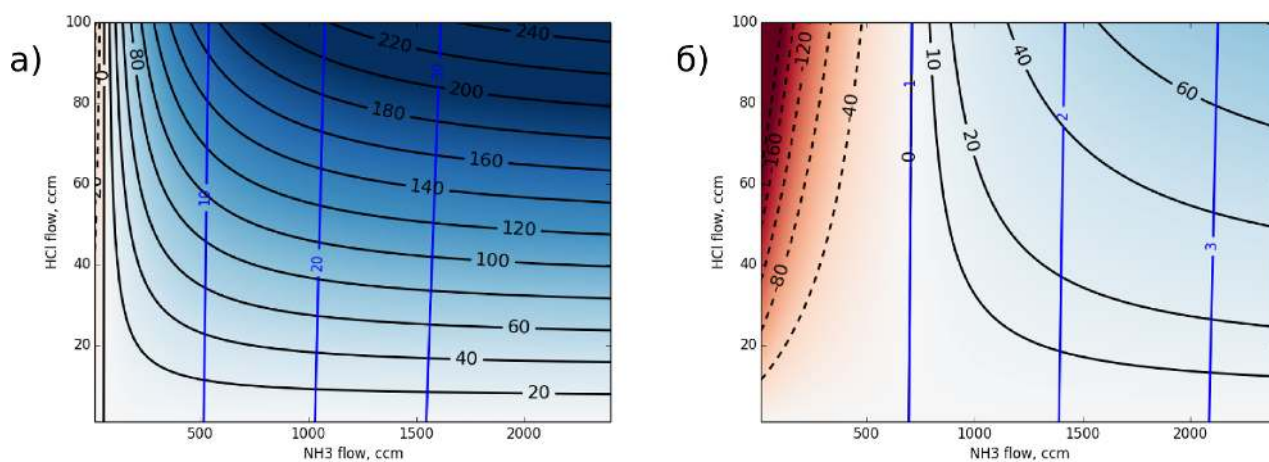


Рис. 28: Зависимость скорости роста (черные изолинии) и пересыщения (синие изолинии) от потоков хлороводорода и аммиака при эффективности хлорирования 90% (а) и 40% (б). Температура 1200°C, дополнительный поток H_2 1.0 слм.

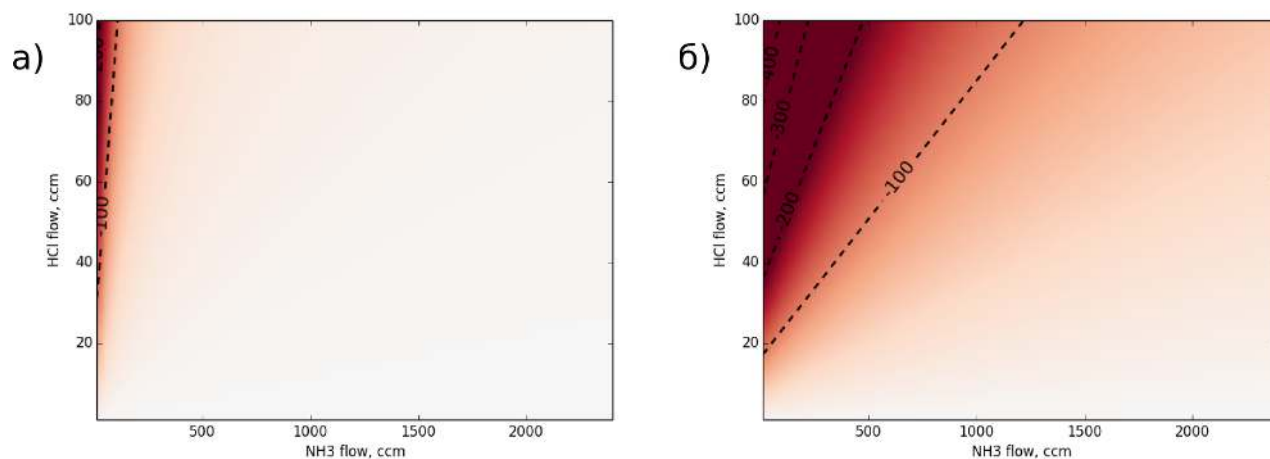


Рис. 29: Зависимость скорости травления (черные изолинии) от потоков хлороводорода и аммиака, при температуре 1000°C , и дополнительном потоке водорода 0.1 слм (а) и 1.0 слм (б). Полный поток 10.0 слм.

зависимость скорости роста от потока HCl перестает быть линейной в области малых скоростей роста. Линейная зависимость скорости роста от потока HCl обеспечивается при поддержании постоянным потока аммиака.

1.5.2.7 Выводы

В предположении, что скорость осаждения GaN лимитируется диффузионным переносом прекурсоров и продуктов реакции через обедненный слой, можно сказать, что:

- При высоких пересыщениях скорость роста практически не зависит от потока аммиака и температуры.
- Скорость роста коррелирует с пересыщением при низких пересыщениях (порядка единицы).
- Уменьшить пересыщение можно добавляя в газовую смесь какой-либо из продуктов реакции осаждения GaN – HCl или H_2 .
- При добавлении водорода в количестве 1% от потока несущего газа пересыщение уменьшается в 10 раз, а при добавлении 10% – в 100 раз при неизменной скорости роста.

1.6 Моделирование течения газа в ХГФЭ реакторе

1.6.1 Конструкция реактора

Для выращивания слоев нитрида галлия использовался реактор, схематическое изображение которого приведено на рисунке 31. Корпус реактора 1 представляет собой вертикально

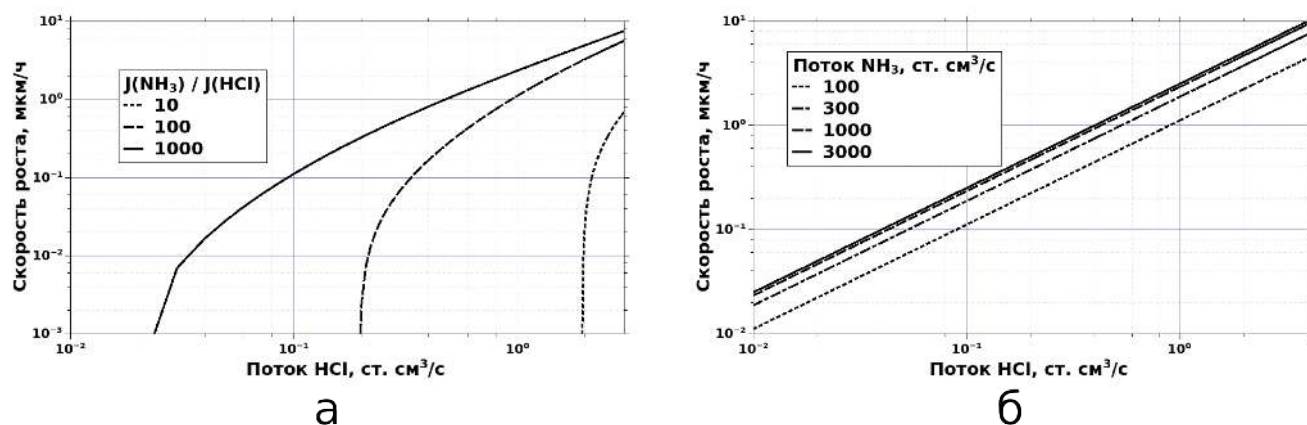


Рис. 30: Зависимость скорости роста от потока хлороводорода при температуре 1000°C, потоке H₂ 1 слм, полном потоке 10 слм и эффективности хлорирования 90%. а) Постоянное соотношение потоков NH₃ и HCl. б) Постоянный поток NH₃.

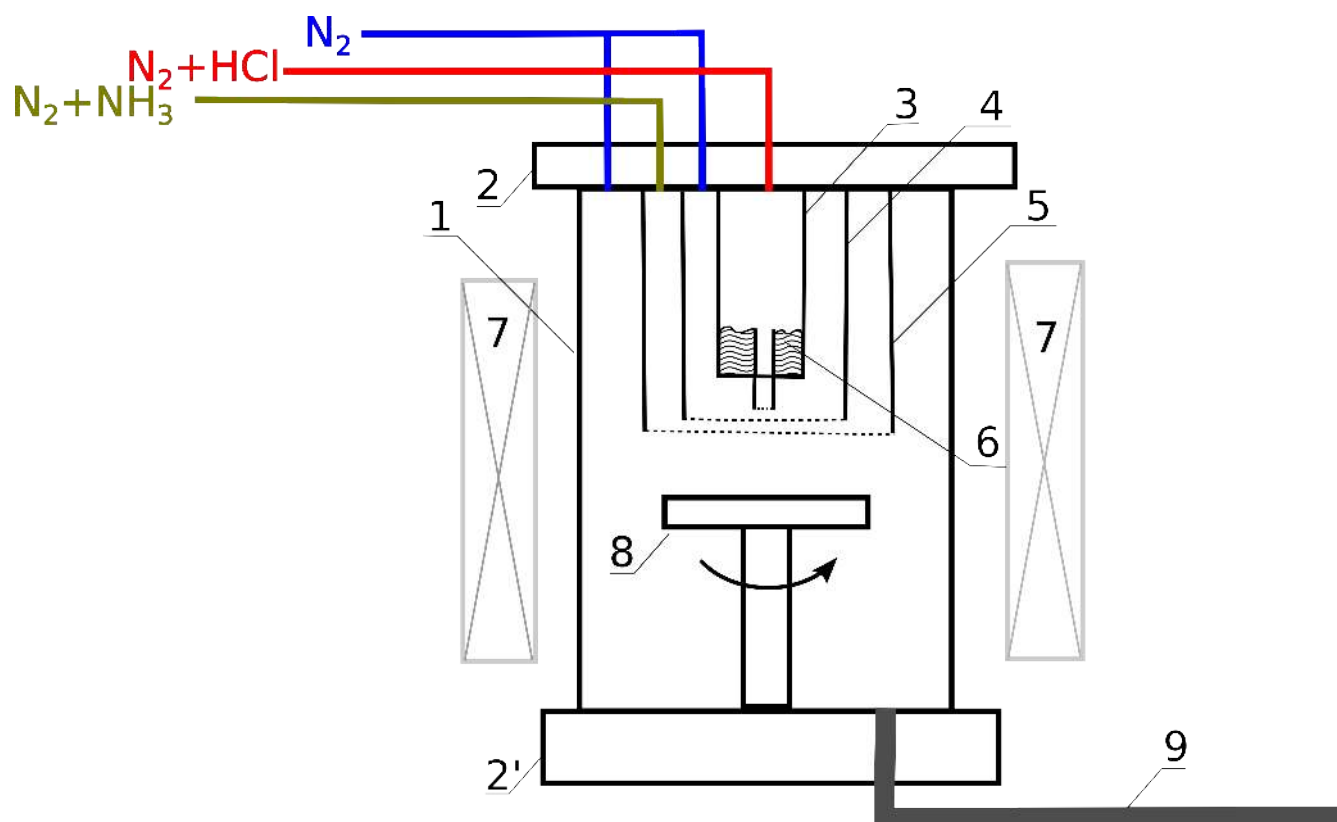


Рис. 31: Схематичное изображение ХГФЭ реактора. 1– корпус реактора, 2 и 2' – фланцы, 3... 5 – кварцевые трубы, 6 – лодочка с галлием, 7 – печь, 8 – вращаемый пьедестал подложки, 9 – выпускная труба.

Таблица 2: Свойства газов, используемых в качестве несущих, при температуре 1000°С и давлении 1 атм: плотность ρ , динамическая вязкость μ , кинематическая вязкость ν , теплоемкость C_p , теплопроводность k , температуропроводность α

	$M, \frac{\text{г}}{\text{моль}}$	$\rho, 10^{-3} \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	$\mu, 10^{-3} \frac{\text{г}}{\text{см}\cdot\text{с}}$	$\nu, \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$	$C_p, 10^7 \frac{\text{см}^2}{\text{с}^2\cdot\text{К}}$	$k, 10^3 \frac{\text{г}\cdot\text{см}}{\text{с}^3\cdot\text{К}}$	$\alpha, \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$
N ₂	28.0	0.26	0.46	1.77	1.212	8.10	2.55
H ₂	2.0	0.019	0.235	12.6	15.7	56.8	19.0
He	4.0	0.038	0.524	13.64	5.19	43.0	21.8
Ar	40.0	0.38	0.616	1.63	0.52	5.14	2.6

расположенную трубу из керамики оксида алюминия, заключенную между фланцами 2 и 2'. Газы подаются в ростовую камеру через вводы во фланце 2 в коаксиально расположенные трубы 3-5, выполненные из кварца. Во внутренней трубе 3 расположена лодочка с галлием 6, в которой происходит процесс хлорирования. В канал между трубами 3 и 4 подается несущий газ для обдувки выходного сопла лодочки. Аммиак, разбавленный несущим газом, подается в канал между трубами 4 и 5. Обдувка трубы 5 производится несущим газом, подаваемым в зазор между трубой 5 и корпусом реактора. Смешивание хлорида галлия и аммиака происходит над подложкой, расположенной на вращаемом пьедестале 8. Продукты реакции удаляются через выпускную трубу 9. Нагрев реактора производится однозонной резистивной печью 7.

1.6.2 Моделирование

1.6.2.1 Характерные величины

Перечислим характерные величины, описывающие геометрию реактора и его рабочий режим.

Диаметр ростовой камеры реактора $D \approx 10$ см, высота ростовой камеры $h \approx 10$ см. Температура в ростовой зоне $T_{gr} \approx 1000^\circ\text{C}$, температура в зоне лодочки $T_{boat} \approx 800^\circ\text{C}$, рабочее давление – 1.0 атм, суммарный поток газов $Q \approx 5 \dots 15$ слм, средняя скорость течения газа вследствие принудительной конвекции в холодной части реактора $u \approx 1 \dots 2$ см/с, в горячей части из-за расширения газа средняя скорость возрастает до $u \approx 4 \dots 8$ см/с.

В таблице 2 собраны основные параметры газов используемых в качестве несущего газа: плотность ρ , динамическая вязкость μ , кинематическая вязкость ν , теплоемкость C_p , теплопроводность k , температуропроводность α .

В таблице 3 приведены коэффициенты диффузии прекурсоров и продуктов реакции в различных несущих газах, рассчитанные по методике, описанной в приложении D.

Характер течения газа зависит от отношения силы инерции к силе вязкости и определяется числом Рейнольдса [210, 211]:

$$Re = \frac{uL}{\nu}, \quad (1.23)$$

где u – скорость, L – размер, ν – кинематическая вязкость газа. Для азота $Re \approx 30$, что соответствует ламинарному течению, но при наличии плохо обтекаемых элементов или сдвига

Таблица 3: Коэффициенты диффузии прекурсоров и продуктов реакции в различных несущих газах, при температуре 1000°C и давлении 1 атм.

	N ₂	H ₂	He	Ar
GaCl	1.29	5.77	4.45	1.23
GaCl ₃	1.13	5.14	4.54	1.01
NH ₃	3.02	10.3	9.71	2.98
HCl	2.28	9.03	8.22	2.18
H ₂	8.9	17.1	18.7	9.33

скорости можно ожидать возникновения завихренности.

Неоднородность плотности газа $\delta\rho$ создает архимедову силу, вызывающую естественную конвекцию. Причиной неоднородности плотности может быть неоднородный нагрев или неоднородный химический состав газовой смеси. Отношение архимедовой силы к силе вязкости характеризуется числом Грасхофа [210, 211]:

$$Gr = \frac{gL^3 \delta\rho}{\nu^2 \rho}. \quad (1.24)$$

При относительной неоднородности плотности $\frac{\delta\rho}{\rho} \approx 0.1$ число Грасхофа $Gr \approx 10^5$.

Преобладание определенного типа конвекции в системе зависит от соотношения между Gr и Re^2 [211]. Естественная конвекция будет преобладать при

$$Gr \gg Re^2, \quad (1.25)$$

принудительная конвекция преобладает при

$$Gr \ll Re^2. \quad (1.26)$$

При атмосферном давлении $\frac{Gr}{Re^2} \approx 100$ и преобладает свободная конвекция.

Еще один параметр, характеризующий свободную конвекцию – число Рэлея [210, 211]:

$$Ra = \frac{gL^3 \delta\rho}{\nu D \rho}, \quad (1.27)$$

где D – коэффициент диффузии величины, вызывающей неоднородность плотности, например температуры или химического состава. Число Рэлея, в отличие от соотношения $\frac{Gr}{Re^2}$, зависит от свойств газа и учитывает затухание неоднородности, связанное с диффузией. В случае, когда неоднородность плотности вызвана неоднородным нагревом,

$$Ra_T = \frac{\rho g L^3 C_p \delta T}{\nu k T} \equiv \frac{gL^3 \delta T}{\nu \alpha T}, \quad (1.28)$$

где k – теплопроводность, C_p – теплоемкость при постоянном давлении, ν – температуропро-

водность. Критическое значение Ra , при котором образуются конвекционные ячейки зависит от геометрии задачи и лежит в диапазоне от 657 до 1708 [212]. При атмосферном давлении в реакторе $Ra \approx 2 \div 4 \cdot 10^4$, что на порядок превышает критическое значение.

1.6.2.2 Параметры расчета

Для численного решение системы связанных уравнений Навье–Стокса, диффузии и теплопроводности был использован пакет Gerris Flow Solver [213]. При проведении расчета были сделаны следующие допущения:

- Конструкция реактора и течение газа в нем имеет радиальную симметрию.
- Температура стенок зависит только от координаты z и линейно растет от 800°C в зоне лодочки до 1000°C в зоне подложки.
- Реакция образования нитрида галлия (1.5) идет на поверхности всех элементов реактора до полного расходования одного из компонентов (бесконечно быстрая поверхностная реакция).

1.6.2.3 Расчет течения газа при атмосферном давлении

На рисунке 32 приведены результаты расчета течения газов, распределения температуры и концентрации хлорида галлия и аммиака в реакторе при типичном режиме эксплуатации. Рабочее давление в реакторе составляло 1 атм, температура в зоне подложки составляла 1000°C , в зоне лодочки – 800°C . В качестве несущего газа использовался азот. В лодочку подавалось 0.3 слм несущего газа и 0.03 слм HCl , предполагалось, что реакция хлорирования достигает равновесия. В канал обдувки лодочки подавалось 3 слм несущего газа. В канал аммиака подавалось 2 слм несущего газа и 0.5 слм аммиака. В канал внешней обдувки подавалось 4 слм несущего газа.

Как видно из рис. 32в, распределение GaCl над подложкой, а следовательно и скорость роста, весьма неоднородно. Вблизи пьедестала с подложкой наблюдается завихренность с возвратным течением вдоль стенки реактора. Причиной возникновения завихренности является свободная конвекция, вызванная разностью в плотностях газов, подаваемых в ростовую камеру и неоднородностью нагрева ростовой камеры. Для проверки этого предположения были произведены расчеты с “выключенной” силой тяжести, при этом возвратное течение не возникало, а однородность осаждения улучшилась.

1.6.2.4 Подавление свободной конвекции

Рассмотрим способы подавления свободной конвекции:

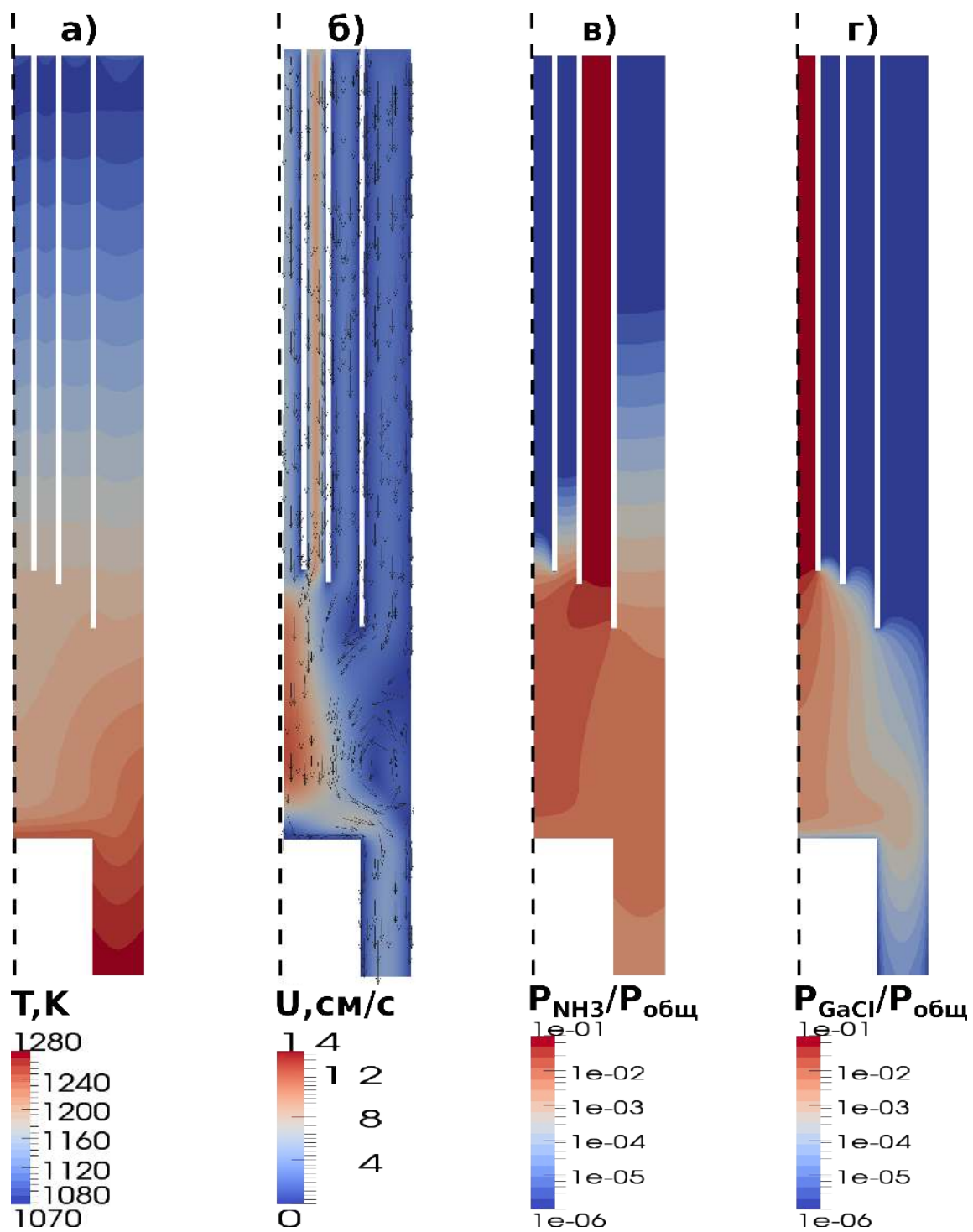


Рис. 32: Расчет течения газов в ростовой камере реактора при атмосферном давлении: распределение температуры газа (а), скорости течения газа (б), концентрации GaCl (в) и концентрации NH_3 (г).

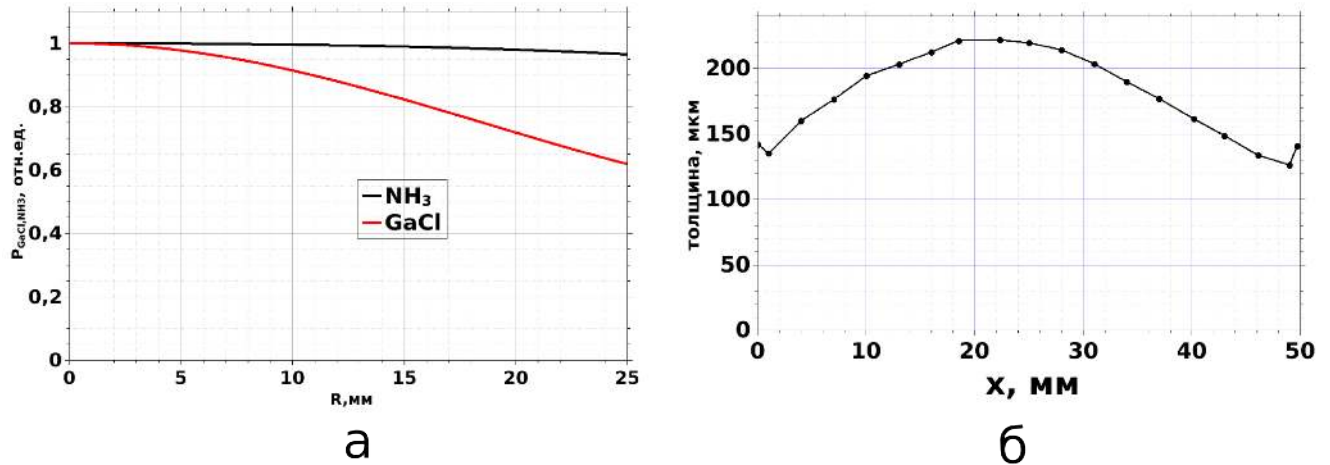


Рис. 33: Однородность осаждения на подложке при атмосферном давлении. а) Рассчитанные профили распределения GaCl и NH₃ у поверхности подложки. Положение $R = 0$ мм соответствует центру подложки, $R = 25$ мм – краю подложки. б) Экспериментально определенный профиль толщины пленки, измеренный вдоль диаметра подложки.

- Уменьшение рабочего давления в реакторе P . Если потоки газа на входе в реактор не изменяются, то сохраняется число Рейнольдса, а следовательно и структура течения. При этом соотношение архимедовой силы к силе инерции $\frac{Gr}{Re^2}$ и число Рэлея Ra уменьшаются $\sim P^2$.
- Увеличение потока газа, подаваемого в реактор Q : при сохранении рабочего давления скорость газа $u \sim Q$, число Рейнольдса $Re \sim Q$, следовательно $\frac{Gr}{Re^2} \sim Q^{-2}$.
- Уменьшение перепада в плотности газа $\delta\rho$ путем большего разбавления газа и улучшения однородности прогрева ростовой камеры, $\frac{Gr}{Re^2} \sim \frac{\delta\rho}{\rho}$.
- Уменьшение размеров полости, где развивается конвекция L : $\frac{Gr}{Re^2} \sim L$.

Для того чтобы получить $\frac{Gr}{Re^2} \lesssim 1$ и $\frac{Ra}{Ra_{крит}} \lesssim 1$ требуется понижение давления в 10 раз. Результаты расчета реактора, работающего при давлении 0.1 атм, приведены на рисунке 34. Потоки газа были изменены так, чтобы обеспечить близкий к однородному профиль скорости газа над подложкой. В лодочку подавалось 0.3 слм несущего газа и 0.03 слм HCl. В канал обдувки лодочки подавалось 1.5 слм несущего газа. В канал аммиака подавалось 4.0 слм несущего газа и 0.5 слм аммиака. В канал внешней обдувки подавалось 5.0 слм несущего газа.

Положение пьедестала относительно нижнего торца трубы 5 варьировалось в диапазоне от 30 до 90 мм. При расстоянии от торца трубы 5 до подложки менее 70 мм неоднородность превышает 10% и увеличивается с приближением подложки к трубам. При расстоянии более 70 мм можно добиться неоднородности не хуже 5%.

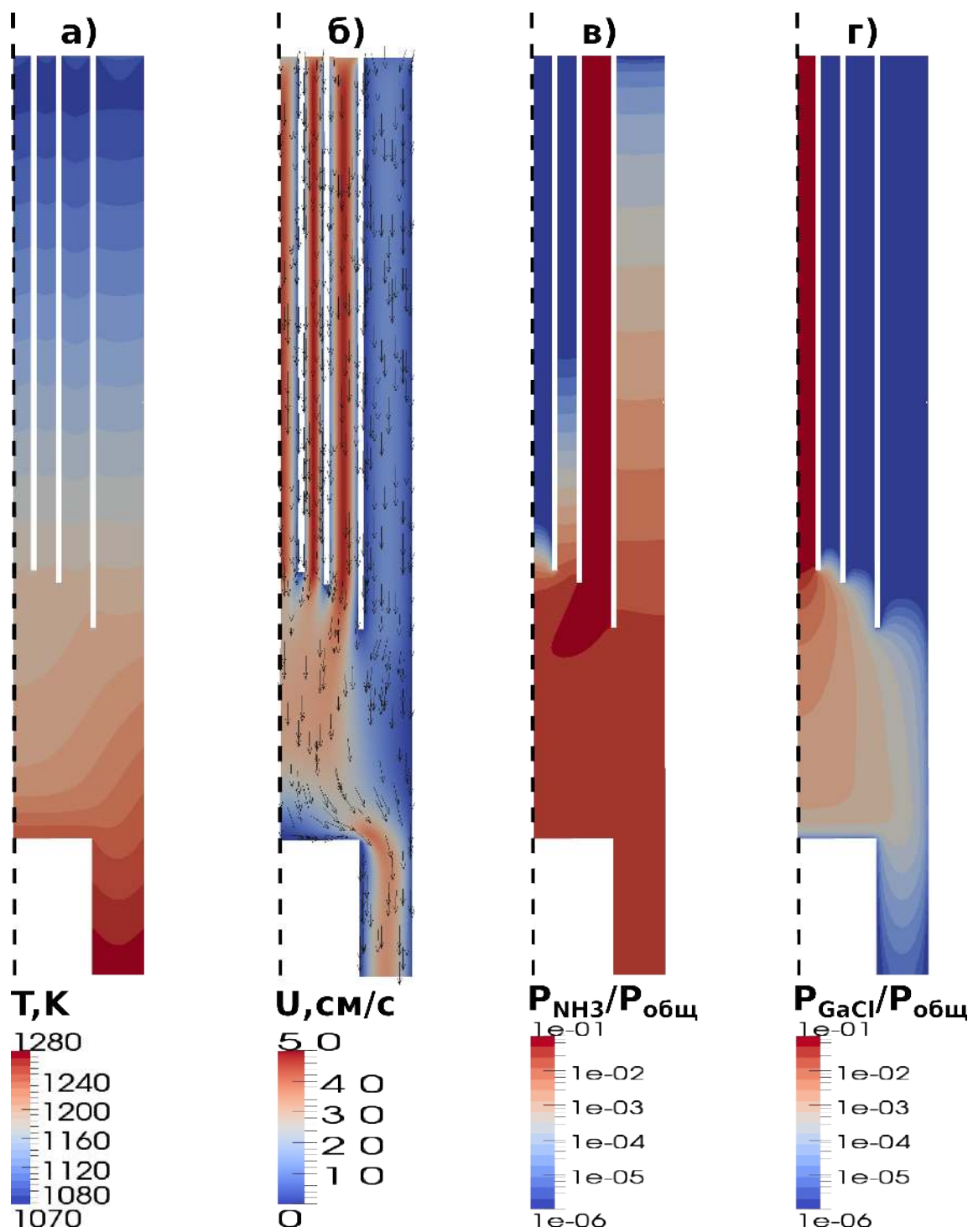


Рис. 34: Расчет течения газов в ростовой камере реактора при пониженном давлении и оптимизированных потоках газа: распределение температуры газа (а), скорости течения газа (б), концентрации GaCl (в) и концентрации NH₃ (г).

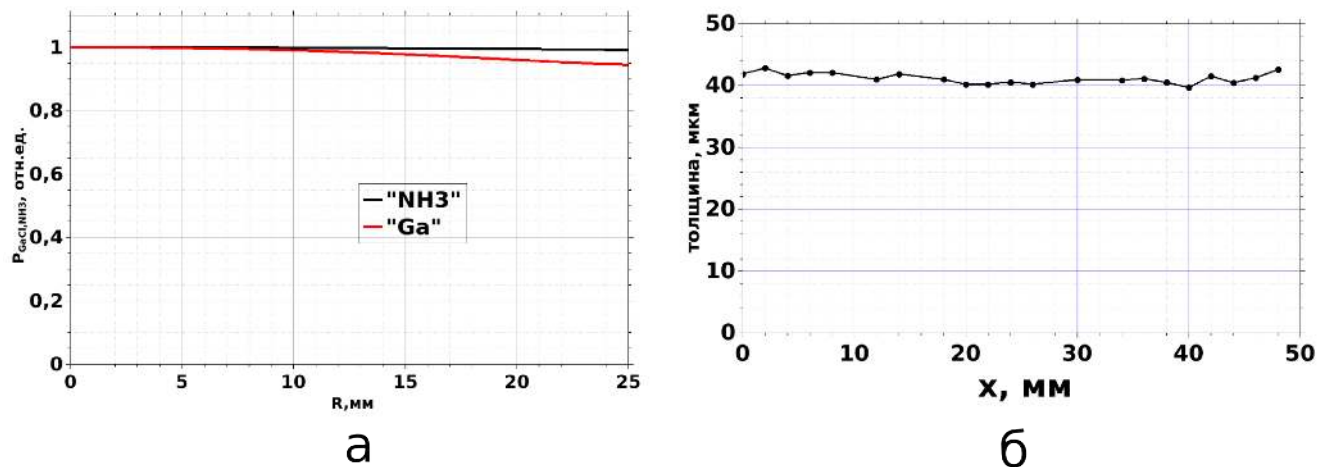


Рис. 35: Однородность осаждения на подложке в оптимизированных условиях а) Профили распределения GaCl и NH₃ у поверхности подложки. Положение $R = 0$ мм соответствует центру подложки, $R = 25$ мм – краю подложки. б) Экспериментально определенный профиль толщины пленки, измеренный вдоль диаметра подложки.

1.7 Выводы

В главе описана методика расчета химического равновесия в многокомпонентной многофазной системе. Описанный метод применен для анализа режимов работы ХГФЭ реактора, и получены следующие результаты:

- Показано, что вынести источник галлия за пределы реактора можно, если для переноса галлия использовать трихлорид галлия GaCl₃. Определены два режима хлорирования при которых основным продуктом является GaCl₃: хлорирование при низкой температуре и хлорирование в избытке хлора.
- Рассмотрены возможные травители для удаления поликристаллического осадка GaN. Оптимальным представляется использование хлористого водорода (HCl), в виду высокой летучести хлоридов галлия. Предложены два рецепта очистки ростовой камеры от паразитного осадка GaN.
- Рассмотрена коррозионная стойкость различных конструкционных материалов в атмосфере ХГФЭ реактора. Показано, что наряду с традиционным кварцем, в конструкции реактора целесообразно применять оксид алюминия, нитрид бора, молибден, вольфрам и металлы платиновой группы.
- Рассчитана зависимость скорости осаждения GaN от температуры, величины потоков HCl и NH₃ и состава несущего газа.

- Рассчитано течение газов в ХГФЭ реакторе при типичном режиме эксплуатации. Обнаружено, что получению однородного осаждения препятствует естественная конвекция. Показаны несколько методов подавления естественной конвекции. Предложен и экспериментально проверен оптимизированный режим, при котором неоднородность осаждения уменьшена до 5%.

Глава 2

Выращивание слоев нитрида галлия

В данной главе исследовано влияние параметров ростового процесса на качество получаемого слоя GaN.

В разделе 2.1 приведен обзор различных методов обработки подложки перед выращиванием GaN, позволяющих улучшить качество выращиваемого кристалла. Описаны результаты опытов по выращиванию пленок на подложке сапфира, на подложке сапфира со слоем GaN, нанесенном методом МОГФЭ (так называемом темплейте), и на подложке сапфира с применением низкотемпературного буферного слоя GaN.

Два режима роста GaN, двухмерный и трехмерный, и их зависимость от параметров ростового процесса описаны в разделе 2.2. Предлагается модель, объясняющая различие свойств пленок, выращенных в разных режимах.

Ямки роста – характерные дефекты на поверхности толстых слоев GaN, описаны в разделе 2.3. Приведен обзор работ, в которых изучались ямки роста. Описаны методы наблюдения ямок роста и подготовка образцов. Определены основные причины возникновения ямок в процессе выращивания толстых слоев GaN.

2.1 Подложка и методы предварительной обработки

2.1.1 Обзор

Тип применяемой подложки, качество и чистота ее поверхности критически важны для получения качественного эпитаксиального слоя. В данном разделе рассмотрены применяемые методы подготовки поверхности подложки и различные промежуточные слои, улучшающие качество выращиваемого слоя GaN.

2.1.1.1 Очистка подложки GaN *in situ*

Исследования поверхности GaN показали, что основными загрязнениями являются углерод и кислород [214]. Наилучшие результаты по очищению поверхности от углерода и кислорода обеспечивает обработка смесью водорода и аммиака [215, 216, 217, 218].

2.1.1.2 Обработка подложки сапфира *in situ*

Обработка хлоридом галлия. В работе [215] описана обработка подложки сапфира смесью GaCl и HCl, позволившая значительно уменьшить количество ямок роста и улучшить кристаллическое качество слоев GaN. Этот метод впоследствии стал применяться другими группами [219, 220, 221]. В работе [23] упомянута обработка сапфира AlCl₃ перед выращиванием AlN.

Обработка аммиаком. В работах [221, 222, 223, 224] показано, что предварительное азотирование сапфира позволяет улучшить качество слоя GaN. Обработка аммиаком при температурах выше 800°C приводит к образованию азотированного слоя [225, 226]. Длительная обработка приводит к образованию неровностей на поверхности [226].

2.1.1.3 Промежуточные слои

Для улучшения качества слоев GaN, выращиваемых на чужеродных подложках, применяют различные промежуточные слои. Наиболее широко используются слои оксида цинка, нитрида алюминия и нитрида галлия.

Промежуточные слои оксида цинка. Использование буферного слоя ZnO было предложено в [227] и позволило улучшить качество получаемого кристалла и воспроизводимость результатов [227, 220, 111, 228].

Промежуточные слои нитрида алюминия. Промежуточные слои AlN использовались многими исследователями при выращивании на подложках сапфира [221, 229] и кремния [90]. Получать слои нитрида алюминия на подложке сапфира можно непосредственно в ХГФЭ реакторе перед процессом выращивания пленки, путем азотирования поверхности сапфира в токе аммиака [154].

Темплейты GaN. Использование подложек с нанесенным тонким слоем GaN (так называемых темплейтов) позволяет избежать отдельного этапа зародышеобразования в процессе выращивания кристалла. При подготовленной поверхности можно добиться гомоэпитаксиального роста, при котором наращиваемый слой наследует постоянную решетки и структуру

дефектов. В частности, растущим кристаллом наследуется механическое напряжение подложки [230, 231].

Низкотемпературный буферный слой ХГФЭ GaN. Зародышевый слой GaN, наносимый при пониженной температуре, и затем отжигаемый, изначально был предложен для МОГФЭ GaN Накамурой [232]. Эта методика позднее была перенесена на технологию ХГФЭ при выращивании на подложках сапфира [233, 165], кремния [234, 90], арсенида галлия [102], LiAlO₂ [235], GaN [236].

Основными параметрами, влияющими на свойства получаемого слоя являются температура и продолжительность осаждения, длительность отжига и скорость нагрева до температуры отжига. Обычно применяются температуры осаждения от 450°C до 600°C, далее производится нагрев до 1000°C со скоростью от 20°C/мин до 100°C/мин, после чего осуществляется отжиг, продолжительностью 1 до 5 минут. Определив оптимальные параметры нанесения буферного слоя, можно выращивать толстые слои с качеством не ниже, чем при использовании МОГФЭ-темплейта [165, 237].

Влияние толщины (длительности осаждения) низкотемпературного слоя изучено в работах [233, 238, 102, 239, 240, 95]. Увеличение толщины выше оптимального значения приводит к ухудшению кристаллического качества объемного слоя.

Влияние скорости нагрева до температуры отжига описано в [165, 102, 239]. При нагревании медленнее 20°C/мин наблюдалось образование разориентированных включений [165] и растрескивание при росте объемного слоя [102].

Изменение структуры буферного слоя в процессе отжига подробно исследовано в [241]. В процессе отжига осажденный поликристаллический материал собирается в островки [165, 241], однако в некоторых работах наблюдалось образование сплошной пленки [90, 242].

2.1.2 Эксперимент

2.1.2.1 Выращивание на подложке сапфира

Многочисленные опыты по выращиванию слоев GaN на подложке сапфира с ориентацией (0001) без применения буферного слоя показали, что в зависимости от выбранных параметров образуется или эпитаксиально ориентированная пленка, или пленка с поликристаллическими включениями. Основными параметрами, влияющими на тип зародышеобразования, являлись температура подложки и потоки хлороводорода и аммиака. К образованию поликристаллических включений приводило повышение потоков NH₃ или HCl и понижение температуры. Переход от одного типа зародышеобразования происходил скачкообразно при небольшом изменении одного из параметров.

На рисунке 36 показана серия пленок, выращенных на подложке сапфира при температуре 1040°C и потоке HCl 0.04 слм. После нагрева до температуры роста подложка обрабатывалась

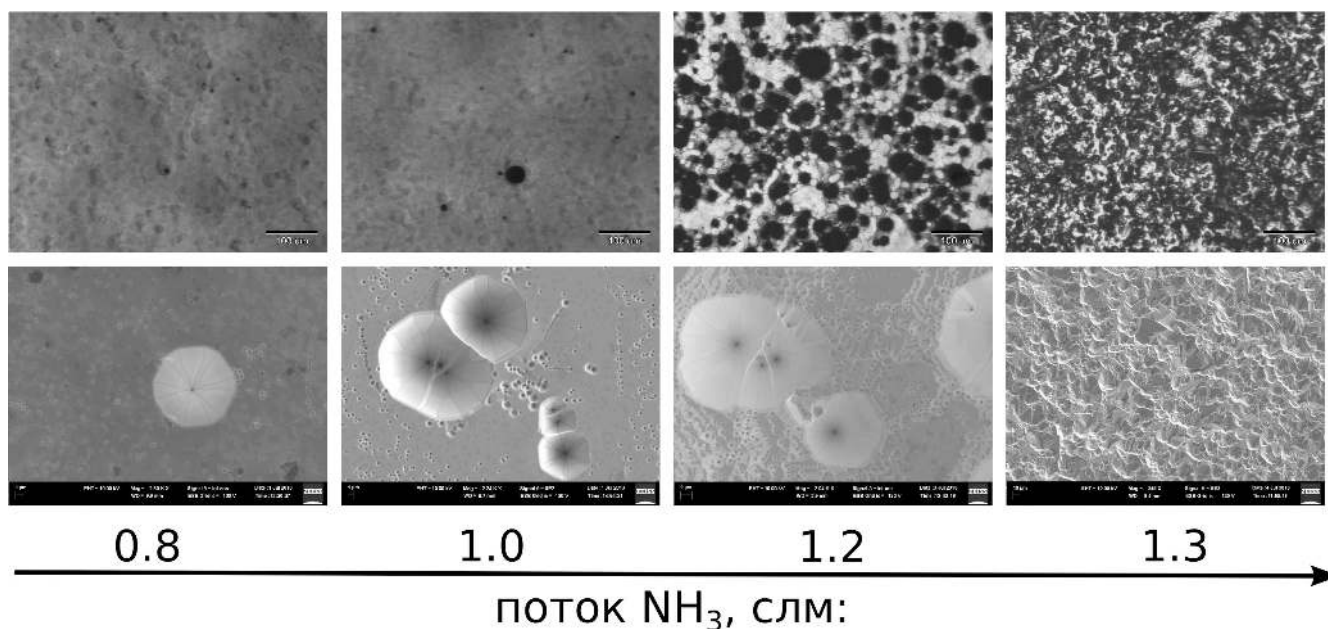


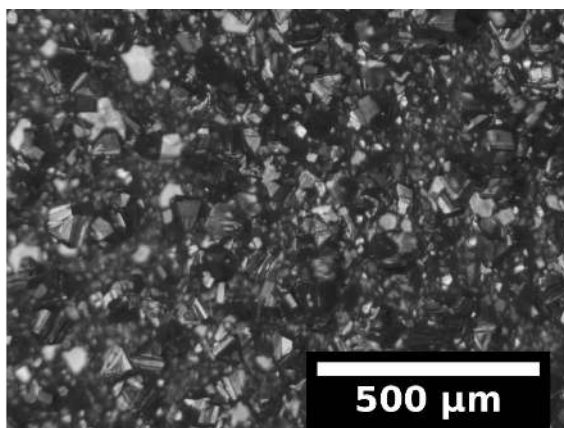
Рис. 36: Пленки нитрида галлия, выращенные без использования буферного слоя, при температуре 1040°C, потоке HCl 0.04 слм и потоке аммиака 0.8, 1.0, 1.2, и 1.3 слм. Верхний ряд – оптические микрофотографии в проходящем свете, нижний ряд – РЭМ.

GaCl в течение 5 минут, после чего производилось выращивание слоя GaN в течение 60 минут. Всего было произведено 4 ростовых эксперимента. Поток аммиака варьировался в диапазоне от 0.8 слм до 1.3 слм. При потоках аммиака 0.8 слм, 1.0 слм, и 1.2 слм были получены эпитаксиально ориентированные пленки без разориентированных включений. При повышении потока аммиака с 1.2 слм до 1.3 слм наблюдался переход к поликристаллическому зародышеобразованию и образование пленки с разориентированными включениями.

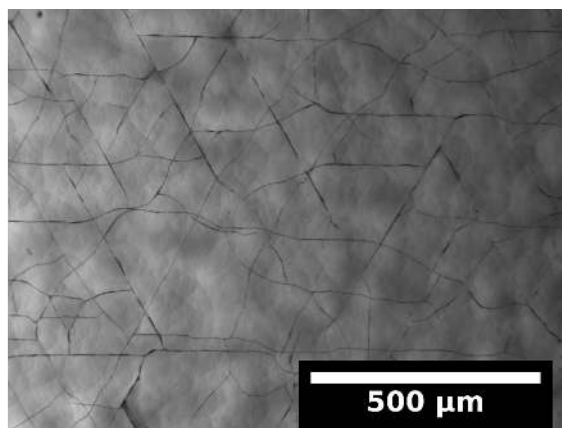
Таким образом, при выращивании на подложке сапфира без применения промежуточных слоев, область доступных параметров ограничивается явлением поликристаллического зародышеобразования. Для обеспечения эпитаксиального зародышеобразования и расширения диапазона параметров роста были использованы буферные слои GaN полученные *in situ* в ХГФЭ реакторе а также эпитаксиальные слои GaN, выращенные методом МОГФЭ.

2.1.2.2 Выращивание на МОГФЭ темплейтах

Выращивание пленок GaN на подложке сапфира без использования промежуточных и зародышевых слоев обычно приводит к получению поликристаллического осадка. Применение в тех же условиях темплейтов позволило вырастить эпитаксиально ориентированную пленку. На рис. 37 приведены фотографии пленок нитрида галлия, выращенных в одинаковых условиях на подложке сапфира (рис. 37а) и на темплейте GaN (рис. 37б).

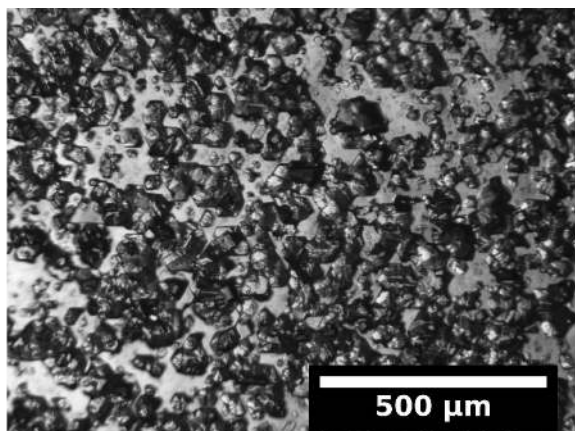


а

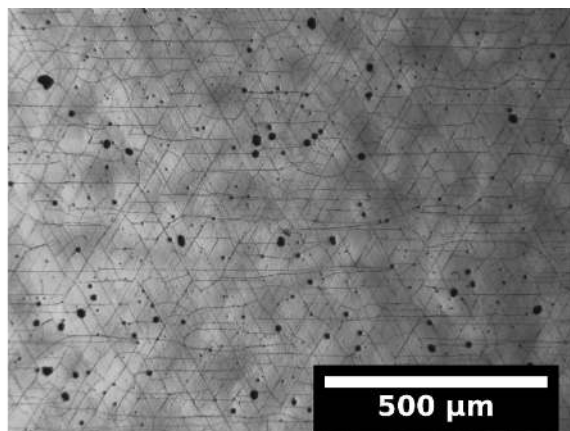


б

Рис. 37: Пленки GaN, выращенные при температуре 1020°C и скорости роста 40 мкм/ч в одинаковых условиях на разных подложках (микрофотографии в проходящем свете). а) Пленка, выращенная на подложке сапфира. б) Пленка, выращенная на подложке сапфира со слоем GaN (темплейте), полученным методом МОГФЭ.

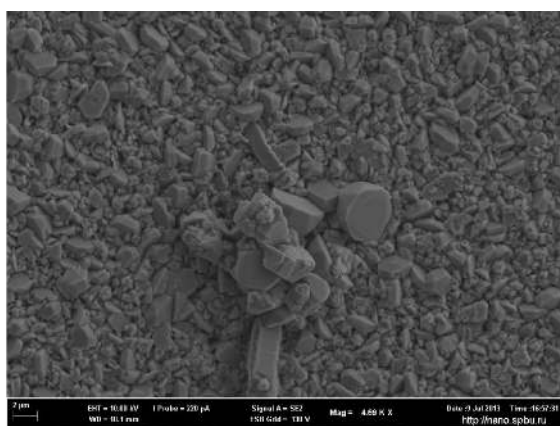


а

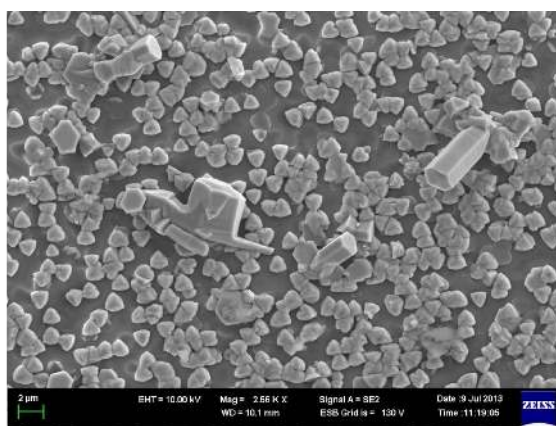


б

Рис. 38: Пленки GaN, выращенные на подложке сапфира при температуре 1050°C и скорости роста 35 мкм/ч в одинаковых условиях на разных подложках (микрофотографии в проходящем свете). а) Пленка, выращенная на подложке сапфира без использования буферного слоя. б) Пленка, выращенная на подложке сапфира с использованием низкотемпературного буферного слоя.



а



б

Рис. 39: Буферный слой GaN, нанесенный при температуре 800°C и давлении 250 Торр до отжига (а) и после отжига при температуре 1100°C в течение 5 минут.

2.1.2.3 Буферный слой GaN

Использование промежуточного низкотемпературного слоя GaN позволяет воспроизводимо получать эпитаксиальный рост на подложке сапфира. На рис. 38 показаны пленки, выращенные в одинаковых условиях на подложке сапфира без нанесения буферного слоя (рис. 38а) и с использованием буферного слоя (рис. 38б).

Буферный слой GaN наносился на поверхность подложки сапфира в ХГФЭ реакторе, непосредственно перед выращиванием слоя GaN, при температуре от 600°C до 800°C и давлении от 200 до 300 Торр. Затем в течение 5 минут производился отжиг в атмосфере аммиака при температуре от 1000°C до 1150°C. Изображения низкотемпературного буферного слоя до отжига и после отжига показаны на рис. 39.

2.1.3 Выводы

- Предварительная обработка крайне важна для получения эпитаксиальной пленки.
- При использовании подложки сапфира без промежуточных слоев, область доступных ростовых параметров ограничивается явлением поликристаллического зародышеобразования. Применение промежуточных слоев GaN, полученных методом МОГФЭ или ХГФЭ позволяет расширить диапазон ростовых параметров в сторону меньших температур и высоких пересыщений.

2.2 Наблюдаемые режимы роста

2.2.1 Эксперимент

Исследование пленок GaN, выращенных на подложке сапфира с ориентацией (0001) с использованием низкотемпературного буферного слоя обнаружило два существенно разных режима роста [243, 244], именуемых в дальнейшем двухмерным (2D) и трехмерным (3D). Пленки, выращенные в разных режимах отличаются:

- Шероховатостью поверхности
- Величиной растягивающего ростового напряжения
- Плотностью ямок роста
- Огранкой ямок роста

При изменении режима роста все вышеперечисленные параметры изменяются одновременно.

2.2.1.1 Двухмерный рост

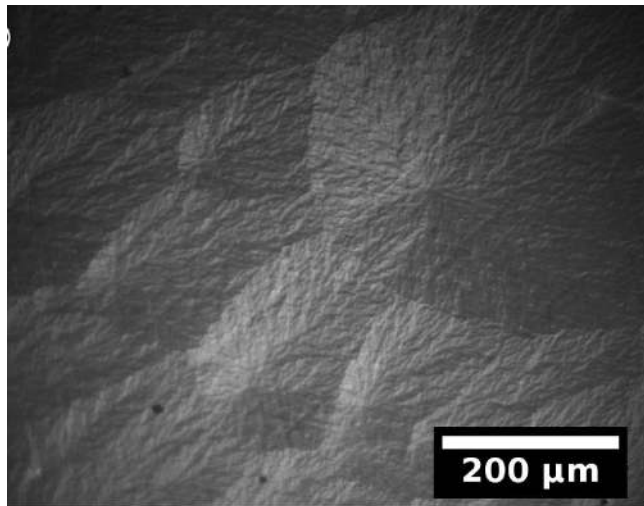
Пленки, выращенные в двухмерном режиме, имеют гладкую поверхность, покрытую малоугловыми пирамидами диаметром 100...1000 мкм (рис. 40а). Также на поверхности наблюдаются спирали роста (рис. 40а).

Плотность ямок роста на пленках, выращенных в таком режиме, не превышает 10 шт/см², а основной причиной возникновения ямок являются загрязнение поверхности посторонними частицами или растрескивание пленки (подробнее механизмы образования ямок роста рассмотрены в разделе 2.3). Ямки роста имеют форму хорошо выраженной шестигранной (реже двенадцатигранной) пирамиды, ограниченной плоскостями (10 $\bar{1}1$) и (11 $\bar{2}2$), что соответствует углу раствора ямки 58° и 60° (рис. 40г).

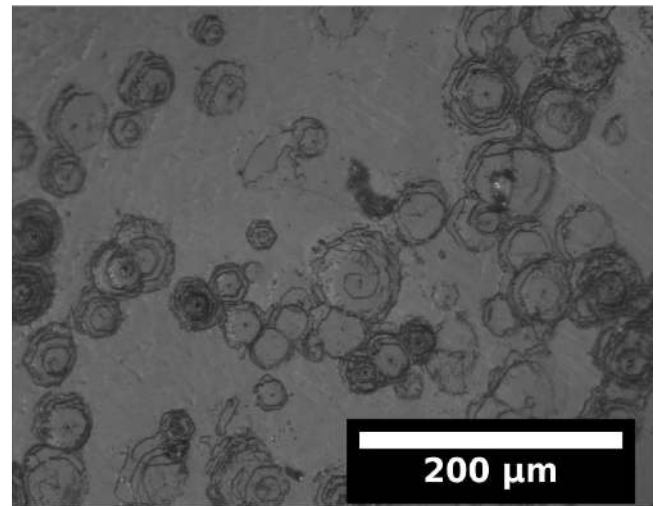
При выращивании в двухмерном режиме на подложке сапфира, без использования промежуточных низкотемпературных слоев, в пленке в процессе роста образуется плотная сетка трещин (рис. 40в), что говорит о растягивающем напряжении, развившемся в процессе роста. Грубо оценить величину растягивающего напряжения можно, измерив среднее расстояние между трещинами [245, 38]. Среднее расстояние между трещинами зависит от условий ростового процесса и обычно находится в диапазоне от 10 мкм до 50 мкм, что соответствует растягивающему напряжению в диапазоне от 200 МПа до 400 МПа.

2.2.1.2 Трехмерный рост

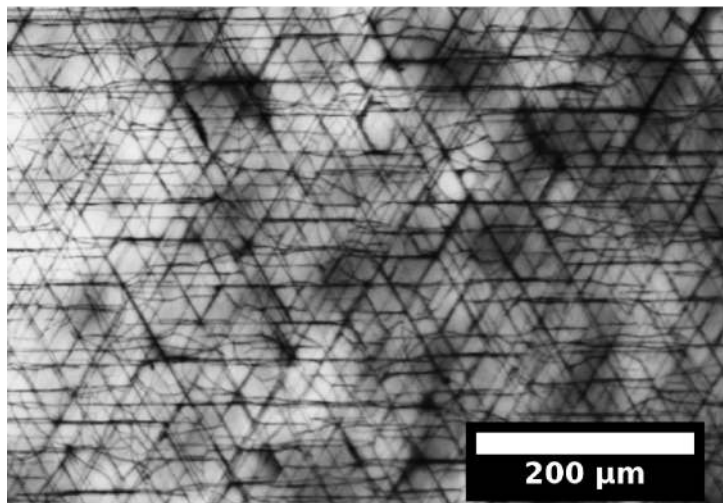
Пленки, выращенные при низкой температуре, имеют шероховатую поверхность, с малоугловыми пирамидами и макроступенями (рис. 41). Ямки роста имеют форму конуса с углом



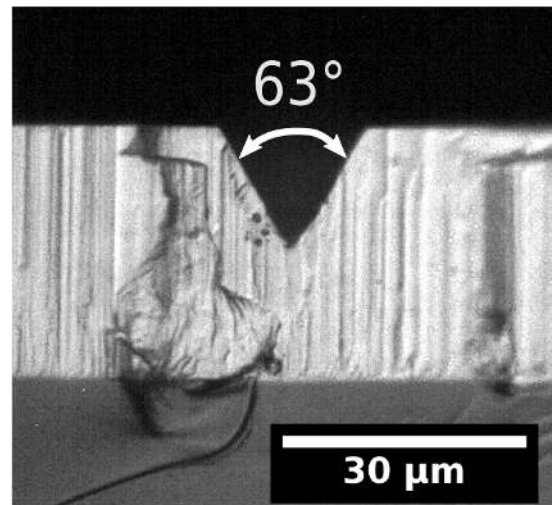
А



Б



В



Г

Рис. 40: Характерные особенности пленок, выращенных в двухмерном режиме. а) Малоугловые холмики на поверхности имеют характерный размер от 100 мкм до 1000 мкм (оптическая микрофотография к контрастом Номарского). б) Спирали роста (оптическая микрофотография в отраженном свете). в) Сетка трещин в слое GaN, образовавшаяся в процессе роста (оптическая микрофотография в проходящем свете). г) Ямки роста образованы гранями $(10\bar{1}1)$ и $(11\bar{2}2)$ (скол, проходящего через ямку роста, оптическая микрофотография в отраженном свете).

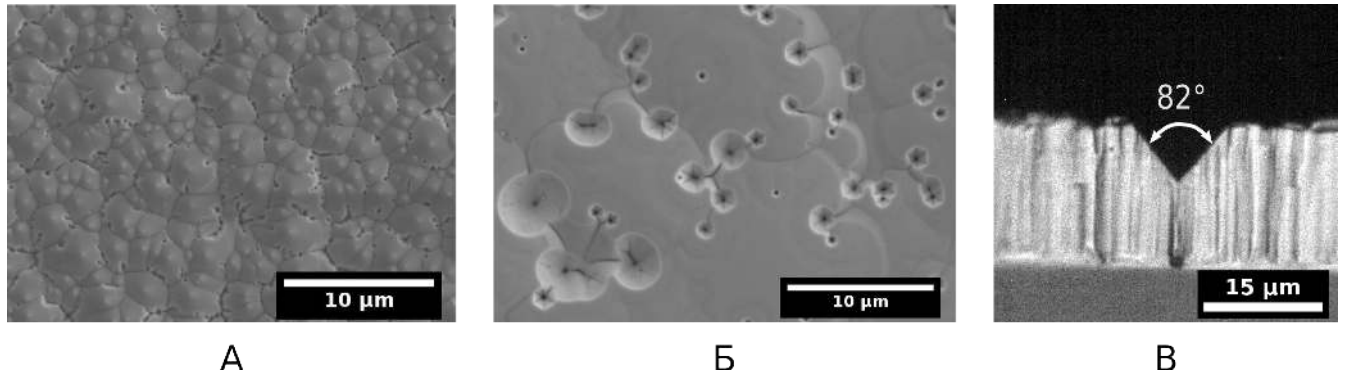


Рис. 41: Характерные особенности пленок, выращенных в трехмерном режиме. а) Пленка, выращенной при температуре 995° С и скорости роста 150 мкм/час (электронная микрофотография) б) Пленка, выращенная при температуре 1040°С и скорости роста 150 мкм/час (электронная микрофотография поверхности) в) Пленка, выращенная при температуре 1040°С и скорости роста 150 мкм/час – скол, проходящий через ямку роста (оптическая микрофотография).

раствора от 80° до 120°. Плотность ямок роста при толщине пленки 50 мкм достигает 10^5 см^{-2} . Трещины в процессе роста не образуются, что свидетельствует о ростовом напряжении меньшем, чем при двухмерном режиме.

2.2.1.3 Переход между режимами

Для исследования зависимости режима роста GaN от параметров ростового процесса было выращено 52 пленки. Был изучен диапазон температур от 990°С до 1140°С и скорости роста от 10 до 150 мкм/час. Во всех экспериментах использовались подложки сапфира с ориентацией (0001). Перед выращиванием пленки, на поверхность подложки наносился буферный слой GaN, при температуре 600°С и давлении в реакторе 250 Торр. В процессе роста давление в реакторе поддерживалось на уровне 800 Торр. В качестве несущего газа использовался азот.

Полученная зависимость режима роста от температуры и скорости роста приведена на рис. 42. Каждой точке на графике соответствует пленка, выращенная в отдельном эксперименте. Двухмерный рост наблюдался в диапазоне температур 1020°С – 1140°С и скоростей роста от 10 до 150 мкм/час. Трехмерный рост наблюдался в диапазоне температур от 990°С до 1050°С и скоростей роста от 16 до 150 мкм/час. Области параметров, соответствующие двухмерному и трехмерному режимам не пересекаются. Переход между режимами происходит скачкообразно, при малом изменении температуры или скорости осаждения. Граница между областями двухмерного и трехмерного роста в координатах Аррениуса имеет наклон, соответствующей энергии активации $7.5 \pm 0.5 \text{ эВ}$, и может быть описана эмпирическим выражением $v_{2D \rightarrow 3D} = v_0 \exp\left(-E \left(\frac{1}{kT_{2D \rightarrow 3D}} - \frac{1}{kT_0}\right)\right)$, где $T_{2D \rightarrow 3D}$ и $v_{2D \rightarrow 3D}$ есть температура и скорость роста, при которых происходит переход, а $E = 7.5 \pm 0.5 \text{ эВ}$, $v_0 = 100 \text{ мкм/час}$, $T_0 = 1320 \text{ К}$ – экспериментально определенные параметры.

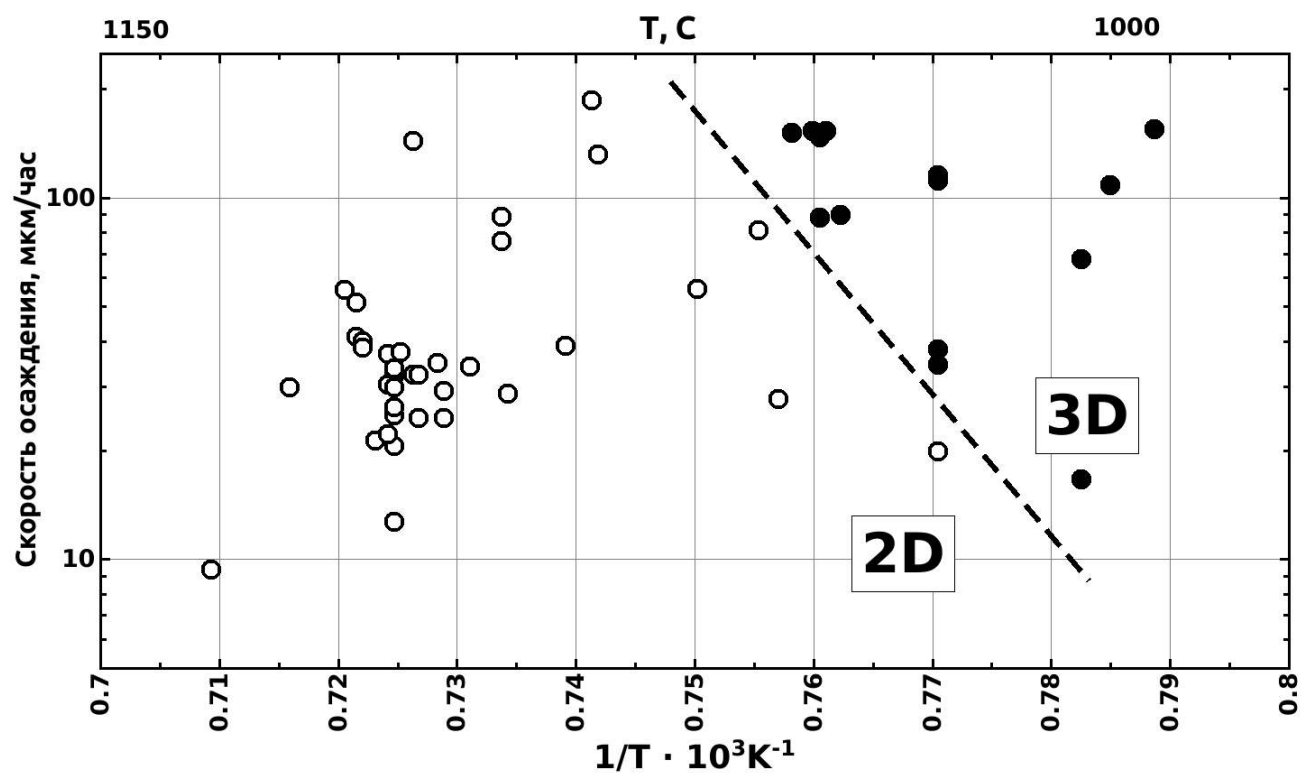


Рис. 42: Зависимость режима роста от температуры и скорости осаждения. Каждой точке на графике соответствует пленка, выращенная в отдельном ростовом эксперименте. Пленки с морфологией, соответствующей двумерному росту обозначены светлыми кружками, пленки с морфологией, соответствующей трехмерному росту обозначены темными кружками.

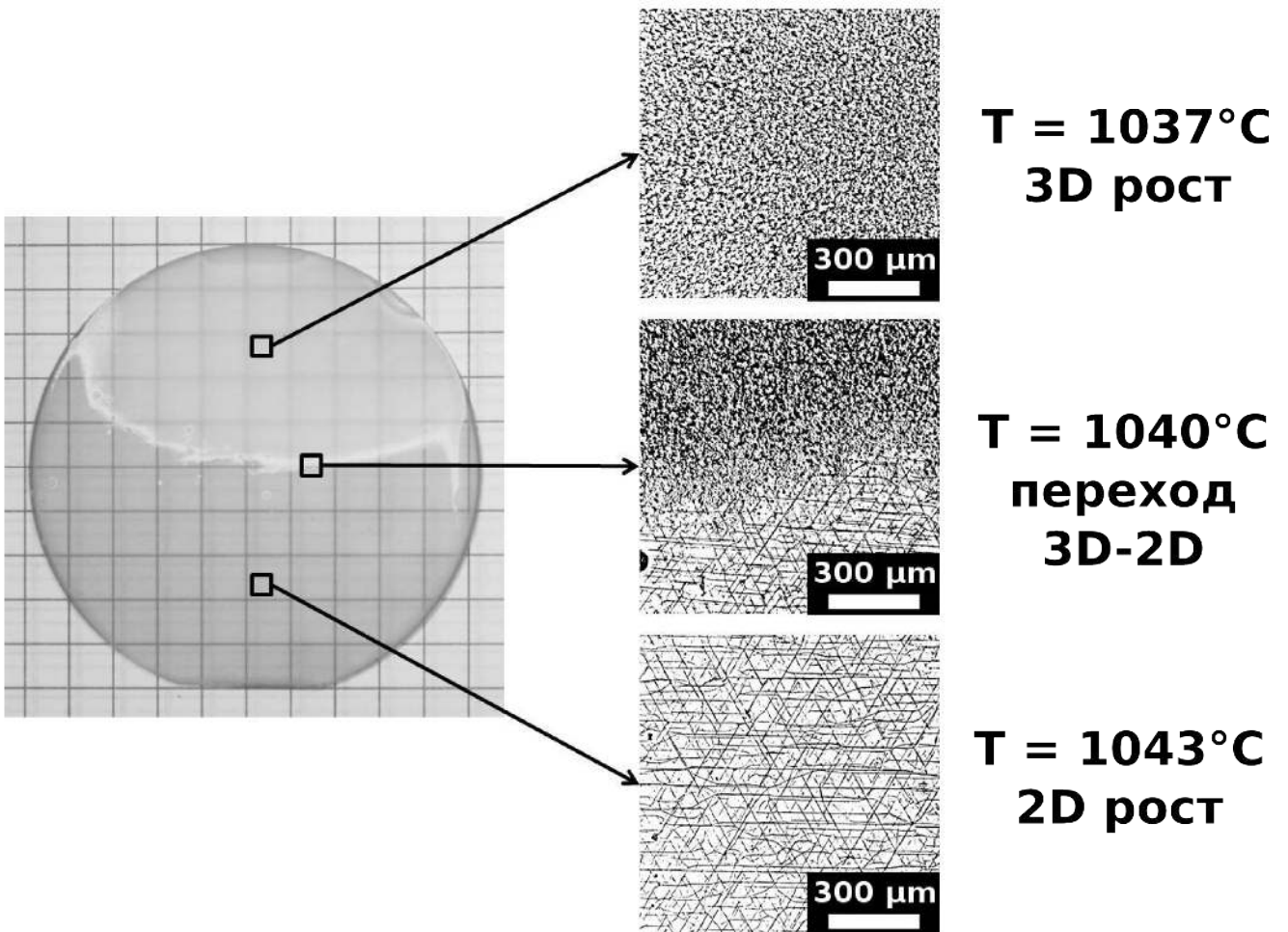


Рис. 43: Фотография пленки, неоднородно нагретой в процессе роста. На вставках приведены микрофотографии в проходящем свете различных участков пленки и соответствующие им температуры и режимы роста.

2.2.1.4 Два режима на одной подложке

Если условия в ростовой камере, например температура, неоднородны, то на подложке могут одновременно наблюдаться участки как с двухмерным, так и с трехмерным ростом. Фотография пленки, неоднородно нагретой в процессе роста, приведена на рис. 43. Скорость роста составляла 70 мкм/час, а перепад температуры по подложке составлял 10°C: от 1045°C у базового среза до 1035°C у противоположной стороны. В области, нагретой ниже 1040°C наблюдался трехмерный рост, а в области, нагретой выше 1040°C – двухмерный рост. Переход от двухмерного режима к трехмерному наблюдался в узкой области шириной менее 1 мм.

2.2.1.5 Два режима в одном ростовом процессе

Если в процессе выращивания в трехмерном режиме повысить температуру и/или понизить скорость роста, можно осуществить переход от трехмерного режима к двухмерному.

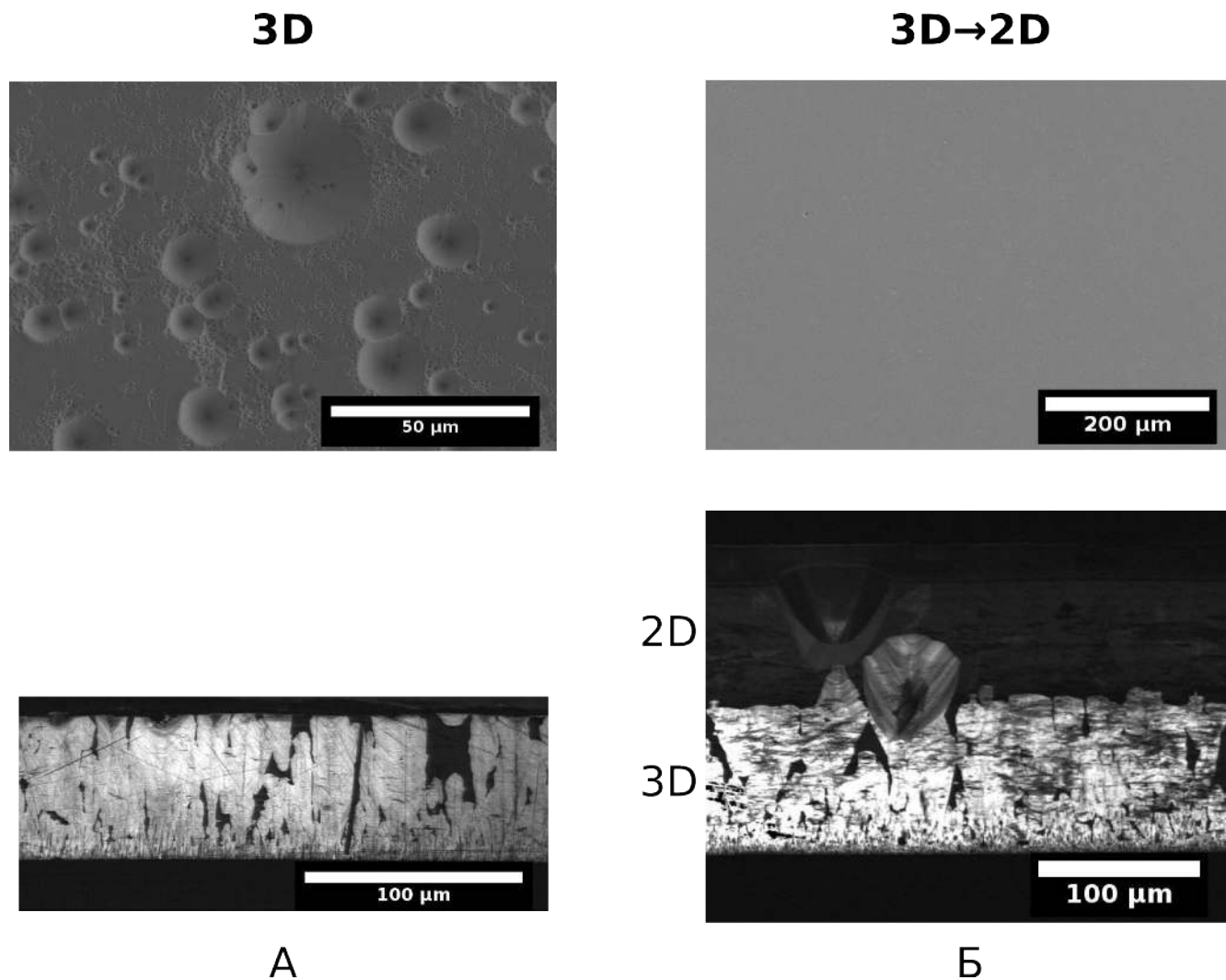


Рис. 44: Изменение морфологии пленки при переходе от трехмерного роста к двумерному. а) Пленка, выращенная в трехмерном режиме (РЭМ–изображение поверхности и катодолюминесцентный снимок среза) б) Пленка, выращенной в двухстадийном процессе (РЭМ–изображение поверхности и катодолюминесцентный снимок среза). На первой стадии рост производился в трехмерном режиме. На второй стадии скорость роста была понижена, режим роста при этом сменился с трехмерного на двумерный.

На рис. 44а показана пленка, выращенная в трехмерном режиме при температуре 1030°C , потоке HCl 0.04 слм и потоке аммиака 1.2 слм. Поверхность пленки имеет вид, характерный для трехмерного режима роста.

На рис. 44б приведены изображения пленки, выращенной в двухстадийном процессе. Во время первой стадии использовались те же параметры, что и для пленки с рис. 44а: температура 1030°C , поток HCl 0.04 слм и поток аммиака 1.2 слм. Выращивание в этом режиме продолжалось 30 минут. На второй стадии роста, продолжавшейся 60 минут, поток HCl был уменьшен до 0.02 слм, а поток аммиака был уменьшен до 0.6 слм. Изменение условий роста на второй стадии привело к тому, что пленка приобрела вид, характерный для двухмерного роста. Ямки роста, возникшие в процессе трехмерного роста, при переходе к двухмерному режиму заросли, что говорит об увеличении скорости роста граней ямок по отношению к скорости роста грани (0001).

2.2.2 Обсуждение и выводы

2.2.2.1 Обобщенные экспериментальные данные

В исследованной области параметров ростового процесса наблюдалось два режима роста, обозначаемых как двухмерный и трехмерный.

- Основные различия пленок, выращенных в трехмерном и двухмерном режимах:
 - характерный размер малоугловых холмиков на поверхности при выращивании в трехмерном режиме составляет 10 мкм, в двухмерном режиме – 1000 мкм.
 - при выращивании в двухмерном режиме на поверхности наблюдаются спирали роста.
 - плотность ямок роста при выращивании на подложке сапфира в трехмерном режиме достигает 10^6 см^{-2} , в двухмерном режиме обычно не превышает 10 шт/ см^2 .
 - огранка ямок роста. В двухмерном режиме ямки имеют форму шестигранной или двенадцатигранной пирамиды, образованной гранями $(10\bar{1}1)$ и $(11\bar{2}2)$. В трехмерном режиме – форму многогранной пирамиды с углом раствора от 80° до 120° .
 - в пленках, выращенных в двухмерном режиме на чужеродной подложке в одностадийном процессе, наблюдается сетка трещин, что говорит о наличии растягивающего напряжения, превышающего предел прочности пленки.
- Переход от одного режима к другому происходит скачкообразно при плавном изменении температуры или скорости роста.

- Граница между областями двухмерного и трехмерного роста в координатах Аррениуса имеет наклон, соответствующей энергии активации 7.5 ± 0.5 эВ. Близкие значения энергии активации для скорости роста плоскости (0001) были получены в работе [246].
- При переходе от трехмерного режима к двухмерному режиму происходит зарастание ямок роста, образовавшихся во время трехмерного роста.

2.2.2.2 Предлагаемая модель

Предполагаемое коренное различие между двухмерным и трехмерным режимами – скорость образования двухмерных зародышей нового слоя.

В двухмерном режиме скорость образования зародышей нового слоя низка. В трехмерном режиме скорость двухмерного зародышеобразования высока настолько, что зародыши нового слоя образуются раньше, чем завершается построение нижележащих слоев. Такое предположение позволяет объяснить наблюдаемые закономерности:

Малоугловые холмики в трехмерном режиме и спирали роста в двухмерном режиме. В трехмерном режиме зародыши нового слоя образуются прежде, чем завершается построение нижележащих слоев, что приводит к образованию холмиков роста. В двухмерном режиме, в отсутствие двухмерного зародышеобразования, скорость роста определяется плотностью ступеней на поверхности [247]. Основными источниками ступеней роста в таком случае являются ступени вицинальной подложки и выходы винтовых дислокаций [248].

Зарастание ямок роста, образовавшихся в трехмерном режиме. Зарастания ямок при изменении режима роста с трехмерного на двухмерный вызвано увеличением скорости роста граней ямок по отношению к скорости роста плоскости (0001) (подробнее в разделе 2.3.5.3). Это может быть связано как с ускорением процессов роста на гранях ямки, так и с замедлением процессов роста на грани (0001). При переходе от трехмерного к двухмерному росту, вследствие понижения скорости двухмерного зародышеобразования, уменьшается плотность ступеней на плоскости (0001). Скорость осаждения кристалла при этом остается неизменной, так как она лимитирована диффузией хлорида галлия через обедненный слой. Уменьшение плотности ступеней на плоскости (0001) при неизменной скорости осаждения кристалла свидетельствует о соответствующем увеличении скорости роста ступеней и парциального давления хлорида галлия над плоскостью (0001) кристалла [249, 247]. В местах, где плоскость (0001) соседствует с плоскостями, образующими ямку, увеличение парциального давления на плоскость (0001) приводит к увеличению диффузионного потока хлорида галлия в направлении от плоскости (0001) к граням ямки, и, следовательно, к увеличению скорости роста этих граней [250, 251, 252, 253].

Зависимость режима роста от температуры и скорости осаждения. Вид режима зависит от скорости двумерного зародышеобразования J_{2D} . В классической теории зародышеобразования [250, 254, 255] предполагается, что скорость образования сверхкритических зародышей пропорциональна произведению концентрации зародышей критического размера n^* на частоту присоединения атомов к зародышу критического размера ω^* :

$$J \sim n^* \omega^*. \quad (2.1)$$

Предполагается, что плотность критических зародышей соответствует равновесному распределению Больцмана:

$$n^* \sim \exp \frac{-\Delta G^*}{kT} \quad (2.2)$$

Свободная энергия образования критического зародыша ΔG^* определяется удельной энергией на единицу длины границы зародыша γ и пересыщением ξ , определяемым выражением (1.19):

$$\Delta G^* \sim \frac{\gamma^2}{\delta\mu} = \frac{\gamma^2}{kT \ln \xi} \quad (2.3)$$

Присоединение атома к критическому зародышу является активационным процессом с энергией активации E_a . Скорость образования сверхкритических зародышей

$$\omega \sim n^* \exp \frac{E_a}{kT} \quad (2.4)$$

является крайне резкой функцией пересыщения [250], что позволяет объяснить скачкообразность изменения структуры слоя нитрида галлия при малом изменении температуры или скорости роста.

Численный расчет зависимости скорости зародышеобразования от температуры и состава газовой смеси, подаваемой в ростовую камеру, осложняется недостатком достоверных данных как об энергиях активации поверхностных процессов, так и о составе газовой смеси непосредственно у поверхности подложки, который также зависит от скорости поверхностных процессов. Таким образом, исследование перехода между режимами роста может послужить источником информации о микроскопических процессах роста нитрида галлия и заслуживает дальнейшего изучения, выходящего за рамки данной работы.

2.3 Ямки роста

2.3.1 Введение

Ямки роста представляют собой углубления на поверхности эпитаксиального слоя, образующиеся в процессе роста. Образование ямок роста не является уникальной проблемой техно-

логии GaN: их наблюдали при эпитаксии Ge [256] и GaAs [257, 258]. Ямки роста обнаружены в слоях GaN и структурах на основе твердых растворов AlGaInN, полученных методом МОГФЭ [259, 260, 261, 262, 263], МПЭ [264, 265, 266] и ХГФЭ [267]. Исследования срезов пленок методом ПЭМ показали, что ямки обычно расположены над дислокациями и инверсными доменами.

2.3.1.1 Ямки роста в процессе ХГФЭ

Внешний вид. Ямки роста представляют собой конические углубления как без четко выраженной огранки [37], так и имеющие вид перевернутой пирамиды, обычно шестигранной [268] или двенадцатигранной [269].

Исследования срезов кристалла, проходящих через ямку роста, показывают, что материал, полученный при нарастании граней ямки, и материал, полученный при нарастании плоскости (0001) отличается оптическими и электрическими свойствами. Различие в свойствах определяется различным уровнем легирования: в полуполярные плоскости, образующие ямки, более активно встраивается кислород и другие примеси [270, 271]. Оптическая активность примесей вызывает изменения показателей поглощения и преломления, а также приводит к изменению спектра люминесценции.

Наблюдение этих неоднородностей методами фотолюминесценции, катодолюминесценции [37, 268], селективного травления [272, 273], позволяет отследить процесс развития ямки от появления до зарастания, и в том числе наблюдать полностью заросшие ямки.

Причины возникновения. Возникновение ямок роста в процессе ХГФЭ связывается с несколькими причинами [274]:

- частицы GaN, возникшие на поверхности деталей реактора вследствие паразитного осаждения, и затем упавшие на подложку [275, 95].
- поликристаллическое зародышеобразование [276].
- инверсные домены [269, 277].
- ямки травления, возникшие на поверхности сапфира при предварительной обработке [278].
- трещины, возникшие в процессе роста из-за растягивающего ростового напряжения [196, 279, 269, 280].
- маска на подложке, препятствующая росту GaN [281, 282, 283, 284].
- коалесценция пленки, состоящей из отдельных островков [222, 285, 240, 286].

Заращение ямок. Обнаружено, что с увеличением толщины пленки плотность убывает, при этом средний размер оставшихся ямок линейно растет [287, 281]. Наблюдаемые механизмы заращения ямок роста описаны в [288, 274].

2.3.2 Наблюдение ямок роста и подготовка образцов

2.3.2.1 Методы наблюдения

Оптическая микроскопия. Позволяет изучать ямки роста размером от 1 мкм и выше. Недостатком оптической микроскопии является небольшая глубина фокуса, из-за чего при наблюдении ямок глубиной более единиц микрон, большая часть поля зрения оказывается вне фокуса. Увеличить глубину фокуса можно лишь пожертвовав разрешением. При работе на просвет можно исследовать не только внешнюю форму ямки, но и оптическую неоднородность материала, выращенного под плоскостями ямки роста (рис. 45).

Растровая электронная микроскопия. Благодаря большему, чем у оптических микроскопов, разрешению, растровый электронный микроскоп (РЭМ) позволяет исследовать форму ямок, имеющих размер от десятков нанометров. Также, благодаря большой глубине фокуса, с помощью РЭМ удобно наблюдать поверхность макроскопических ямок, размером в единицы миллиметров.

Катодоллюминесценция и фотолюминесценция. Оптически неоднородные следы, оставляемые ямками в процессе роста, можно наблюдать методом оптической микроскопии при работе на просвет, однако разглядеть в деталях при этом можно только особенности размером от первых сотен микрон. Исследование катодоллюминесценции (КЛ) и фотолюминесценции (ФЛ) поверхности позволяет наблюдать следы ямок с микронным разрешением.

2.3.2.2 Подготовка образцов

Скалывание по кристаллографическим плоскостям. Раскалывание вдоль кристаллографических плоскостей – быстрый способ получения сечений пленки. Для получения гладкого сечения, скол необходимо производить по плоскости $(1\bar{1}00)$. При скалывании по плоскости $(11\bar{2}0)$ поверхность скола шероховата.

Резка и шлифовка. Для получения оптически гладкой поверхности производилась шлифовка и полировка. Шлифовка производилась при помощи алмазного абразива с размерами зерна, последовательно уменьшаемыми от 100 мкм до 1 мкм. После шлифовки поверхность полировалась алмазным порошком на полировальном круге из фетра. Для дальнейшего сглаживания поверхности среза производилась химико-механическая полировка с использованием суспензии коллоидного кремнезема.

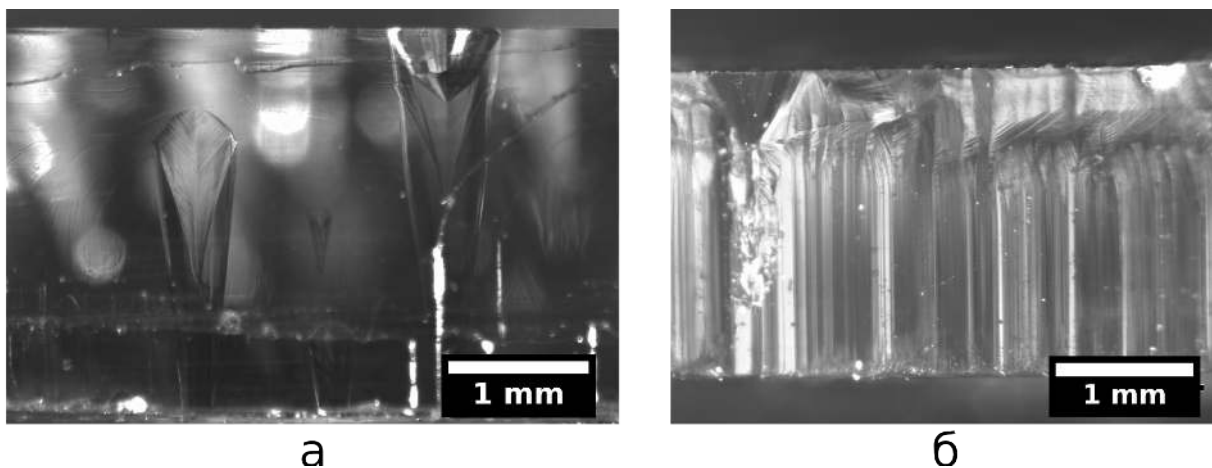


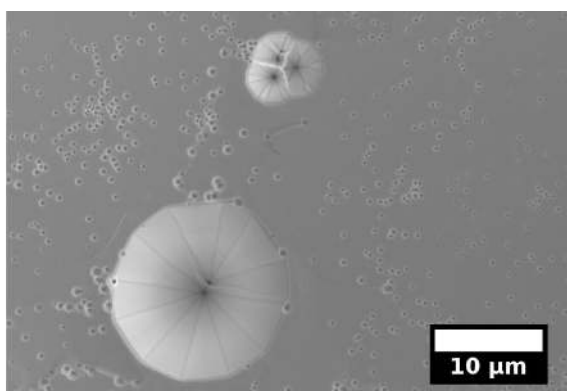
Рис. 45: Сколы толстых слоев GaN по разным плоскостям. а) Сколы, параллельные плоскости $(1\bar{1}00)$ имеют гладкую поверхность, сквозь которую можно рассмотреть заросшие ямки, расположенные на расстоянии до 10 мм от поверхности скола. б) Сколы параллельные плоскости $(11\bar{2}0)$ имеют ступенчатую поверхность, рассеивающую свет.

2.3.3 Морфология ямок роста

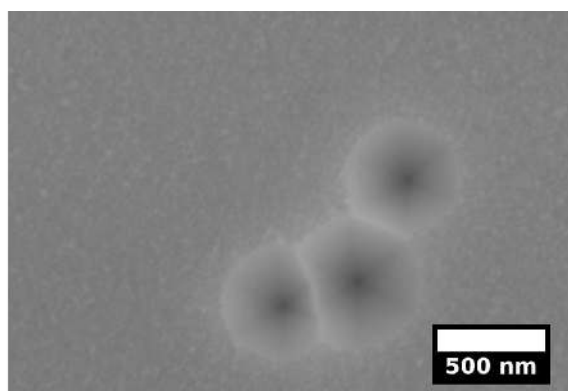
Размер ямок роста. С точки зрения технологии, наибольшую проблему представляют макроскопические ямки, размеры которых лежат в диапазоне от нескольких микрон до величин порядка толщины слоя GaN. Помимо макроскопических ямок, на поверхности пленок присутствует большое количество ямок субмикронного размера. Диаметр таких ямок составляет от 200 нм до 1000 нм и не увеличивается с ростом толщины пленки, в отличие от макроскопических ямок. Плотность же таких ямок соответствует плотности дислокаций и уменьшается с толщиной пленки.

Форма ямок роста. Изображения типичных ямок роста приведены на рис. 47. В пленках, выращенных в высокотемпературном режиме ямки имеют форму правильно ограниченной шестигранной (рис. 47а), реже – двенадцатигранной (рис. 47б) пирамиды, образуемой гранями $[11\bar{2}1]$ и $[1101]$. Ямки в пленках, выращенных в низкотемпературном режиме, имеют 12 и более граней (рис. 47в). Часто на поверхности пленки можно обнаружить ямки с различной огранкой (рис. 47г).

Сечение пленки с ямками роста. Для сравнения свойств материала, полученного при росте граней ямки и плоскости (0001) были изготовлены срезы пленок, проходящие через ямку роста. Для изготовления образца поверхность пленки шлифовалась до тех пор, пока на поверхности не оставалось ямок. Затем производилась химико–механическая полировка поверхности. Было обнаружено, что материал на месте сошлифованных ямок отличается по своим свойствам от бездефектного материала. Микрофотографии образца со срезом, параллельным плоскости (0001) , показаны на рисунке 48. В процессе химико–механической

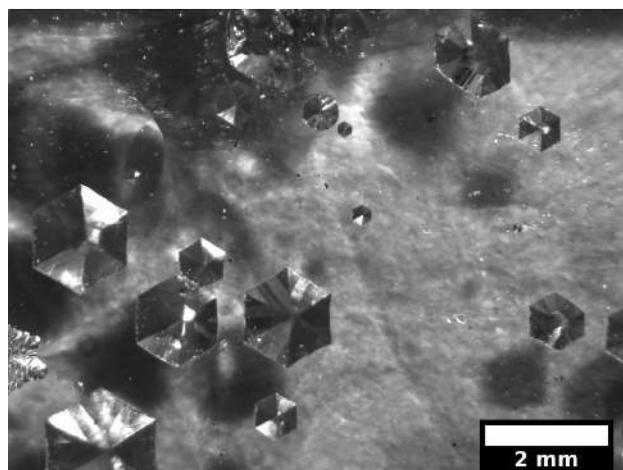


а

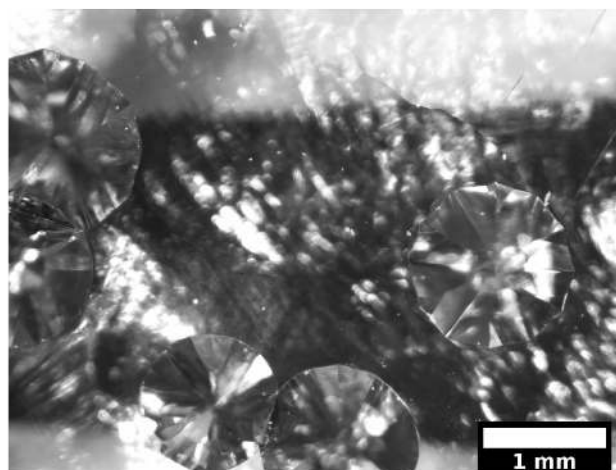


б

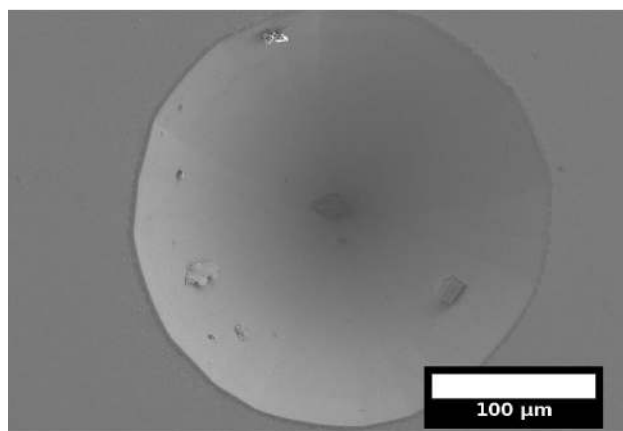
Рис. 46: Макроскопические и микроскопические ямки роста на поверхности пленки GaN. Наряду с ямками, имеющими размер от 1 до 1000 мкм (а), на поверхности присутствуют ямки субмикронного размера (б).



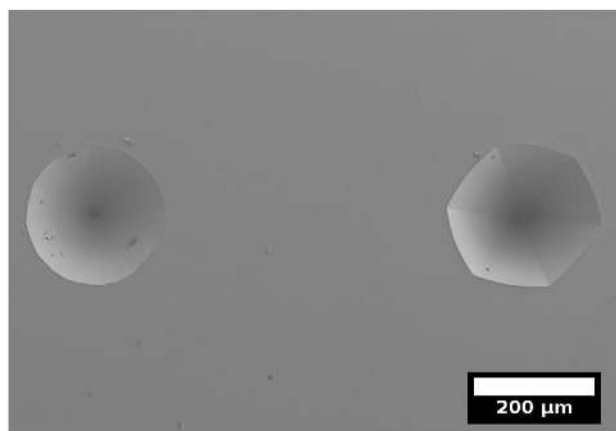
а



б



в



г

Рис. 47: Различные формы ямок роста в слоях GaN: перевернутая шестигранная (а) и двенадцатигранная (б) пирамида, перевернутый конус (в). Разные формы ямок иногда наблюдаются одновременно (г).

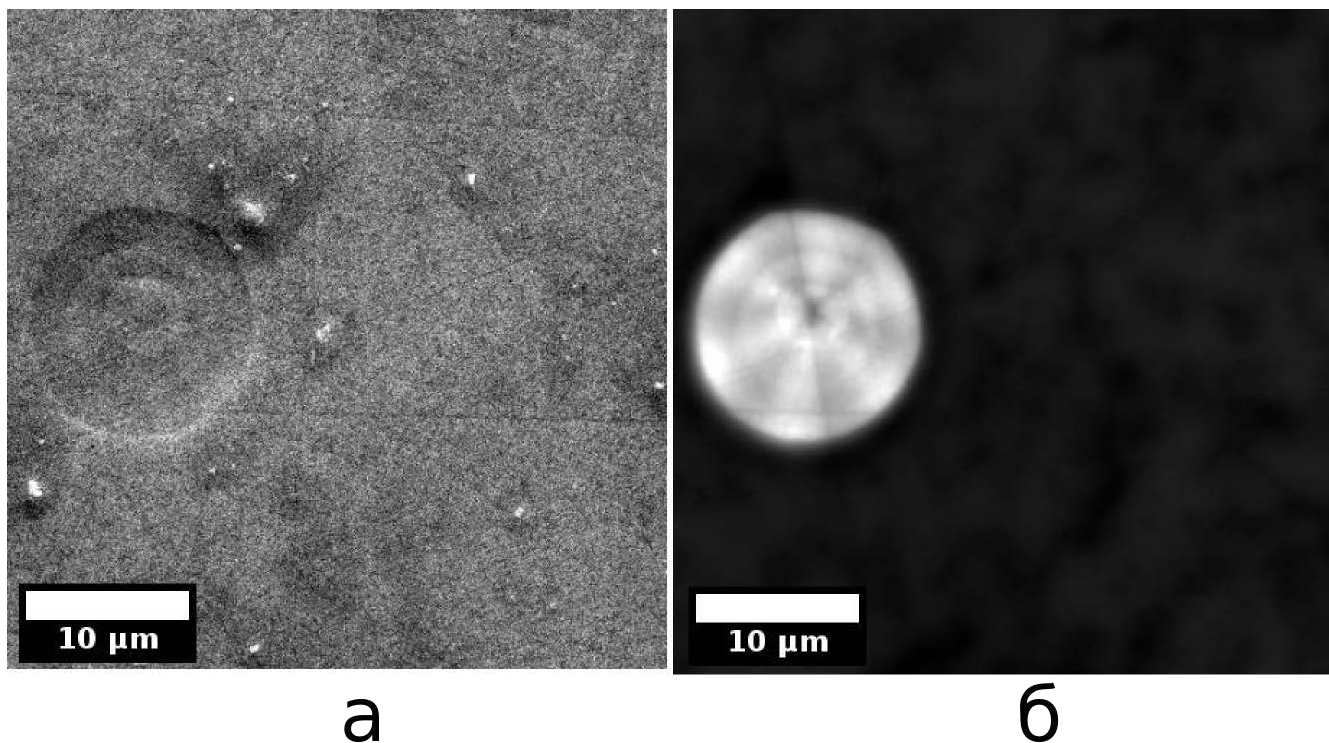


Рис. 48: Поверхность слоя GaN после шлифовки и химико механической полировки: а) изображение с РЭМ, б) панхроматическая катодолуминесценция того же участка.

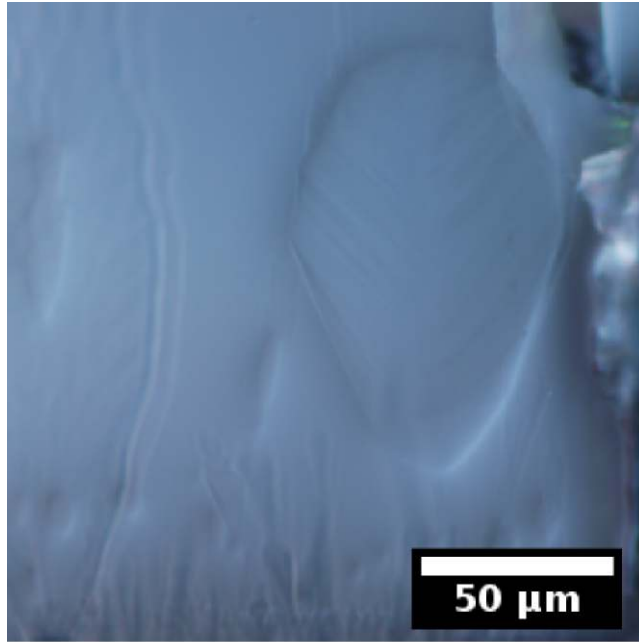
полировки на месте ямок образуются впадины, глубиной менее 1 мкм (рис. 48а). При исследовании катодолуминесценции при комнатной температуре обнаружено, что интенсивность межзонного излучения на месте ямки выше (рис. 48а).

На рисунке 49 приведены изображения среза, параллельного плоскости $(10\bar{1}0)$ и проходящего через заросшую ямку. Так же, как и на срезе вдоль плоскости (0001) , проявляется неоднородность интенсивности катодолуминесценции и скорости химико-механической полировки.

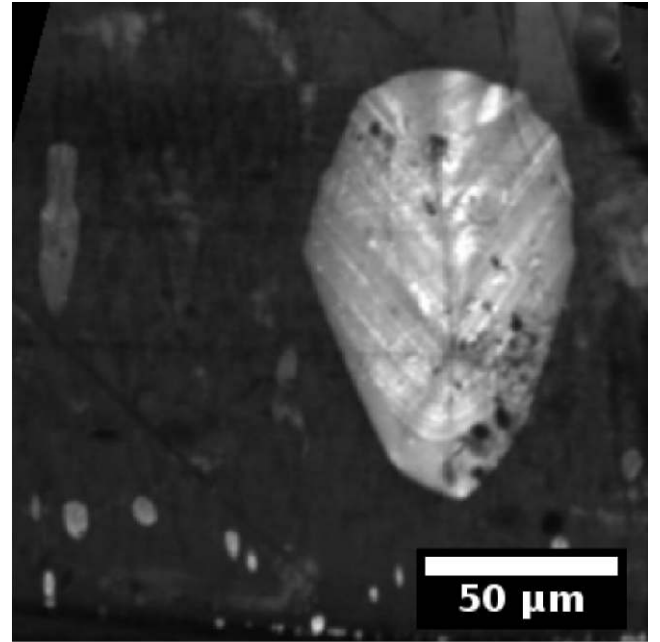
Спектры катодолуминесценции и фотолюминесценции. Спектры катодолуминесценции областей, выросших под полуполярной плоскостью грани ямки и под плоскостью (0001) приведены на рис. 50. Измерения люминесценции производились при комнатной температуре. В обоих спектрах наблюдаются пик, соответствующий ширине запрещенной зоны GaN (370 нм, 3.35 эВ), при этом интенсивность излучения из материала под ямкой в 10 раз выше.

2.3.4 Механизмы образования ямок роста

Для определения основных причин образования ямок при выращивании объемных слоев GaN была исследована серия из 35 пленок GaN толщиной более 2 мкм, выращенных в двухстадийном процессе. Было обнаружено 4 основных механизма образования ямок роста.



а



б

Рис. 49: Срез слоя GaN, проходящий через заросшую ямку, после химико-механической полировки. а) оптическое изображение б) панхроматическая катодолуминесценция того же участка.

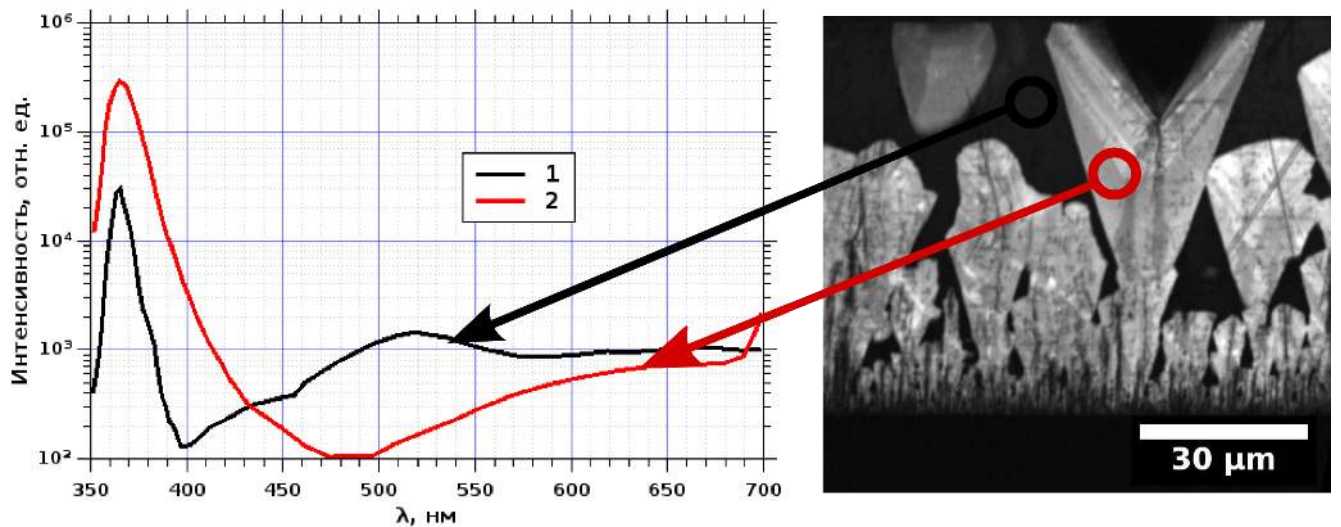


Рис. 50: Панхроматическое катодолуминесцентное изображение среза пленки (справа) и спектры катодолуминесценции в разных областях среза (слева). Измерение проводилось при комнатной температуре.

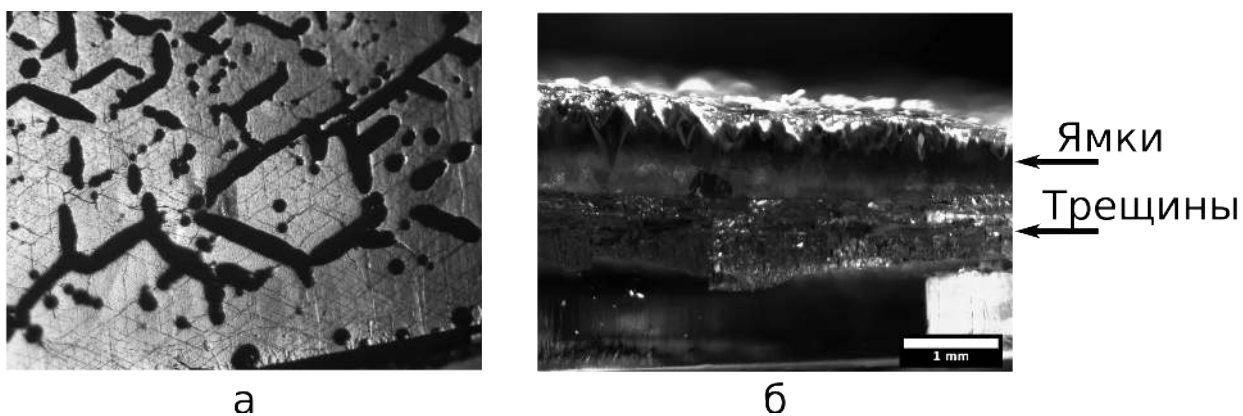


Рис. 51: Ямки роста, образовавшиеся над трещинами. а) Слой GaN с сеткой трещин с ямками роста, образовавшимися над ростовыми трещинами. (микрофотография в проходящем свете) б) Фотография среза толстого слоя GaN с ямками роста, возникшими над слоем трещин.

- Коалесценция островков на начальном этапе роста в трехмерном режиме. Образующиеся при этом многочисленные ямки заращаются при переходе к высокотемпературному режиму.
- Трещины, возникшие в процессе роста.
- Различные виды загрязнений:
 - Посторонние частицы, в основном продукты паразитного осаждения
 - Дефекты подложки
 - Загрязнение подложки
- Неправильно ориентированные включения, в частности инверсные домены, возникшие в процессе зародышеобразования.

2.3.4.1 Трещины

Трещины возникают в процессе выращивания GaN из-за растягивающего напряжения. Причины возникновения ростового растягивающего напряжения рассмотрены подробнее в главе 3.

На рисунке 51а показана пленка GaN, в которой трещины декорированы ямками роста. Срез объемного слоя GaN толщиной 3 мм показан на рис. 51б. Видны три слоя приблизительно одинаковой толщины: прозрачный бездефектный нижний слой, слой с трещинами и расположенный над трещинами слой с большим количеством ямок роста.

При продолжительных ростовых процессах в возникших трещинах начинается процесс разложения GaN с выделением жидкого галлия. Капли галлия, попадающие на поверхность, становятся центрами образования ямок роста.

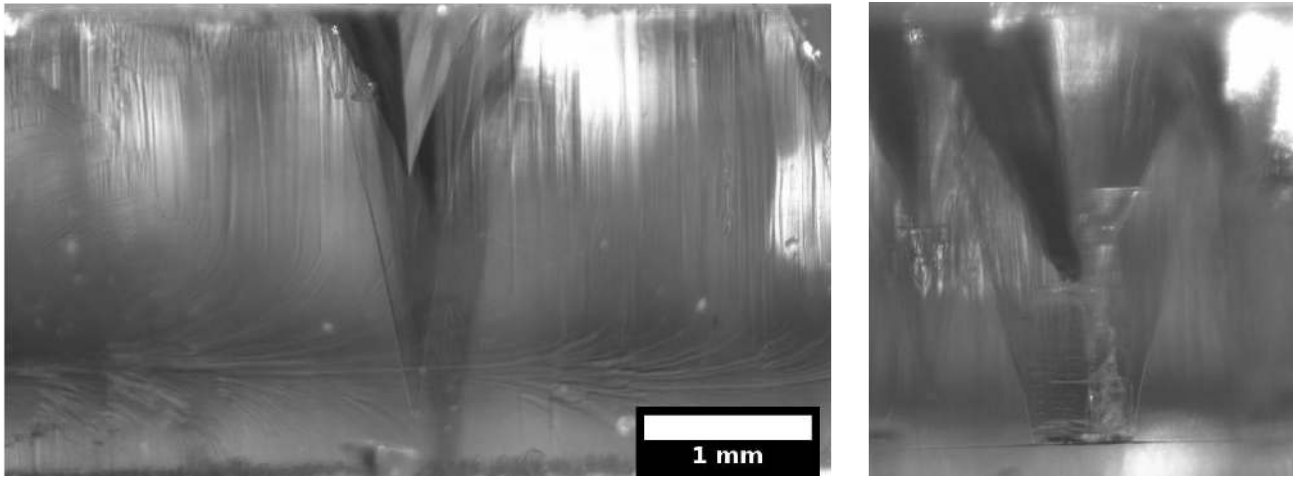


Рис. 52: Микрофотографии поперечного сечения толстых слоев GaN с ямками роста, возникший из-за попадания посторонней частицы на поверхность пленки GaN в процессе роста.

2.3.4.2 Посторонние частицы

Частицы, попадающие на поверхность пленки в процессе роста, являются одной из причин возникновения ямок роста, особенно при продолжительных ростовых процессах. Срезы пленок с ямками, возникшими над упавшими посторонними частицами, показаны на рис. 52.

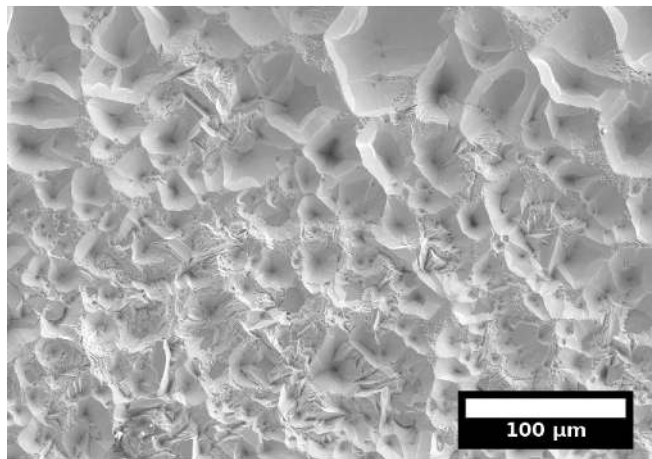
Основным источником посторонних частиц в ХГФЭ реакторе является паразитное осаждение на деталях реактора. По мере роста поликристаллического осадка увеличивается вероятность падения частиц осадка на подложку. Также при исследовании пленок были обнаружены металлические частицы, вероятнее всего являющиеся продуктами коррозии труб газовой системы, и частицы кварца.

2.3.4.3 Поликристаллические включения

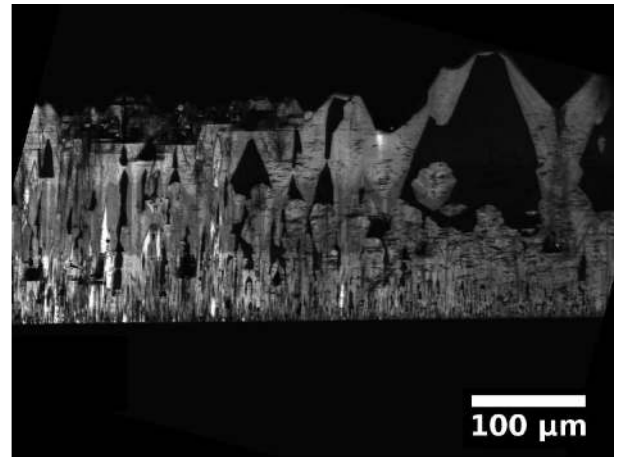
Образование зародышей, кристаллографическая ориентация которых не совпадает с ориентацией подложки, приводит появлению на поверхности областей, где скорость роста отличается от скорости роста поверхности ненарушенного кристалла. Это приводит к возникновению ямки над разориентированной областью с меньшей скоростью роста.

Разориентированные зародыши могут возникать на бездефектной подложке сапфира при высоком пересыщении на этапе зародышеобразования. Дефекты на поверхности подложки способствуют образованию разориентированных зародышей. Такими дефектами являются:

- посторонние загрязнения
- искусственно нанесенная маска
- особенности рельефа подложки, например вытравленные в подложке ямки.



а



б

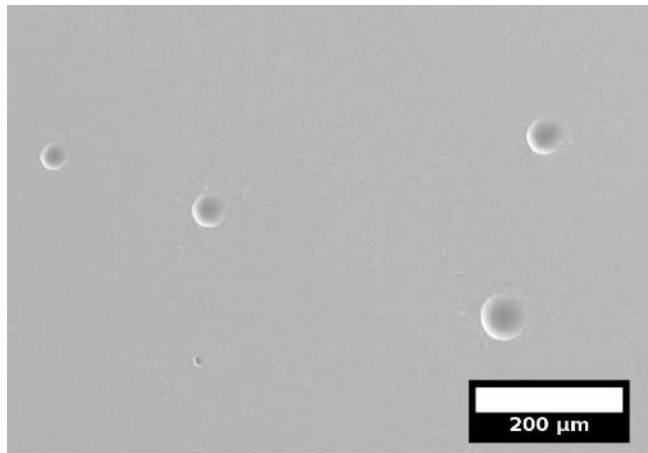
Рис. 53: Пленка нитрида галлия толщиной 240 мкм, выращенная в двухстадийном процессе. Условия ростового процесса на первой стадии соответствовали трехмерному режиму роста, на второй стадии – двумерному. (а) РЭМ–снимок поверхности пленки. (б) Католюминесцентный панхроматический снимок среза пленки.

Зародышеобразование на подложке сапфира. На рис. 53 приведены РЭМ и КЛ изображения пленок GaN, выращенных на одинаковых подложках сапфира в две стадии без использования низкотемпературного буферного слоя и каких–либо промежуточных слоев. Рост проводился при температуре 1040°C. Скорость роста на первой стадии составила 140 мкм/час, на второй стадии – 70 мкм/час. Различались процессы величиной потока аммиака на первой стадии роста, составлявшей 1.2 слм и 1.3 слм, соответственно. Как было показано в разделе 2.1.2, при температуре 1040°C и скорости роста 140 мкм/час, увеличение потока аммиака с 1.2 слм до 1.3 слм приводит к появлению в пленке поликристаллических включений.

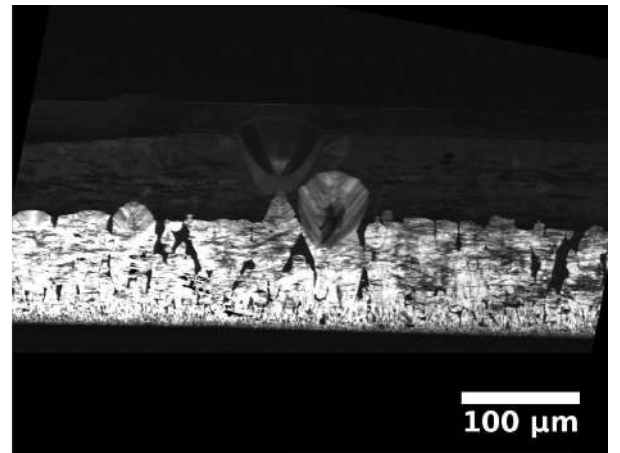
На рис. 53а показана поверхность пленки, выращенной при потоке аммиака на первой стадии 1.3 слм. Поверхность пленки крайне неоднородна. Исследование полированного среза этой пленки (рис. 53б) показало, структура пленки нарушена начиная с границы подложка/пленка. Уменьшение на второй стадии скорости роста до 70 мкм/час не привело к ожидаемому сглаживанию поверхности и зарастанию ямок.

Предотвратить образование поликристаллических включений и, тем самым, избежать образования дефектов, позволило уменьшение потока аммиака на первой стадии до 1.2 слм. РЭМ изображение пленки, выращенной при потоке аммиака на первой стадии 1.2 слм, приведено на рис. 54а. На католюминесцентном изображении среза пленки видно, что многочисленные ямки, возникшие во время первой стадии, заросли после изменении режима роста с трехмерного на двумерный при переходе ко второй стадии ростового процесса.

Подложки с маской. Поликристаллические включения образуются при выращивании слоя на подложке с маской, если зародышеобразование происходит не только в окнах маски,

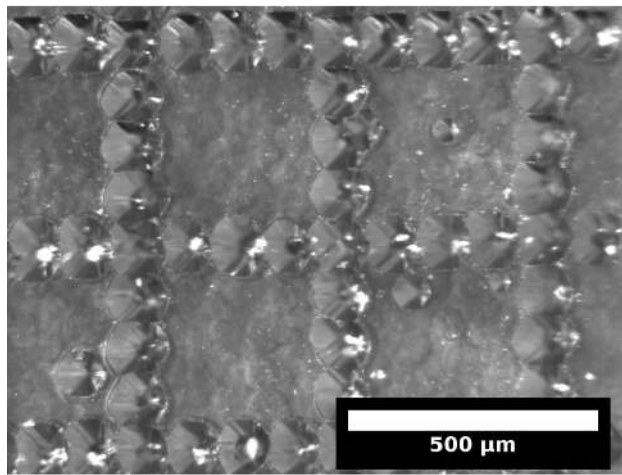


а

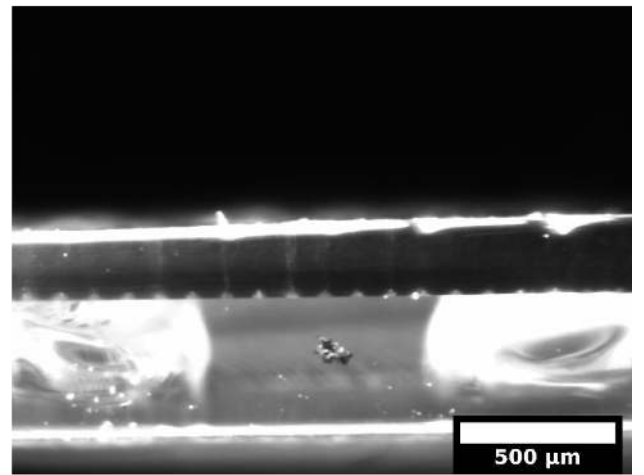


б

Рис. 54: Пленка нитрида галлия толщиной 240 мкм, выращенная в двухстадийном процессе. Условия ростового процесса на первой стадии соответствовали трехмерному режиму роста, на второй стадии – двумерному. (а) РЭМ–изображение поверхности пленки (б) катодоллюминесцентный панхроматический снимок среза пленки.



а



б

Рис. 55: Пленка GaN, выращенная на подложке сапфира с нанесенной маской из оксида кремния: микрофотография поверхности пленки (а) и среза пленки (б). Маска представляла собой прямоугольный массив отдельно стоящих кружков диаметром 10 мкм. Над каждым кружком маски на поверхности пленки расположены ямки.

но и на материале маски. На рис. 55а приведена фотография поверхности пленки, выращенной на подложке с маской. Маска представляла собой прямоугольный массив, состоящий из кружков диаметром около 10 мкм. Над каждым таким кружком образовалась ямка роста. Как видно на рис 55б, под каждой ямкой роста есть нарушенная область, идущая от самой маски.

Предотвратить зародышеобразование на маске можно несколькими путями

- Понизить пересыщение на ранних этапах роста пленки до тех пор пока пленка не коалесцирует и не закроем собой маску.
- Использовать специальные материалы для маски, такие как вольфрам, на которых зародышеобразование нитрида галлия подавлено [289]. Также следует уделять повышенное внимание качеству маски, так как зародыши в первую очередь образуются на дефектах маски.

2.3.5 Заращение ямок

В большинстве изученных пленок под поверхностью были обнаружены следы ямок, возникших, а затем полностью заросших. Примеры таких следов приведены на рис. 56 и 59. Исследование формы этих следов обнаружило два типичных сценария заращения ямки:

- заращение без изменения огранки ямки, начинающееся при изменении параметров ростового процесса.
- заращение, начинающееся спонтанно, при неизменных параметрах ростового процесса, и сопровождающееся изменением огранки ямки.

2.3.5.1 Заращение без изменения огранки при изменении условий роста

При изучении двухстадийного процесса, описанного в разделе 2.2.1.5, было обнаружено, что ямки роста, образовавшиеся в процессе трехмерного роста, зарастают при изменении режима роста на двухмерный. Сечение пленки, выращенной в двухстадийном процессе, показано на рис. 56. Видно, что процесс заращения начинается для всех ямок одновременно и приводит к полному их исчезновению.

2.3.5.2 Спонтанное заращение

Также при изучении пленок был обнаружен механизм заращения ямок, не связанный с изменением условий ростового процесса:

- в процессе трехмерного роста с увеличением толщины пленки уменьшается плотность ямок роста, в то время как средний размер оставшихся ямок увеличивается.

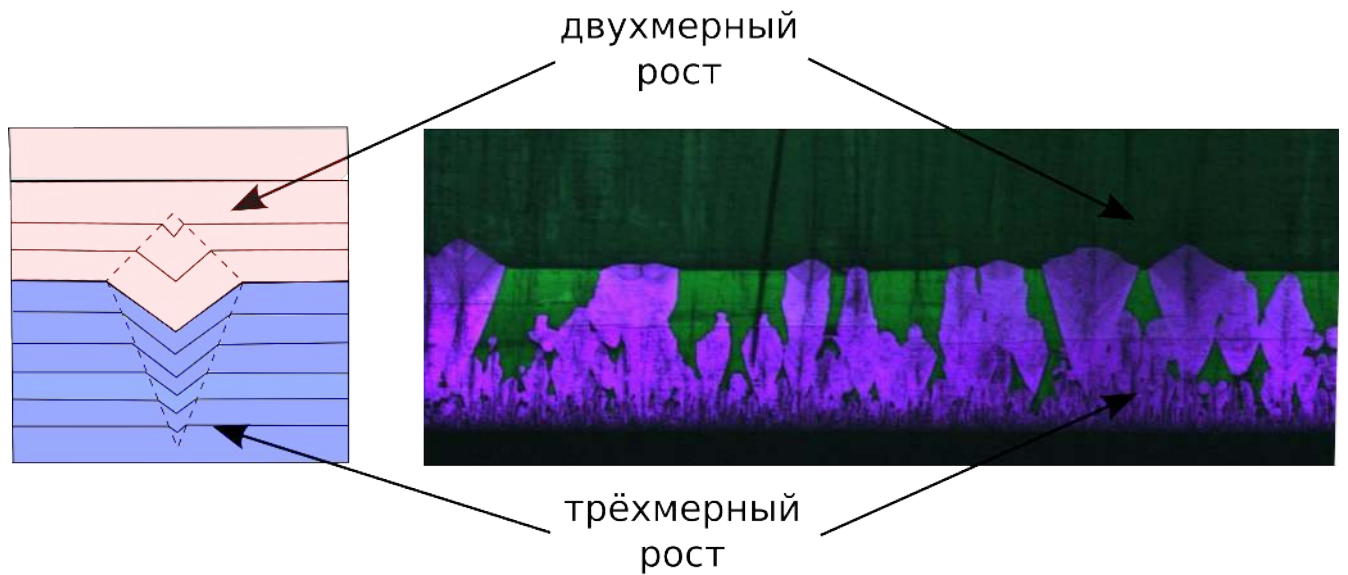


Рис. 56: Заращение ямок, вызванное изменением режима роста. а) Схематическое изображение процесса. При выращивании в трехмерном режиме скорость роста грани ямки ниже скорости роста плоскости (0001), вследствие чего ямка увеличивается. Изменение режима роста на двухмерных приводит к увеличению скорости роста грани ямки относительно скорости роста грани (0001), что приводит к заращению ямки. б) Катодолюминесценция среза пленки. Для удобства восприятия, ультрафиолетовая часть спектра отображена фиолетовым цветом.

- при выращивании толстых слоев были обнаружены следы ямок, достигших в процессе роста размеров в сотни микрон, а затем заросших. Исследование этих следов позволило определить, что процесс спонтанного зарастания связан с образованием быстрорастущей грани на дне ямки.

Уменьшение плотности ямок роста с увеличением толщины. На рисунке 57 показаны изображения поверхности и срезов трех пленок, выращенных при одинаковых параметрах ростового процесса, но с различной продолжительностью роста. Температура составляла 1040°C , поток $\text{HCl} = 40$ ссм/мин, поток $\text{NH}_3 = 1200$ ссм/мин, скорость роста 120 мкм/час, продолжительность процесса роста составляла 30, 60 и 120 минут. Микрофотографии поверхности и результаты исследования катодолюминесценции срезов этих пленок приведены на рис. 57. Подсчет числа ямок показал, что с увеличением толщины плотность ямок экспоненциально уменьшается (рис. 58б). Также, с увеличением толщины размер наиболее крупных линейно растет (рис. 58в).

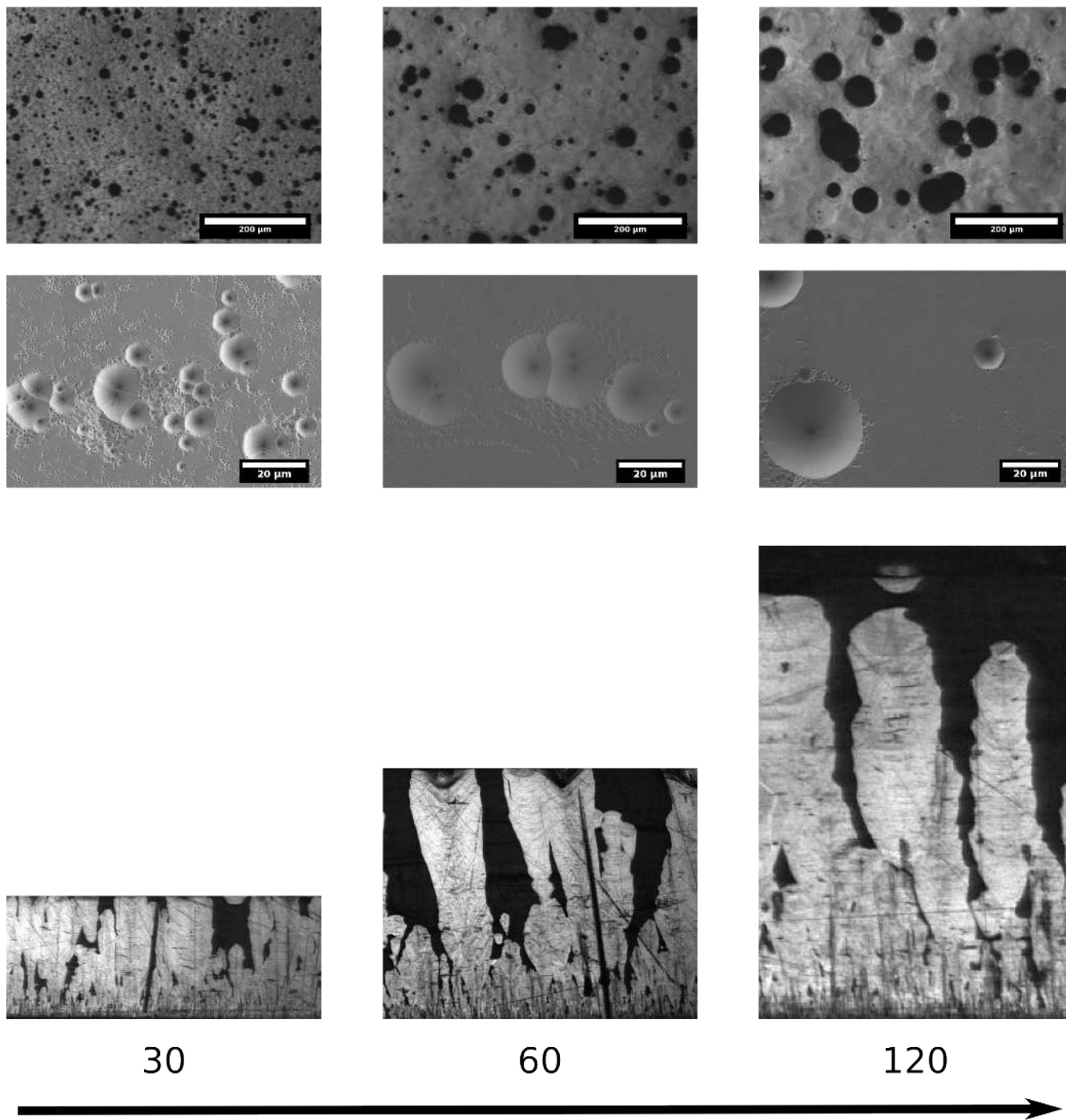
Заросшие ямки в толстых пленках. Ямки роста в слоях толщиной более миллиметра немногочисленны и плотность их не превышает 10 см^{-2} . Размеры их достигают сотен микрометров, что позволяет детально исследовать особенности следов, оставляемых такими ямками, с помощью оптической микроскопии.

На рис. 59 приведены микрофотографии ямок, находящихся на разных этапах процесса спонтанного зарастания.

На рис. 59а показана ямка, ограниченная плоскостями $(11\bar{2}2)$, след которой начинается в точке 1 и расширяется с увеличением толщины пленки, то есть диаметр ямки в процессе роста линейно увеличивается.

На рисунке 59б видна ямка, на дне которой имеются грани, имеющие больший угол относительно оси (0001) , чем плоскость $(11\bar{2}2)$. След, оставляемый этими высокоугловыми гранями, начинается в точке 3, расположенной выше точки 1, в которой начинается след ямки, следовательно высокоугловые грани возникли существенно позже, чем ямка. Также, след высокоугловых граней расширяется быстрее, чем след ямки, следовательно относительная доля высокоугловых граней в огранке ямки увеличивается с ростом толщины пленки и в конце концов должна привести к смене огранки ямки роста.

Фотография полностью заросшей ямки показана на рис. 59в. В процессе развития ямки, на ее дне образовались высокоугловые грани. После того как высокоугловые грани заполнили всю ямку (точка 4), ее размер начал уменьшаться и ямка заросла (точка 5).



30

60

120

Продолжительность роста, минут

Рис. 57: Пленки GaN, выращенные при одинаковых условиях в течение 30, 60 и 120 минут. Верхний ряд – оптические микрофотографии поверхности пленок, средний ряд – РЭМ изображение поверхности пленок, нижний ряд – панхроматическая катодолуминесценция среза пленок при комнатной температуре.

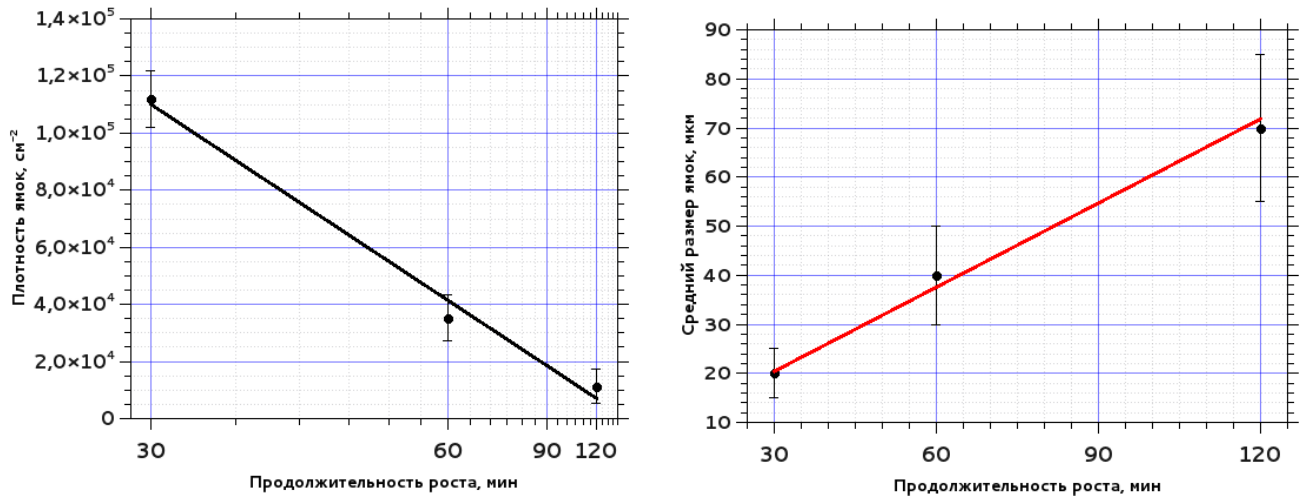


Рис. 58: Изменение размера и плотности ямок роста с увеличением толщины пленки: а) Зависимость плотности ямок от продолжительности ростового процесса. б) Зависимость среднего размера 10% самых крупных ямок от продолжительности ростового процесса.

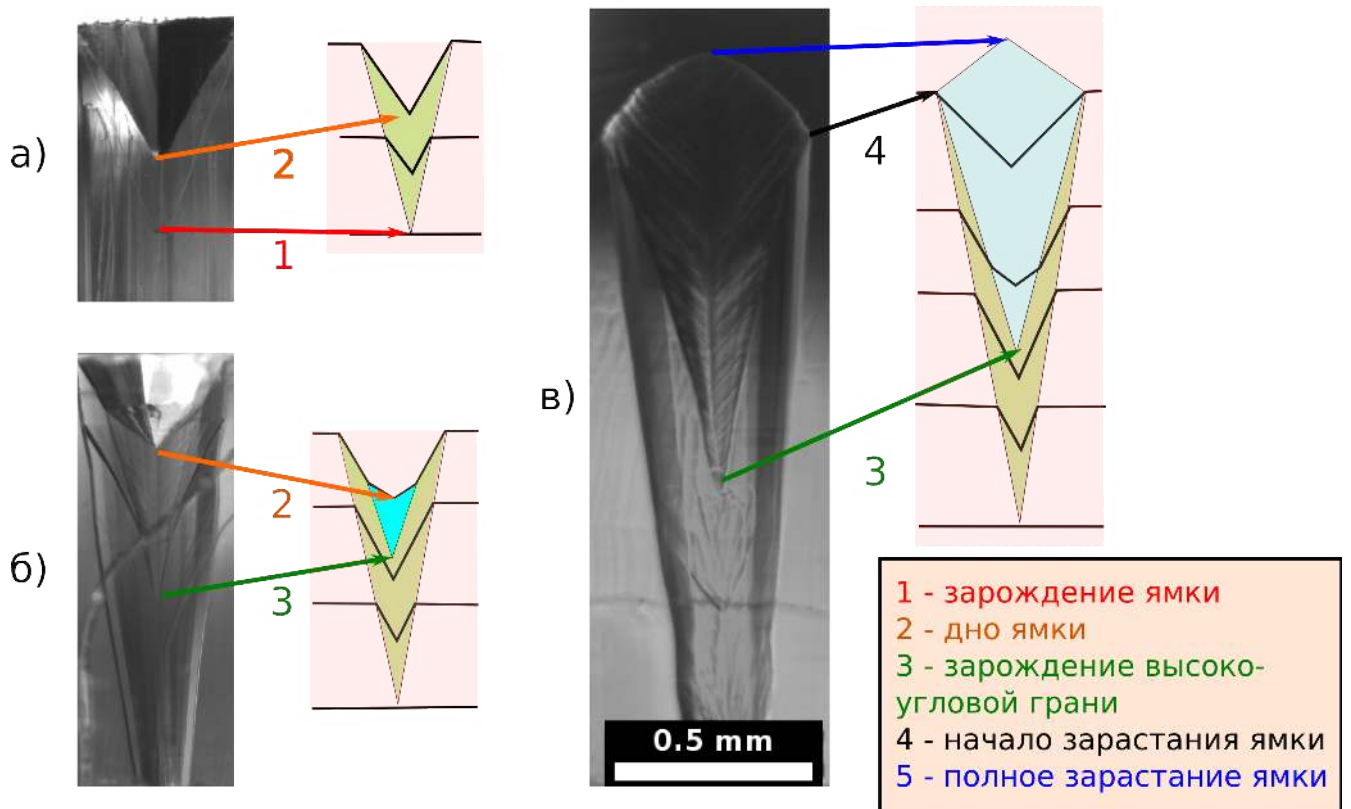


Рис. 59: Различные стадии процесса спонтанного зарастания ямки. а) Ямка на поверхности пленки, ограниченная плоскостями с низкой скоростью роста б) Ямка, ограниченная плоскостями с низкой скоростью роста, на дне которой образовались высокоугловые грани с большей скоростью роста. в) полностью заросшая ямка.

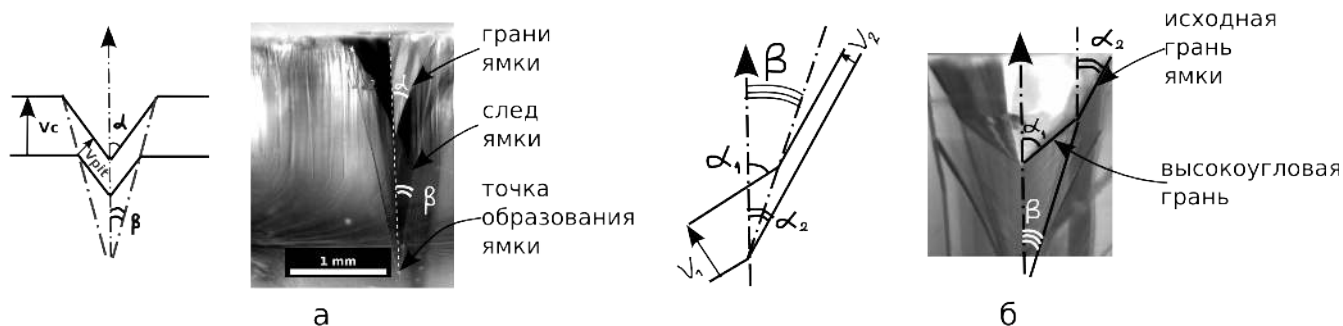


Рис. 60: Кинематика роста и зарастания ямок. а) Эволюция V-образной ямки б) Эволюция ямки с высокоугловыми гранями на дне.

2.3.5.3 Эволюция поверхности кристалла с ямкой. Условие зарастания ямок роста

Зарастание при изменении режима роста. Рассмотрим, как будет изменяться в процессе роста поверхность с ямкой определенного размера и огранки (рис 60а). Будет ли ямка уменьшаться или увеличиваться в процессе роста пленки, зависит от соотношения скорости роста плоскости, образующей грани ямки, V_{pit} , и скорости роста плоскости, на которой ямка расположена, V_c .

$$\frac{v_{pit}}{v_c} = (\tan \alpha - \tan \beta) \cos \alpha. \quad (2.5)$$

Для зарастания ямки, необходимо чтобы:

$$V_{pit} > V_c \sin \alpha \quad (2.6)$$

Если приведенное неравенство выполняется для всех возможных огранок ямок, плоскость устойчива к возникновению ямок роста, в противном случае образовавшиеся ямки будут неограниченно расти.

Зарастание при образовании быстрорастущей грани. Как было показано в разделе 2.3.5.2, ямки также зарастают при возникновении быстрорастущей грани у основания ямки. Кинематика этого процесса рассмотрена на рис. 60б. Дно ямки образовано гранью 1, расположенной под углом α_1 к нормали плоскости роста, стенки ямки образованы плоскостью 2, расположенной под углом α_2 . Площадь, занимаемая гранью 1 будет увеличиваться или уменьшаться в зависимости от соотношения скоростей роста v_1 и v_2 и углов наклона граней α_1 и α_2 :

$$\tan \beta = \frac{v_2 \sin \alpha_1 - v_1 \sin \alpha_2}{v_2 \cos \alpha_1 - v_1 \cos \alpha_2}. \quad (2.7)$$

Относительная доля площади ямки, занимаемая быстрорастущими гранями, увеличива-

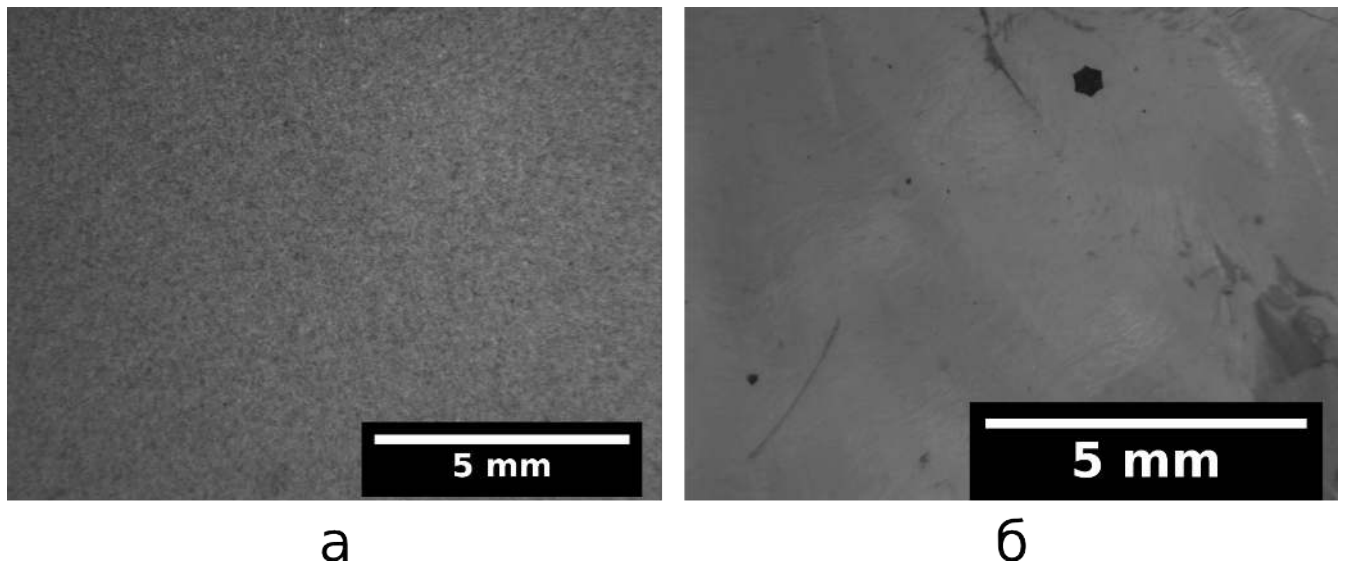


Рис. 61: Слои GaN с пониженной плотностью ямок роста. а) Слой GaN толщиной 100 мкм с плотностью ямок роста $< 1 \text{ см}^{-2}$. б) Слой GaN толщиной 3 мм с плотностью ямок роста $\sim 1 \text{ см}^{-2}$.

ется при $\tan \beta > 0$, следовательно, изменение огранки ямки произойдет при

$$v_1 \sin \alpha_2 > v_2 \sin \alpha_1. \quad (2.8)$$

Заращение произойдет после изменения огранки ямки на высокоугловые грани, если для высокоугловых ямок выполняется условие (2.6).

Зависимость скорости роста граней от размера ямки. Замечено, что питы малых субмикронных размеров не увеличиваются в процессе роста. Вероятной причиной этого является существенный вклад поверхностной диффузии в перенос частиц к граням пита.

Если размер грани ямки d меньше, чем длина поверхностной диффузии, то скорость ее роста будет отличаться из-за диффузионного переноса с соседних граней [250]. Поэтому ямки размером меньшим l_d могут зарастать, несмотря на то, что ямки с той же огранкой, но $d > l_d$ разрастаются. Чем выше поверхностная диффузия, тем больший размер должна иметь возмущенная область, чтобы образовался разрастающаяся ямка.

2.3.6 Получение слоев с низкой плотностью ямок

Получение пленок с плотностью ямок менее 1 см^{-2} стало возможно при ликвидации всех типов загрязнений реактора и дефектов подложки, и использовании явления заращения ямок:

- Оптимизация конструкции реактора позволила уменьшить паразитное осаждение на деталях реактора над подложкой и сократить число частиц, падающих на подложку.

- Использование низкотемпературного буферного слоя позволило обеспечить одинаковую ориентацию зародышей и исключить формирование инверсных доменов.
- Выращивание промежуточного слоя GaN в трехмерном режиме позволило уменьшить величину ростового напряжения и подвить растрескивание слоя GaN в процессе роста.
- Переход к двумерному росту привел к увеличению скорости роста граней ямок и позволил зарастить все ямки, образовавшиеся в процессе трехмерного роста.

Изображения пленок с низкой плотностью ямок, выращенных по описанной технологии, приведены на рис. 61.

2.3.7 Выводы

Исследованы механизмы возникновения ямок на поверхности GaN в процессе роста. Детально рассмотрен такой механизм образования ямок как локальное понижение скорости роста, вызванное каким-либо дефектом на поверхности. Обнаружено, что при выращивании толстых слоев нитрида галлия, основными дефектами, вызывающими образование ямок, являются посторонние частицы и трещины.

Определены два основных механизма зарастания ямок:

- зарастание при изменении условий роста, приводящего к увеличению скорости роста граней ямки относительно скорости роста грани, образующей поверхность пленки. Форма ямки в процессе зарастания при этом не изменяется. Этот процесс наблюдается при изменении режима роста с трехмерного на двумерный, что используется в двухстадийном процессе для зарастивания всех ямок, образовавшихся на начальной стадии, выращиваемой в трехмерном режиме.
- зарастание при образовании на дне ямки граней с относительно высокой скоростью роста. Данный процесс происходит самопроизвольно при неизменных условиях ростового процесса, то есть соотношения скоростей разных граней при этом остаются неизменными. Такое зарастание наблюдается при трехмерном, так и при двумерном режиме роста. При выращивании в трехмерном режиме оно приводит к экспоненциальному уменьшению плотности ямок с увеличением толщины пленки.

2.4 Выводы

В главе рассмотрены следующие аспекты выращивания слоев GaN:

Подготовка подложки перед выращиванием слоя GaN. Показано, что для предотвращения образования поликристаллической пленки, желательное использование низкотемпературного зародышевого слоя GaN или темплейта GaN, полученного методом МОГФЭ.

Режимы роста. Описана морфология пленок для двух наблюдаемых при ХГФЭ режима роста GaN: двумерном и трехмерном. Выращенные в разных режимах слои различаются шероховатостью поверхности, огранкой ямок роста и величиной растягивающего ростового напряжения, причем при изменении режима роста скачкообразно изменяются все перечисленные параметры.

Пленки, выращенные в трехмерном режиме, имеют шероховатую поверхность. Ямки роста в таких пленках имеют форму перевернутого конуса с углом раствора более 80° градусов. Растрескивания пленок в процессе роста не наблюдается, что говорит об отсутствии большого ростового напряжения.

Пленки, выращенные в двумерном режиме имеют гладкую поверхность. Ямки роста имеют форму шестигранной пирамиды с углом раствора $57^\circ \dots 60^\circ$. Трещины, образующиеся в процессе роста внутри таких пленок, свидетельствуют о существенном растягивающем ростовом напряжении.

Исследована зависимость наблюдаемого режима роста от параметров ростового процесса. Обнаружено, что определяющими параметрами являются температура и скорость роста. Скорость роста $v_{2D \rightarrow 3D}$, при превышении которой происходит переход к трехмерному режиму роста, экспоненциально зависит от температуры:

$$v_{2D \rightarrow 3D} = v_0 \exp \left(-E \left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0} \right) \right), \quad (2.9)$$

где T – температура, k – постоянная Больцмана, а $E = 7.5 \pm 0.5$ эВ, $v_0 = 100$ мкм/час и $T_0 = 1320$ К – экспериментально определенные параметры.

Ямки роста. Рассмотрен характерный для ХГФЭ GaN дефект поверхности – ямка роста. Определено, что основными причинами образования ямок роста при длительных ростовых процессах являются посторонние частицы и трещины, возникшие в пленке GaN в процессе роста. Обнаружены два пути зарастания ямок: увеличение скорости роста грани ямки и образование на дне ямки высокоугловой грани с высокой скоростью роста.

Глава 3

Упругие напряжения и растрескивание в подложке и слое GaN

Упругие напряжения – одна из ключевых проблем в технологии выращивания толстых слоев GaN.

Основные механизмы возникновения напряжения при выращивании нитрида галлия на подложке сапфира рассмотрены в разделе 3.1. Особое внимание уделяется так называемому “ростовому” напряжению – растягивающему напряжению, возникающему в слое GaN в процессе роста.

Результаты исследования растрескивания пленок GaN в процессе ХГФЭ приведены в разделе 3.2. На основе данных о типе и плотности трещин получена оценка абсолютной величины напряжения, имевшегося в пленке во время роста. Определена зависимость напряжения от режима роста, температуры, скорости роста и угла среза подложки.

Рассмотрен метод уменьшения напряжения в пленке GaN путем разделения пленки на механически несвязанные области. Показана эффективность такого подхода для уменьшения кривизны и предотвращения растрескивания в толстых слоях GaN, выращенных на подложке сапфира.

В заключительной части главы проанализирован процесс самопроизвольного отделения объемного слоя GaN от подложки в процессе охлаждения. Проблемой такой технологии отделения подложки является раскалывание слоя GaN. Предложено несколько путей предотвращения раскалывания.

3.1 Механизмы возникновения упругих напряжений

Процесс роста эпитаксиальных слоев обычно сопровождается формированием встроенных упругих напряжений (далее просто напряжений), и процесс хлорид–гидридной эпитаксии GaN не является исключением. Встроенные напряжения вызывают изгиб подложки, рас-

трескивание и отслоение пленки, образование дислокаций несоответствия.

Известно множество механизмов возникновения напряжений в выращиваемых пленках [290, 291]. В процессе выращивания объемного GaN наиболее важны следующие эффекты:

- термические напряжения, вызванные различием теплового расширения GaN и материала подложки или неоднородным нагревом кристалла GaN [292].
- несоответствие постоянных решетки GaN и материала подложки [275].
- растягивающее ростовое напряжение [38].

3.1.1 Термическое напряжение

Термическое напряжения возникают в кристалле из-за неоднородного термического расширения разных частей кристалла. Причиной неоднородного расширения может быть неоднородный нагрев, или различие коэффициента термического расширения (КТР) материалов подложки и кристалла.

3.1.1.1 Неоднородный нагрев

Для иллюстрации рассчитаем, насколько велики могут быть напряжения, вызванные неоднородностью нагрева кристалла GaN.

Вертикальная неоднородность нагрева. Пусть кристалл представляет собой пластину толщиной 1 мм, и нагревается с одной стороны до температуры 1300 К. Пусть также противоположная сторона кристалла имеет оптический контакт с абсолютно черным телом, имеющим температуру 0 К. Как известно [211], тепловой поток, уносимый излучением с единицы площади составляет

$$W_r = \epsilon_{GaN} \sigma T^4, \quad (3.1)$$

где ϵ_{GaN} – излучательная способность GaN, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{Вт}/(\text{м}^2\text{К})$ – постоянная Стефана-Больцмана. Поток тепла, обусловленный теплопроводностью, составляет

$$W_c = \frac{\lambda \Delta T}{h}, \quad (3.2)$$

где h – толщина слоя GaN, λ – коэффициент теплопроводности GaN (при температуре 1300 К $\lambda \approx 70 \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ [293]). В стационарном состоянии $W_r = W_c$, что позволяет определить перепад температур

$$\Delta T = \frac{\alpha_{GaN} \sigma T^4 h}{\lambda} \lesssim 2.0 \text{К}, \quad (3.3)$$

и оценить наибольшую величину напряжения

Таблица 4: Коэффициенты теплового расширения материалов подложек, усредненные в диапазоне $20^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$, рассчитанные по данным [295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303] и тепловые напряжения в тонкой ($h_f \ll h_s$) пленке GaN при охлаждении с температуры роста 1000°C до комнатной температуры. Положительным значениям соответствуют растягивающие напряжения в пленке, отрицательным – сжимающие.

Материал подложки	$\langle \alpha_{sub} \rangle \cdot 10^6 K^{-1}$	$\langle \alpha_{GaN} - \alpha_{sub} \rangle \cdot 10^6 K^{-1}$	σ , МПа
GaN ($\perp c$)	5.17	0	0
Al ₂ O ₃ ($\perp c$)	6.92	-1.75	-760
6H-SiC ($\perp c$)	4.46	0.71	310
Si	3.98	1.19	520
GaAs	6.89	-1.72	-750
AlN _{вюрцит} ($\perp c$)	5.69	-0.52	-225
AlN _{керамика}	5.39	-0.22	-95

$$\sigma_{max} = \frac{E}{1 - \nu} \alpha \Delta T \lesssim 5 \text{ МПа}. \quad (3.4)$$

Таким образом, относительно высокая теплопроводность GaN и небольшие толщины получаемых слоев позволяют пренебречь тепловым напряжением связанным с неоднородностью нагрева кристалла вдоль вертикальной оси.

Радиальная неоднородность нагрева. Решение задачи о напряжении в круглой пластине при радиально симметричном распределении температуры приведено в [294]. Наибольшая величина напряжения при этом имеет величину порядка

$$\sigma_{max} \approx \frac{1}{3} \alpha \Delta T E, \quad (3.5)$$

где ΔT – перепад температур между центром и краем пластины. Выражение (3.5) обращается в равенство при линейном распределении температуры по радиусу пластины. При разнице температуры в 50 К напряжение в пластине GaN составят 30 МПа.

3.1.1.2 Охлаждение после роста

При гетероэпитаксии, когда пленка и подложка состоят из материалов с разными КТР, термические напряжения формируются после роста, в процессе охлаждения. Величина термического напряжения в тонкой пленке определяется усредненными по температуре КТР нитрида галлия α_{GaN} и подложки α_{sub} , модулем Юнга пленки GaN E_{GaN} и коэффициентом Пуассона ν_{GaN} :

$$\sigma = \int_{T_0}^{T_{gr}} \frac{E_{GaN}}{1 - \nu_{GaN}} (\alpha_{GaN} - \alpha_{sub}) dT \quad (3.6)$$

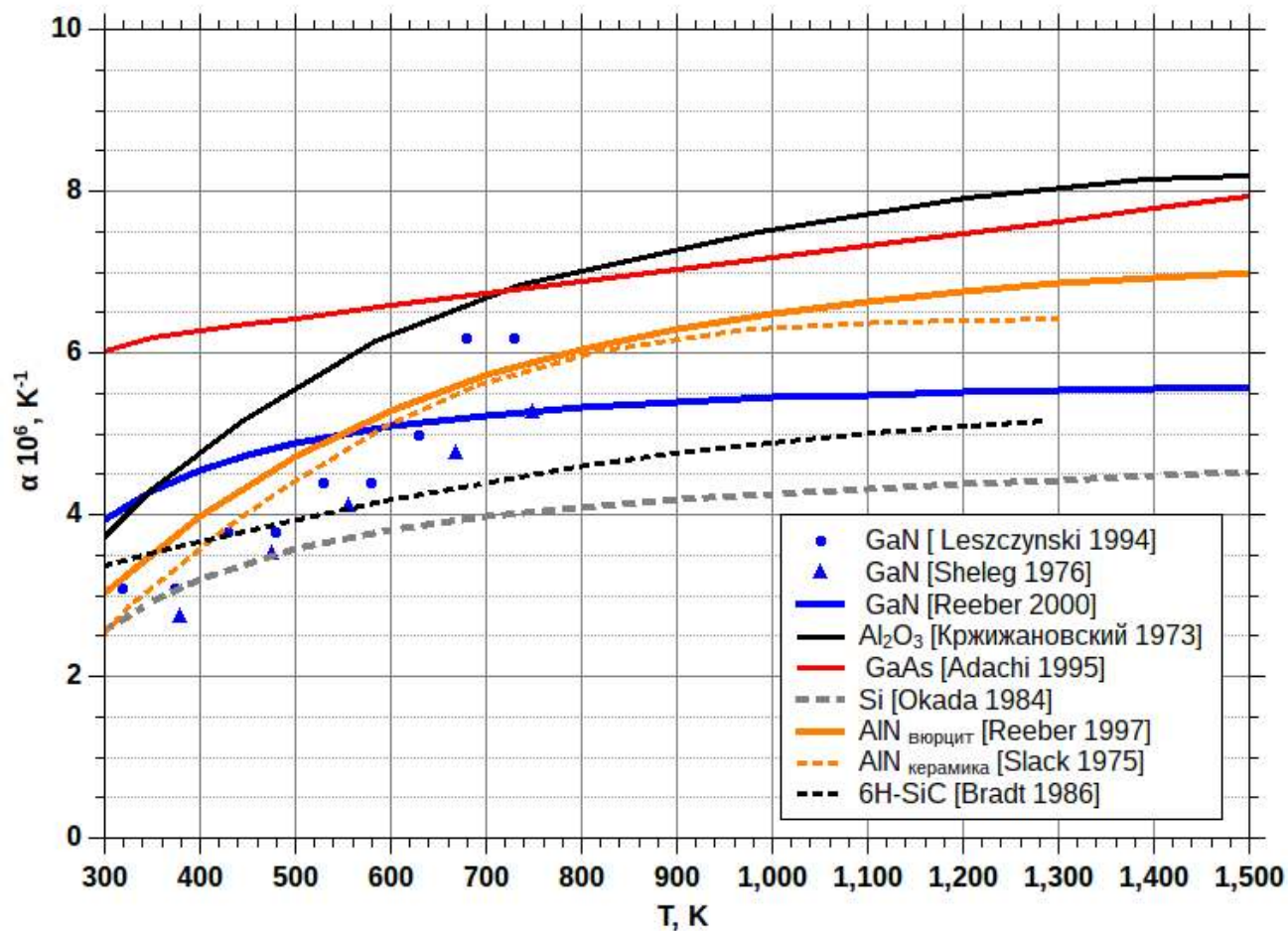


Рис. 62: Температурная зависимость коэффициентов теплового расширения GaN ($\perp c$) [295, 296, 297], сапфира ($\perp c$) [298], кремния [299], карбида кремния 6H ($\perp c$) [300] и арсенида галлия [301], монокристаллического AlN ($\perp c$) [302] и керамики AlN [303].

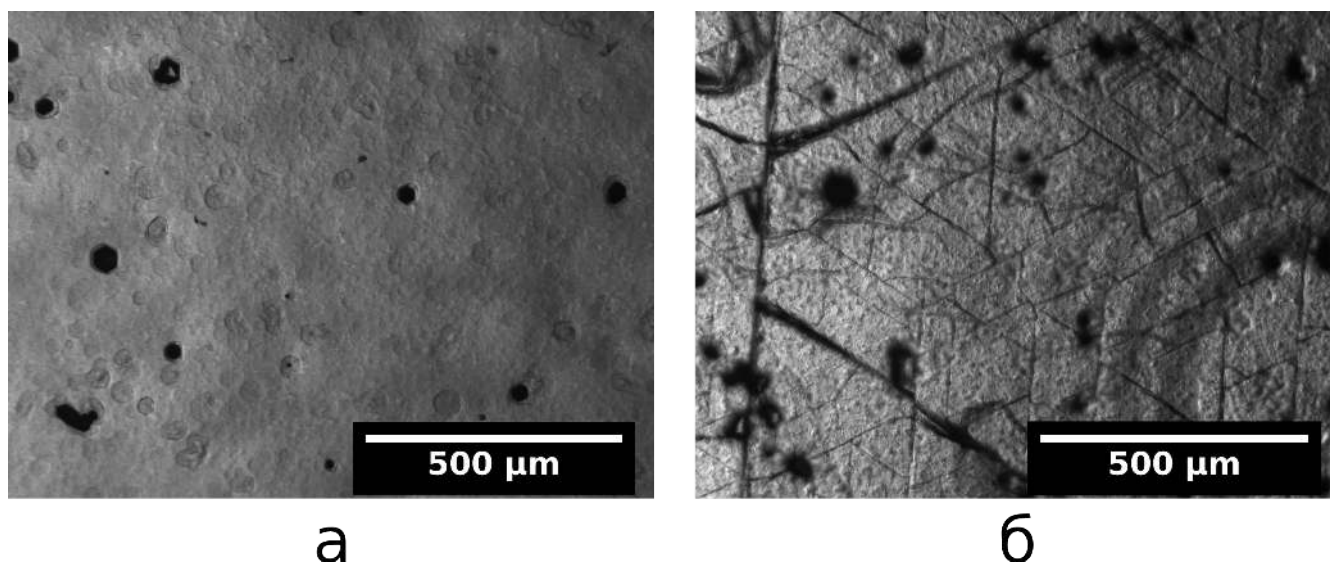


Рис. 63: Пленки GaN толщиной 190 мкм, выращенные в одинаковых условиях на подложке сапфира и на подложке карбида кремния (микрофотографии в проходящем свете). а) Пленка, выращенная на подложке сапфира. б) Пленка, выращенная на подложке карбида кремния.

На рис. 62 приведены данные о КТР нитрида галлия [295, 296, 297], сапфира [298], кремния [299], карбида кремния и арсенида галлия [301], монокристаллического нитрида алюминия [302] и керамики нитрида алюминия [303]. Величины термического напряжения в тонкой пленке GaN на разных подложках, рассчитанные по формуле 3.6, приведены в таблице 4. Наилучшее соответствие с нитридом галлия наблюдается у нитрида алюминия, особенно в виде керамики.

Термические напряжения в пленках GaN на подложках сапфира и SiC. Помимо абсолютной величины различия КТР пленки и подложки, важным вопросом является знак напряжения в пленке: сжимающее или растягивающее. Растягивающее напряжение в пленке нежелательно, так как предел прочности пленки при растягивающем напряжении ниже, чем при сжимающем [304]. Вследствие этого, для выращивания толстых слоев GaN подложки сапфира предпочтительнее подложек карбида кремния, несмотря на большее абсолютное термическое рассогласование.

Пленки GaN, выращенные в одинаковых условиях на подложках сапфира и карбида кремния показаны на рис. 63. Растягивающее термическое напряжение в пленке GaN на карбиде кремния привело к образованию сетки трещин в пленке. В пленке GaN на сапфире трещины отсутствуют.

3.1.2 Несоответствие параметров кристаллической решетки

При наращивании кристаллического материала с постоянной решетки a_e на подложке с иной постоянной решетки a_s , при условии, что растущий кристалл повторяет структуру решетки

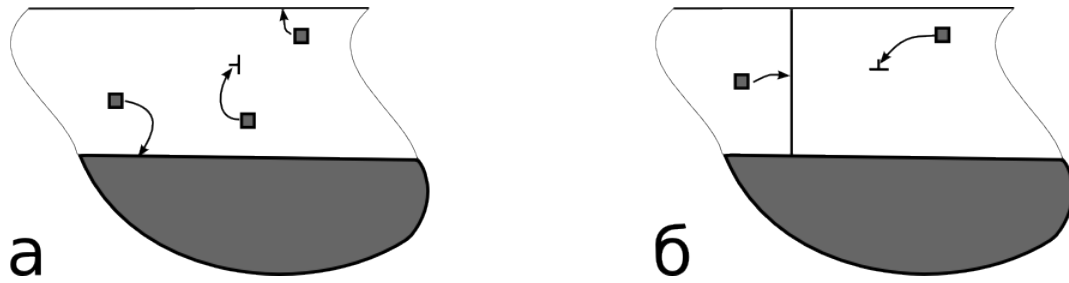


Рис. 64: Поглощение вакансий на различных протяженных дефектах: а) Поглощение вакансий поверхностью пленки, горизонтальными границами зерен и дислокациями с вектором Бюргерса, перпендикулярным плоскости подложки, не приводит к возникновению напряжения. б) Поглощение вакансий вертикальными границами зерен и дислокациями с вектором Бюргерса, параллельным плоскости подложки, приводит к возникновению растягивающего напряжения в пленке.

ки подложки, он оказывается растянутым при $a_e < a_s$, и сжатым при $a_e > a_s$. Величина напряжения несоответствия в пленке при $h_f \ll h_s$

$$\sigma_m = \frac{E}{1 - \nu} \frac{(a_e - a_s)}{a_s} \quad (3.7)$$

Важным частным случаем различия постоянной решетки является градиент концентрации примесей в GaN. В [305, 306, 307] показано, что постоянная решетки GaN увеличивается с ростом концентрации примесей. Различие постоянной решетки в направлении a при уровне легирования $n = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ по сравнению с нелегированным материалом достигает 0.02%, что приводит к изгибу и возникновению дислокаций несоответствия при выращивании толстых нелегированных слоев на легированных GaN подложках [306, 275, 308].

3.1.3 Поглощение вакансий дислокациями

Если в растущей пленке концентрация вакансий превышает равновесную, возможен процесс создания напряжения, связанный с поглощением избытка вакансий [290]. Для осуществления такого процесса необходимо выполнение следующих условий:

- В пленке должны присутствовать дефекты, на которых возможно поглощение вакансии. Возможными стоками для вакансий являются поверхность пленки, краевые дислокации, границы зерен и иные протяженные дефекты.
- Вакансии должны быть достаточно подвижны, чтобы существенная их часть продиффундировала к дислокациям за время выращивания пленки.

Величина возникающего напряжения зависит от ориентации дефекта, на котором происходит поглощение вакансий. При поглощении вакансии поверхностью пленки, горизонтальными границами зерен или дислокациями с вектором Бюргерса, перпендикулярным подложке

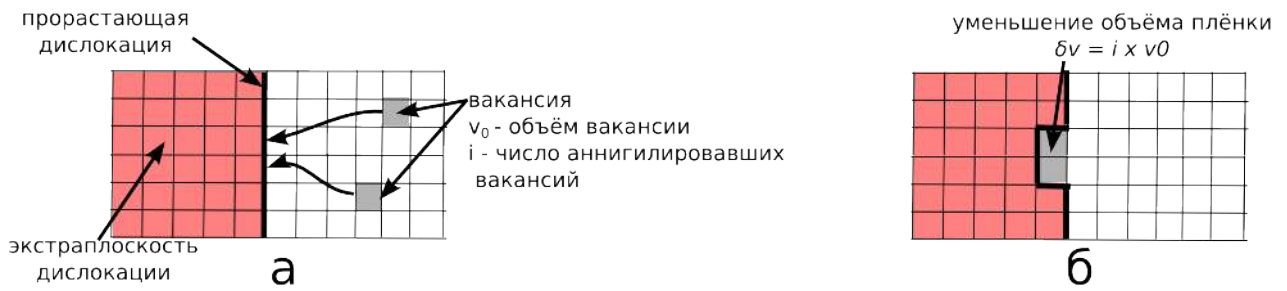


Рис. 65: Образование напряжения при поглощении вакансий в объеме кристалла. а) Диффузия поверхностной вакансии к дислокации. б) Поглощение вакансии дислокацией приводит к смещению излома на линии дислокации на одну постоянную решетки.

(рис. 64а), уменьшается толщина пленки, а ее поперечный размер остается неизменным, следовательно, напряжение в пленке не изменяется. Если же поглощение вакансии происходит на вертикальных границах зерен или на дислокациях с вектором Бюргерса, перпендикулярном подложке (рис. 64а), то при этом уменьшается поперечный размер пленки, в результате чего в пленке создается растягивающее двуосное напряжение.

В пленках GaN наиболее распространенным дефектом, поглощение вакансий которым вызывает растяжение в пленке, является прорастающая краевая дислокация. Плотность прорастающих дислокаций при выращивании на чужеродной подложке достигает $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$ при толщинах пленки порядка 1 мкм; с увеличением толщины пленки плотность дислокаций уменьшается обратно пропорционально толщине [309].

Данные о подвижности и концентрации вакансий в пленках GaN в процессе роста, полученные *in situ*, отсутствуют. Измерения *ex situ* методом позитронной аннигиляционной спектроскопии обнаруживают комплексы вакансии галлия с кислородом, концентрация которых достигает 10^{19} см^{-3} , а подвижность незначительна при температурах ниже 1600 К [310]. Одиночные вакансии азота и галлия, созданные в кристалле GaN путем облучения электронами, подвижны при температуре от 600 К [311].

Поглощение вакансии сопровождается переползанием дислокации. Если концентрация вакансий максимальна у поверхности и спадает с глубиной, то переползание будет происходить в основном у поверхности и дислокации будут расти под углом к оси (0001). Важным частным случаем является переползание дислокации при поглощении поверхностной вакансии. Оценим величину напряжения, возникающего при поглощении вакансии дислокацией в объеме пленки и при поглощении поверхностной вакансии.

Поглощение вакансии дислокацией в объеме. Поглощение вакансии на дислокации в объеме кристалла приводит к смещению излома на линии дислокации на одну постоянную решетки, при этом объем пленки уменьшается на объем одной вакансии V_0 (рис. 65). Абсолютное значение напряжения определяется суммарным объемом вакансий, поглощенных на краевых прорастающих дислокациях $\Delta V = nV_0$. Рассмотрим случай, когда расстояние

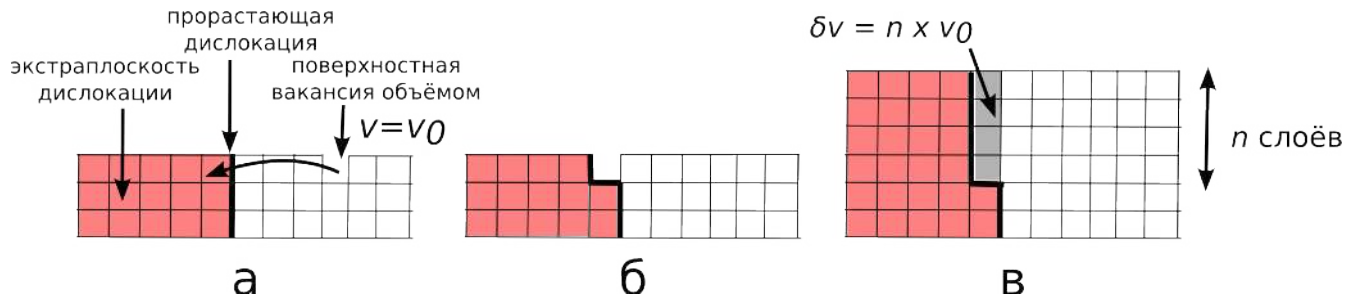


Рис. 66: Образование напряжения при поглощении поверхностной вакансии. а) Диффузия поверхностной вакансии к дислокации. б) Поглощение вакансии дислокацией приводит к смещению линии дислокации на одну постоянную решетки. в) При дальнейшем росте дислокация распространяется вертикально, в новой смещенной позиции. Вследствие этого, уменьшение объема пленки, вызванное поглощением одной поверхностной вакансии, линейно растет с увеличением числа слоев, осажденных после акта поглощения вакансии.

между дислокациями меньше диффузионной длины вакансий и толщины пленки, так что все избыточные вакансии поглощаются на дислокациях. Встроенная деформация в пленке ε , вызванная уменьшением объема пленки определяется суммарным объемом поглощенных вакансий:

$$\varepsilon = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{3} \frac{nV_0}{V} = \frac{1}{3} \rho V_0 \quad (3.8)$$

где ρ – избыточная концентрация вакансий. Принимая $\rho = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и $V_0 = 0.2 \text{ нм}^3$, получаем $\varepsilon = 0.6 \cdot 10^{-3}$, что соответствует напряжению 200 МПа.

Поглощение поверхностной вакансии дислокацией. Поглощение поверхностной вакансии приводит к большему напряжению при равном числе поглощенных вакансий. Схематическое изображение процесса образования напряжения при поглощении поверхностной вакансии приведена на рис. 66. При поглощении одной поверхностной вакансии происходит смещение линии дислокации на одну постоянную решетки. В дальнейшем дислокация продолжает распространяться вертикально, но смещенная на одну постоянную решетки.

Таким образом поглощение поверхностной вакансии, в отличие от поглощения вакансии в объеме, приводит к уменьшению объема каждого слоя, выросшего после поглощения вакансии, на величину объема одной вакансии. Например, при выращивании пленки GaN толщиной 1 мкм ($\sim 2 \cdot 10^3$ слоев), поглощение одной поверхностной вакансии в начале выращивания пленки приводит к такому же уменьшению объема пленки, как и поглощение $\sim 2 \cdot 10^3$ вакансий в объеме кристалла.

Величина встроенной деформации в пленке ε , возникшая из-за поглощения i поверхностных вакансий, составляет

$$\varepsilon = \frac{\sum_{j=0}^i n_j V_0}{V}, \quad (3.9)$$

где n_j – число монослоев пленки, осажденных после поглощения j -й вакансии.

3.1.4 Ростовое напряжение при эпитаксии GaN

3.1.4.1 Ростовое напряжение в процессе МОГФЭ

Образование ростового напряжения в процессе МОГФЭ GaN хорошо изучено благодаря использованию методики измерения напряжений в растущей пленке *in situ* [312]. Обнаружено, что на величину ростового напряжения более всего влияют уровень легирования и плотность прорастающих дислокаций.

Зависимость напряжения от уровня легирования. В большинстве работ для легирования n -типа использовался кремний. Обнаружено, что легирование кремнием приводит к увеличению растягивающего напряжения [313, 314], а в сжатых пленках – к уменьшению сжимающего [315]. Величина напряжения при этом зависит от концентрации кремния [313, 316, 317] и плотности прорастающих дислокаций [312].

Германий, также как и кремний, является мелкой примесью в GaN. Данные о влиянии германия на напряжение противоречивы. Авторы [318, 319] обнаружили, что легирование германием не вызывает растягивающего напряжения, в то время как в [320] показано, что при легировании германием возникает напряжение того же порядка, что и легирование кремнием.

Зависимость от плотности дислокаций. При одинаковом уровне легирования величина растягивающего напряжения выше в образцах с большей плотностью дислокаций [312]. Напряжение уменьшается при использовании промежуточных слоев Si_3N_4 , уменьшающих плотность дислокаций [321, 322], темплейтов с пониженной плотностью дислокаций [323], и подложек объемного GaN [324].

Механизм возникновения напряжения. Исследование структуры пленок обнаружило, что в легированных пленках краевые прорастающие дислокации наклонены относительно оси (0001). Отклонение дислокаций от вертикальной оси начинается в момент подачи легирующего газа [314]. При прекращении подачи газа направление роста дислокаций возвращается к вертикальной оси [321, 325]. В работе [326] показано, что величина двухосной деформации в плоскости (0001), создаваемой наклонными дислокациями, пропорциональна их плотности ρ , вектору Бюргерса \mathbf{b} и длине проекции дислокации на базовую плоскость $h \sin \alpha$, где h – толщина пленки:

$$\epsilon = \frac{1}{4} \mathbf{b} \rho h \sin \alpha \quad (3.10)$$

Исследование структуры (плотности и угла наклона) дислокаций в пленках AlGaN, легированных кремнием, показало, что напряжение рассчитанное по выражению (3.10) совпадает

с измеренным *in situ* [317]. Таким образом, добавление кремния приводит к тому, что краевые прорастающие дислокации в процессе роста отклоняются от оси 0001, что приводит к образованию встроенной деформации.

Механизм процесса поверхностного переползания дислокаций пока не известен. Некоторые авторы предполагают, что причиной переползания дислокаций является встраивание кремния в точку выхода дислокации на поверхность [321, 327]. В работах [323, 320] предлагается, что переползание дислокаций происходит в основном за счет поглощения поверхностных вакансий, концентрация которых зависит от уровня Ферми и растет с увеличением легирования.

Релаксация сжимающего напряжения в гетероструктурах. При выращивании гетероструктур из-за несоответствия постоянных решетки возникают сжимающие и растягивающие напряжения. Обнаружено, что в сжатых слоях прорастающие краевые дислокации отклоняются от оси роста, что приводит к релаксации напряжения [328, 329, 330]. В работе [327] предложен механизм образования наклонных дислокаций путем поглощения поверхностных вакансий (*surface-mediated climb*). Релаксация растягивающего напряжения путем образования наклонных дислокаций не наблюдается, что, возможно, связано с большей энергией образования атома в междоузлии [327].

3.1.4.2 Ростовое напряжение в ХГФЭ GaN

Работы по исследованию ростового напряжения в процессе ХГФЭ немногочисленны. Обнаружено, что это растягивающее напряжение, величина которого достигает нескольких сотен мегапаскалей [38].

На величину ростового напряжения влияют многие параметры технологического процесса:

- плотность дислокаций: чем выше плотность дислокаций в выращиваемом слое – тем больше напряжение [331].
- уровень легирования кремнием: напряжение увеличивается с увеличением уровня легирования [331].
- температура и скорость роста: напряжение увеличивается с повышением температуры и уменьшением скорости роста [332, 243].
- при выращивании на темплейте – наследуется встроенное напряжение темплейта, как сжимающее, так и растягивающее [230, 333, 231, 334].
- скорость нагрева низкотемпературного буферного слоя GaN: с повышением скорости нагрева напряжение уменьшается [102].

3.2 Ростовое напряжение в пленках, полученных методом ХГФЭ

В реакторе, использованном в данной работе, отсутствовали средства измерения напряжения в пленке в процессе роста. Оценка величины присутствовавшего напряжения производилась путем анализа трещин, образовавшихся в пленке. Наличие трещин говорило о напряжении, превысившем предел прочности материала. Тип растрескивания позволяет определить знак напряжения: сжимающее напряжение приводит к отслаиванию пленки от подложки, а растягивающее напряжение приводит образованию сетки протяженных трещин в пленке [304]. Плотность протяженных трещин позволяет оценить абсолютную величину растягивающего напряжения [335, 38].

3.2.1 Трещины в пленках GaN

Разрушение хрупких материалов. Модель Гриффитса. GaN является хрупким материалом, не склонным к пластической деформации: при температуре $900^{\circ}\text{C} - 1000^{\circ}\text{C}$ предел текучести GaN составляет $100 - 200$ МПа [336] а при комнатной температуре предел текучести увеличивается до $8 - 10$ ГПа [337, 338]. Поэтому, основным путем высвобождения упругой энергии при охлаждении после роста является образование трещин.

Процесс образования трещины был изучен Гриффитсом, искавшим объяснение различию между теоретической и реальной прочностью хрупких материалов. Гриффитс предложил критерий роста трещины, основываясь на сравнении энергии высвобождаемой и поглощаемой в процессе развития трещины [339]. При возникновении трещины уменьшается потенциальная (упругая) энергия тела U_e , а поверхностная энергия U_s увеличивается. Для того чтобы трещина росла самопроизвольно, высвобождаемая при этом упругая энергия должна быть больше работы, затраченной на создание поверхности краев трещины. При образовании трещины длиной a и шириной t , в материале с модулем Юнга E выделяется упругая энергия

$$U_{\text{упр}} = \frac{\pi\sigma^2 l^2 t}{E}, \quad (3.11)$$

где σ – упругое напряжение. Энергия, затраченная на создание поверхности такой трещины

$$U_{\text{пов}} = 4\gamma lt, \quad (3.12)$$

где γ – поверхностная энергия на единицу поверхности. Развитие трещины происходит самопроизвольно, если при этом полная энергия уменьшается:

$$\frac{dU}{dl} = \frac{d}{dl} \left(-\frac{\pi\sigma^2 l^2 t}{E} + 4\gamma lt \right) < 0. \quad (3.13)$$

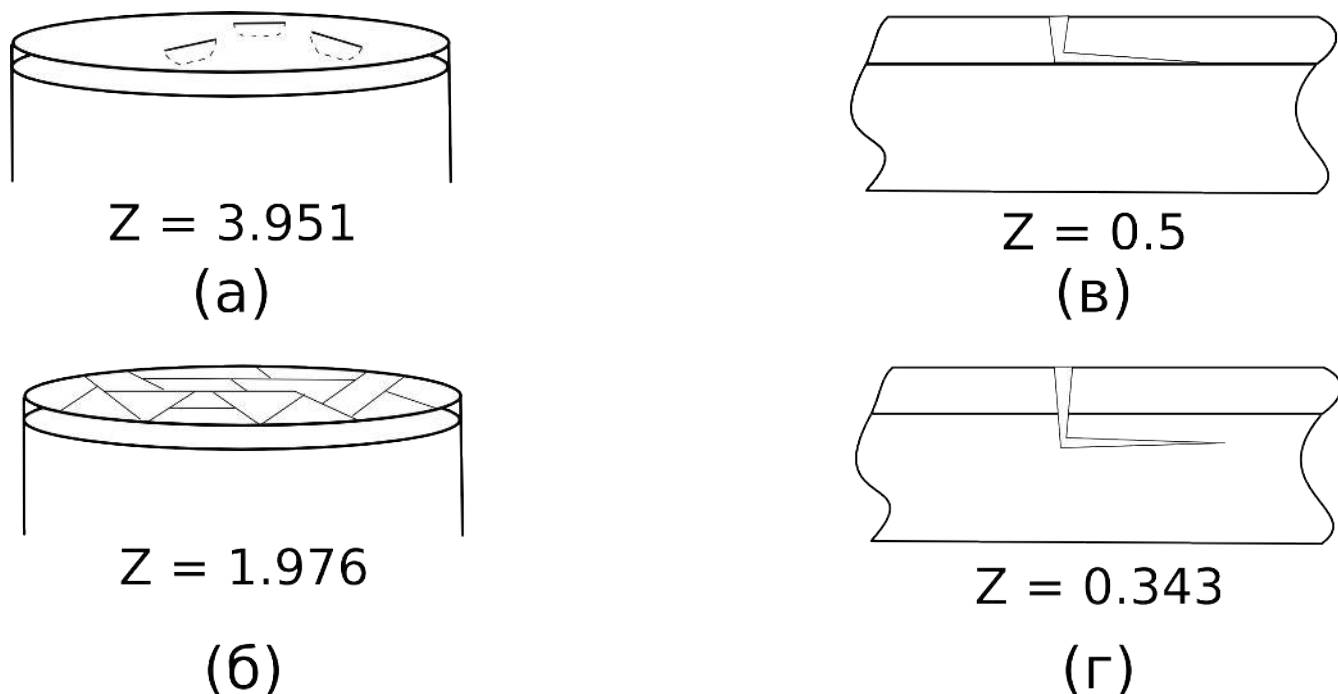


Рис. 67: Различные типы трещин в растянутой тонкой пленке на подложке и соответствующие им значения параметра Z , пропорционального движущей силе растрескивания для заданной геометрии трещины. а) Дисквидная трещина. б) Протяженная трещина. в) Отслоение пленки по границе раздела г) Отслоение параллельно границе раздела. Приведенные значения параметра Z соответствуют случаю бесконечно толстой подложки ($h_f \ll h_s$) [304].

Условие (3.13) выполняется, если длина трещины больше, чем критическая длина l^* :

$$l^* = \frac{2\gamma E}{\pi} \frac{1}{\sigma^2}. \quad (3.14)$$

На вероятность растрескивания сильно влияет состояние поверхности кристалла. Всякая неоднородность поверхности: царапина, углубление, отверстие, трещина, является концентратором напряжения и служит очагом дальнейшего разрушения.

Трещины в слоистых структурах. В напряженных слоистых структурах наблюдается несколько типов трещин, распространяющихся перпендикулярно поверхности пленки (растрескивание) и параллельно границе раздела между слоями (отслоение). В зависимости от геометрической конфигурации трещины изменяется величина упругой энергии, высвобождаемой при распространении трещины.

$$G = Z\sigma^2, \quad (3.15)$$

где σ^2 – напряжение в пленке, Z – безразмерный параметр, зависящий от геометрии трещины. В работе [304] рассчитаны упругие движущие силы для разных типов трещин в пленках. Основные типы трещин в растянутой пленке и соответствующие им значения коэффициента

Z , вычисленные в приближении $h_{film} \ll h_{sub}$ в работе [304], приведены на рис. 67. В растянутой пленке наибольшая энергия выделяется при образовании дисковидной трещины, поэтому такие трещины образуются первыми. При дальнейшем увеличении напряжения и/или толщины образуются сетки трещин. Критическая толщина пленки относительно заданного вида трещин определяется из выражения

$$h_{crit} = \frac{2\gamma E_f}{Z\sigma_f^2}. \quad (3.16)$$

В сжатых пленках основной тип разрушения – отслоение пленки от подложки, сопровождаемое образованием пузырей и появлением трещин в отслоившейся области.

Критическая толщина пленки GaN. Появление трещин в пленке становится энергетически выгодным только если толщина пленки превышает критическую длину трещины. Как следует из (3.16), критическая толщина определяется величиной поверхностной энергии и напряжения в пленке. Значения поверхностной энергии плоскостей m и a , рассчитанные в работе [340], составляют 2.0 Дж/м². Подставляя значения констант в выражение (3.16), получаем

$$h_{crit} = \frac{0.7}{\sigma_f^2}, \quad (3.17)$$

где h_{crit} – критическая толщина [мкм], σ_f – напряжение в пленке [ГПа]. При напряжении 100 МПа критическая толщина составляет 70 мкм. При увеличении напряжения до 1000 МПа критическая толщина уменьшается до 0.7 мкм.

Оценка величины напряжения по расстоянию между трещинами. Как показано в работе [335], упругие поля параллельных трещин взаимодействуют если расстояние между трещинами составляет менее 8 толщин пленки. Взаимодействие упругих полей трещин приводит к уменьшению энергии, выделяемой при образовании этих трещин. Таким образом, в пленке, достигшей критической толщины, возникшие трещины расположены на расстоянии не менее $8h_{crit}$. С увеличением толщины пленки минимальное расстояние между параллельными трещинами L асимптотически стремится к $L_{sat} = 4h_{crit}$ [335]. Следовательно, наличие в пленке сетки трещин со средним расстоянием между трещинами L , свидетельствует о критической толщине $h_{crit} < \frac{L}{4}$, что при подстановке в выражение (3.16) дает

$$\sigma \gtrsim \frac{1.67}{\sqrt{L}}, \quad (3.18)$$

где L – среднее расстояние между трещинами в мкм.

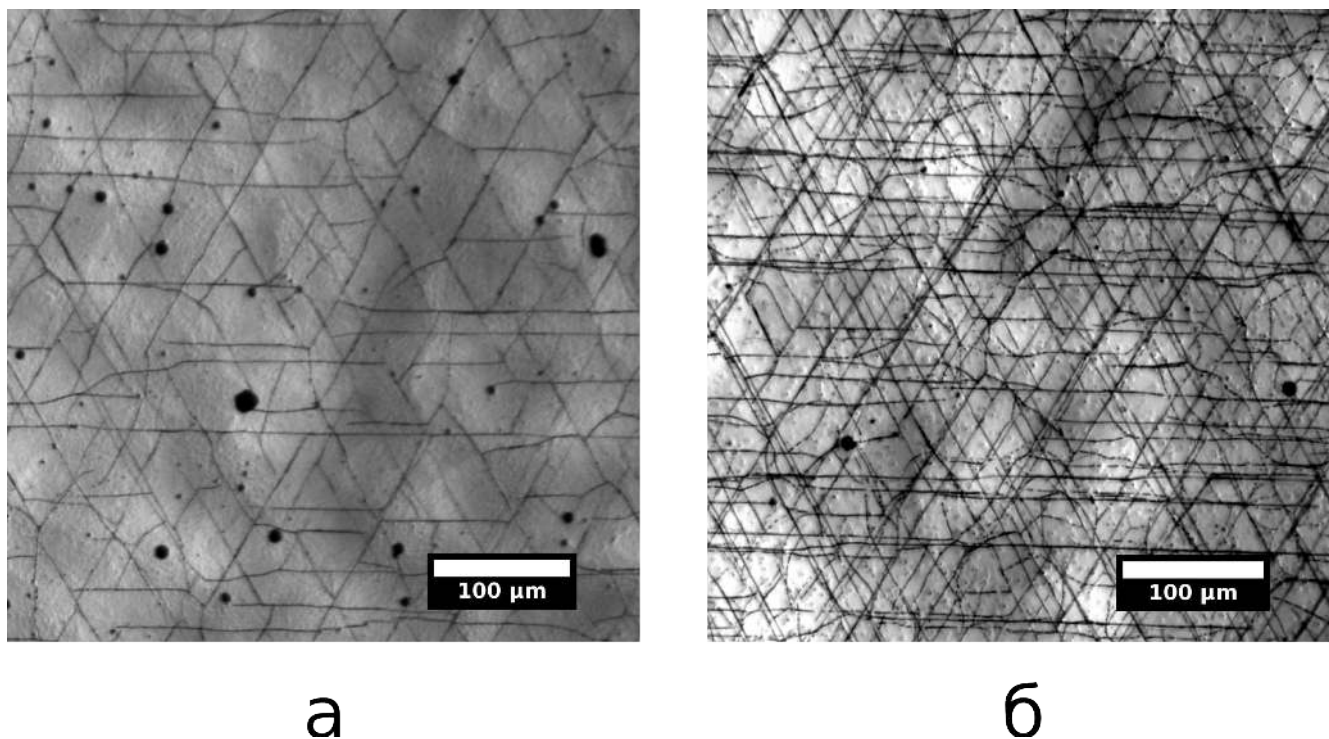


Рис. 68: Пленки GaN толщиной 30 мкм, выращенные на подложке сапфира в двухмерном режиме при скорости роста 30 мкм/час и температуре 1050°C (а) и 1100°C (б).

3.2.2 Растрескивание слоя GaN во время роста.

В процессе выращивания пленки GaN в двухмерном режиме на подложке сапфира, в пленке GaN образуется сетка трещин. Среднее расстояние между трещинами находится в пределах от 15 мкм до 50 мкм, а средняя глубина трещин – от 5 мкм до 15 мкм. Такой тип растрескивания свидетельствует о наличии растягивающего напряжения величиной от 200 МПа до 450 МПа.

Зависимость от режима роста. Величина напряжения зависит от режима роста пленки. При выращивании на подложке сапфира в трехмерном режиме трещины в слое GaN не образуются. Слои, выращенные на подложке сапфира в двухмерном режиме обычно содержат трещины.

Зависимость от температуры роста. При выращивании в двухмерном режиме величина напряжения увеличивается с повышением температуры роста (см. рис. 68).

Многослойная структура трещин. В пленках толщиной более 20 мкм, выращенных в двухмерном режиме на подложке сапфира, можно обнаружить несколько слоев трещин. Пример такой пленки приведен на рис. 69. Характерной особенностью является то, что слои не перекрываются. Плотность трещин максимальна вблизи границы пленки подложки и умень-

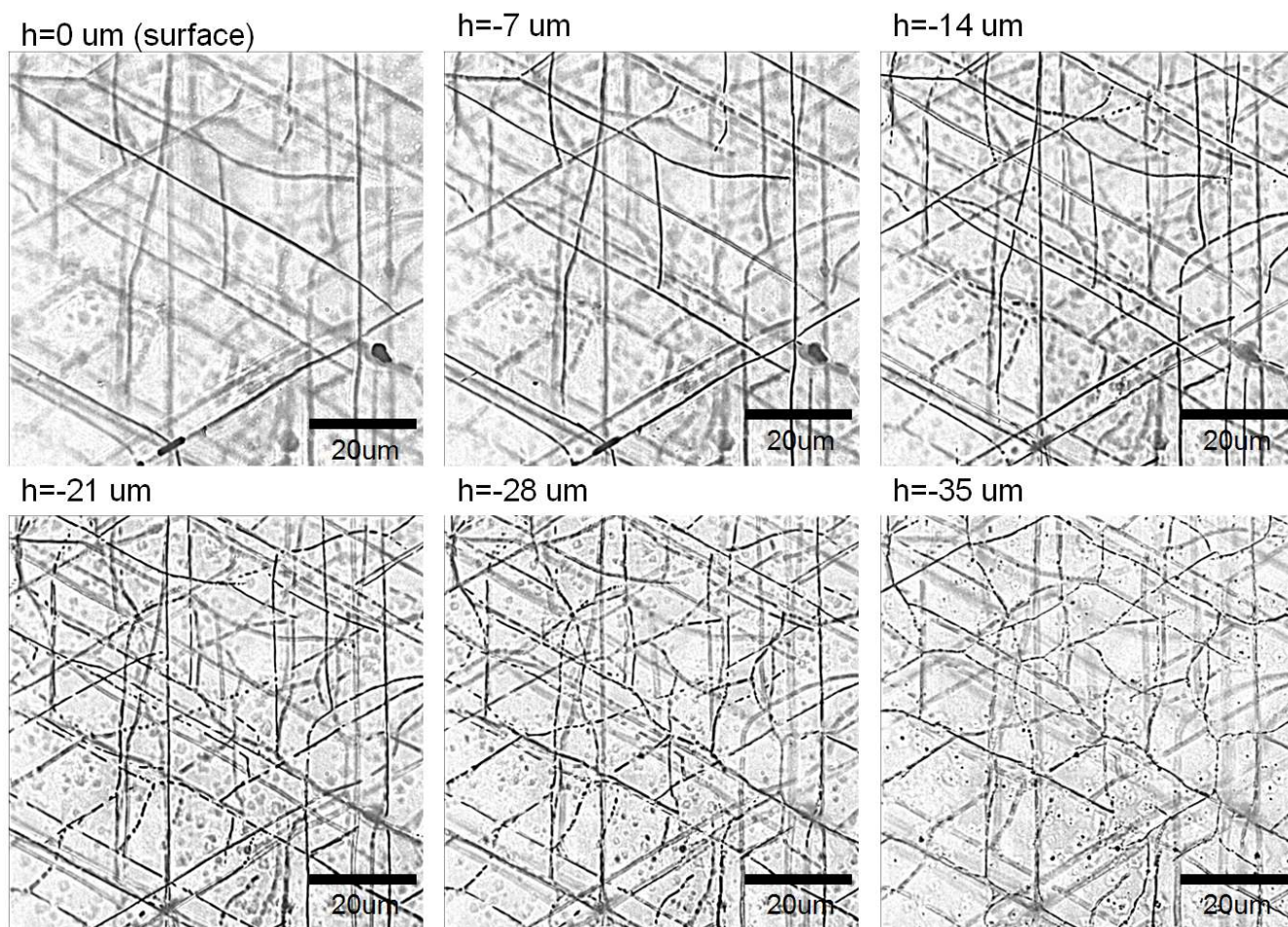


Рис. 69: Многослойная структура трещин в слое нитрида галлия. Снимки получены путем фокусирования микроскопа на глубине от 0 до 35 мкм под поверхностью пленки. В пленке наблюдается несколько слоев трещин, причем плотность трещин максимальна вблизи границы пленки подложки и уменьшается по мере удаления от подложки.

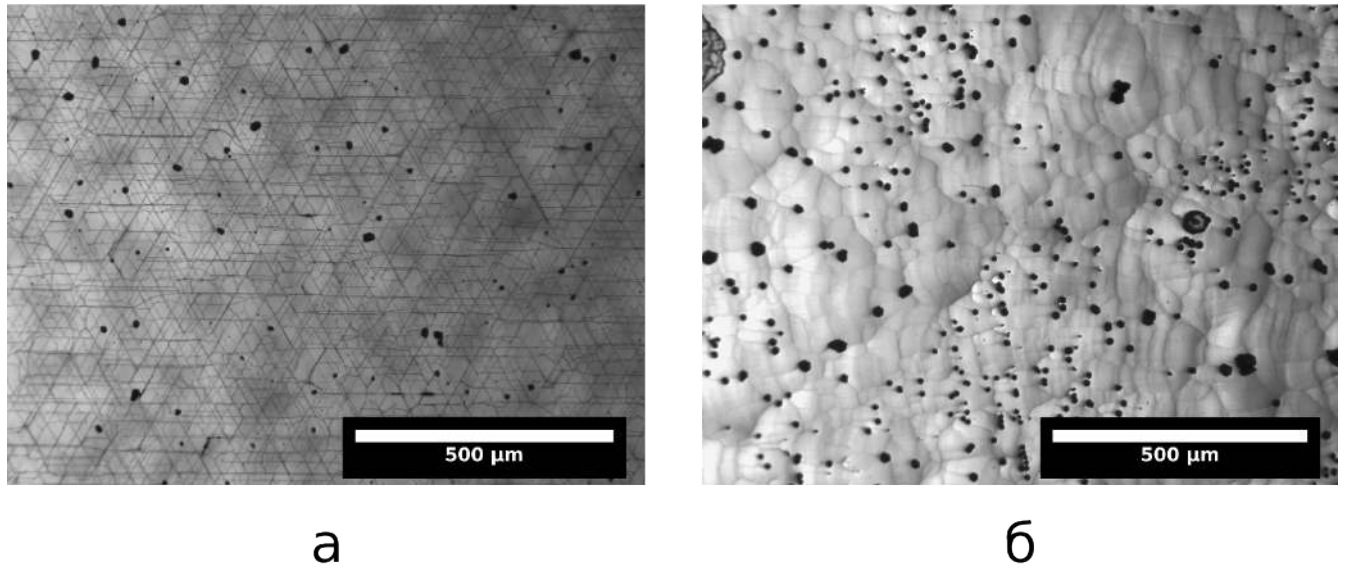


Рис. 70: Пленки GaN, толщиной 27 мкм, выращенные в одинаковых условиях в двухмерном режиме на подложках сапфира с различным углом среза (микрофотографии в проходящем свете). а) Пленка, выращенная на подложке с углом среза 0.5° . б) Пленка, выращенная на подложке с углом среза 4° .

шается по мере удаления от подложки. Такое поведение трещин указывает на то, что встроенная деформация увеличивается с увеличением толщины пленки [243].

Влияние угла среза подложки. Угол среза подложки оказывает значительное влияние на морфологию поверхности и величину напряжения в пленке. Фотографии поверхности пленок, выращенных в одинаковых условиях на подложках с углами среза 0.5° и 4° приведены на рисунке 70. Увеличение угла среза привело к образованию макроступеней на поверхности и значительному уменьшению ростового напряжения.

Выращивание в две стадии. Использование двухстадийного ростового процесса является эффективным методом получения слоев с гладкой поверхностью и при этом низким ростовым напряжением. В первой стадии процесса рост производится в трехмерном режиме, при этом получается пленка с неровной поверхностью и низким встроенным напряжением. По достижении толщины пленки 20–200 мкм осуществляется изменение условий роста, приводящее к изменению режима роста с трехмерного на двухмерный. Поверхность при этом сглаживается, а растягивающее напряжение оказывается значительно меньше. На рис. 71 показаны слои GaN, выращенные в двухмерном режиме на подложке сапфира (рис. 71а) и на подложке сапфира с промежуточным слоем GaN толщиной 55 мкм, выращенном в трехмерном режиме (рис. 71б). Выращивание в двухмерном режиме на подложке сапфира привело к растрескиванию, а при использовании двухстадийного метода GaN признаков растрескивания

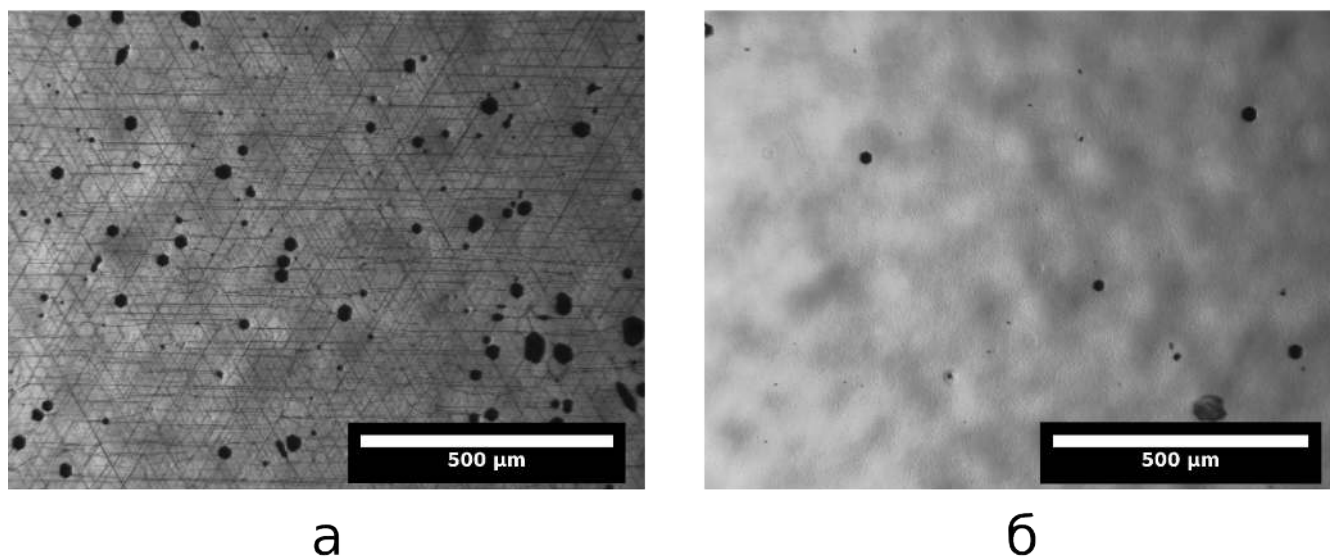


Рис. 71: Пленки GaN, выращенные в одностадийном и двухстадийном процессах: а) Пленка толщиной 25 мкм, выращенная на подложке сапфира в двухмерном режиме при температуре 1100°C и скорости роста 25 мкм/час. б) Пленка, общей толщиной 70 мкм, выращенная в две стадии: на первой стадии рост производился в трехмерном режиме при температуре 1040°C и скорости роста 100 мкм/час. На второй стадии рост производился в двухмерном режиме при температуре 1100°C и скорости роста 25 мкм/час.

не наблюдается.

Обсуждение и выводы. Исследование структуры трещин в пленках GaN позволило сделать следующие выводы о ростовом напряжении:

- В процессе роста в пленке GaN образуется растягивающее напряжение, величина которого достигает 450 МПа.
- Величина напряжения, а следовательно и деформации несоответствия, растет с увеличением толщины пленки.
- Величина напряжения зависит от режима роста: при выращивании в двухмерном режиме напряжение выше, чем при выращивании трехмерном режиме.
- Величина напряжения зависит от угла среза подложки: увеличение угла среза приводит к уменьшению напряжения.
- При выращивании в двухмерном режиме напряжение увеличивается при увеличении температуры роста и при уменьшении скорости роста.
- При выращивании в двухмерном режиме на промежуточном слое GaN, выращенном

в трехмерном режиме, напряжение существенно меньше, чем при выращивании непосредственно на подложке сапфира.

Моделью, наиболее полно описывающей обнаруженные зависимости, представляется описанная в разделе 3.1.3 поглощение точечных дефектов прорастающими дислокациями, сопровождающееся переползанием дислокаций. Предсказания этой модели качественно согласуются с наблюдениями:

- При поглощении вакансий в пленке создается растягивающее напряжение. Величина напряжения зависит от плотности дислокаций, концентрации дефектов на поверхности и их подвижности.
- Напряжение увеличивается с увеличением толщины пленки. Градиент напряжения пропорционален плотности дислокаций, выходящих на поверхность и количеству дефектов, поглощенных дислокациями в единицу времени (см. выражение 3.10).
- Подвижность точечных дефектов на поверхности зависит от плотности ступеней, так как преодоление ступени обычно требует большей энергии, чем прыжок по атомно-гладкой плоскости [341, 342]. Это должно привести к падению напряжения при увеличении шероховатости поверхности, в частности при выращивании в трехмерном режиме и при выращивании на подложках с большим углом среза.
- Количество точечных дефектов, достигающих дислокации за время выращивания одного монослоя, n_{1ML} зависит от:

- концентрации поверхностных вакансий n_{sv} : $n_{1ML} \sim n_{sv}$,
- коэффициента диффузии дефекта D_{sv} : $n_{1ML} \sim D_{sv} \sim \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right)$, где E_D – активационная энергия диффузии поверхностной вакансии.
- времени осаждения одного монослоя t_{1ML} : $n_{1ML} \sim t_{1ML}$.

Таким образом, напряжение будет увеличиваться при увеличении температуры и при уменьшении скорости роста, благодаря увеличению D_{sv} и t_{1ML} .

Необходимым видится дальнейшее исследование ростового напряжения в процессе ХГФЭ, с применением средств диагностики ростового напряжения *in situ*, а также исследование полученных слоев методом просвечивающей электронной микроскопии, для удостоверения корреляции между наклоном прорастающих дислокаций и величиной ростового напряжения.

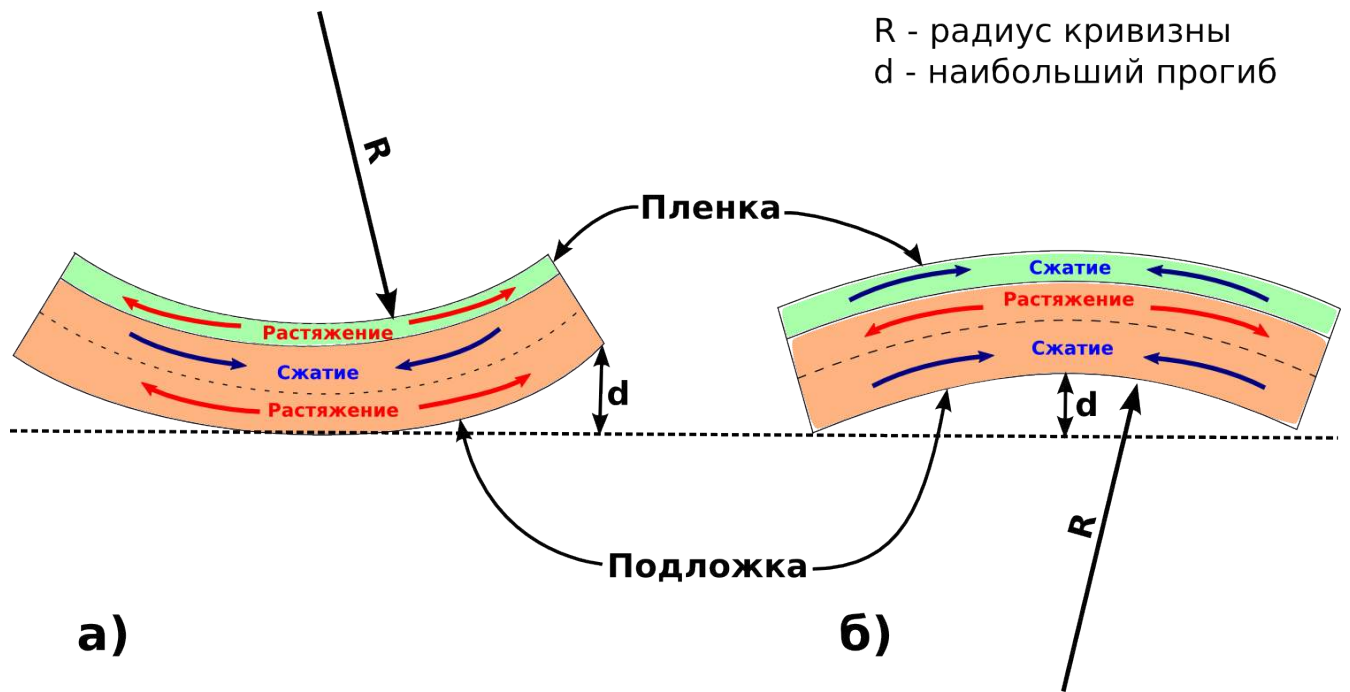


Рис. 72: Изгиб подложки с напряженной тонкой пленкой. а) Изгиб при растягивающем напряжении в пленке. б) Изгиб при сжимающем напряжении в пленке.

3.3 Напряжения и деформация пленок

3.3.1 Распределение напряжений в двухслойной структуре

Распределение напряжений в подложке с нанесенной пленкой показано на рис. 72. В случае, если пленка намного тоньше подложки, напряжение в пленке практически постоянно по толщине, а напряжение в подложке меняется от сжимающего к растягивающему вблизи срединной плоскости подложки. Подложка выпукла (\frown) если слой GaN сжат и вогнута (\smile) если слой GaN растянут.

Зависимость величины изгиба подложки с нанесенной пленкой была определена Стоуни в [343, 344], где выведено соотношение, связывающее напряжение в пленке σ_f с величиной радиуса кривизны R , известное как формула Стоуни:

$$\sigma_f h_f = \frac{E_s h_s^2}{6(1 - \nu)R} \quad (3.19)$$

Методом ХГФЭ часто выращиваются слои GaN более толстые, чем используемая подложка. При этом с точки зрения механики “тонкой пленкой” оказывается подложка сапфира. Распределение напряжений в случае $h_s \gg h_f$ и $h_s \ll h_f$ изображено на рис. 73.

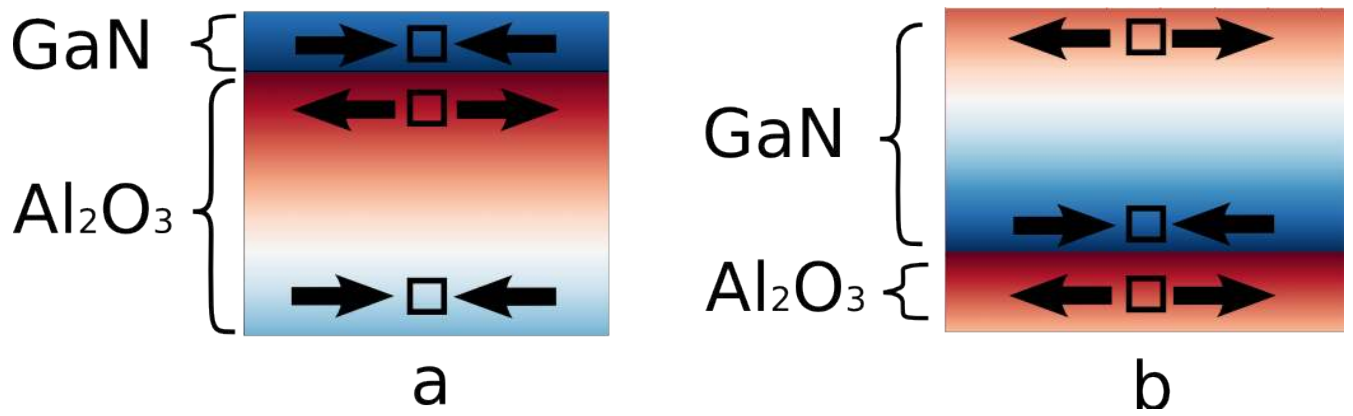


Рис. 73: Распределение напряжений при разных соотношениях толщин подложки и пленки. В более тонком слое величина напряжения меняется незначительно, тогда как в толстом слое напряжение меняет знак вблизи срединной плоскости. а) Распределение напряжений при толщине подложки много больше толщины слоя GaN. б) Распределение напряжений при толщине подложки много меньше толщины слоя GaN.

3.3.2 Случай больших деформаций. Зависимость деформации от толщины пленки и радиуса подложки

Выражение, выведенное Стоуни, действительно для малых отклонений, когда $z \ll h_s$. Для точного расчета в случае больших деформаций необходимо учитывать нелинейную зависимость тензора деформации от вектора смещения (геометрическая нелинейность) [345, 346]. Детали произведенного расчета приведены в приложении С.

Качественные особенности решения, полученного с учетом геометрической нелинейности таковы:

- Если деформация структуры $z_{max} \ll h_s$, то решение совпадает с решением Стоуни.
- При больших деформациях ($z_{max} \gtrsim h_s$) величина напряжения оказывается выше, чем предсказывает линейная теория, а средняя кривизна и изгиб подложки – ниже, чем в линейном приближении.
- Кривизна зависит от положения на подложке. Наименьшая кривизна наблюдается в центре подложки, наибольшая – на краю.
- Также при больших деформациях изменяется радиальное распределение напряжений. При малых отклонениях напряжение одинаково по всей подложке, от центра до края. При больших отклонениях напряжение зависит от положения на подложке, причем радиальная компонента напряжения σ_{rr} отличается от тангенциальной компоненты $\sigma_{\phi\phi}$.
- При больших деформациях решение теряет радиальную симметрию и подложка принимает форму эллипсоида, а при дальнейшем росте деформации – форму цилиндра [245, 347, 348]

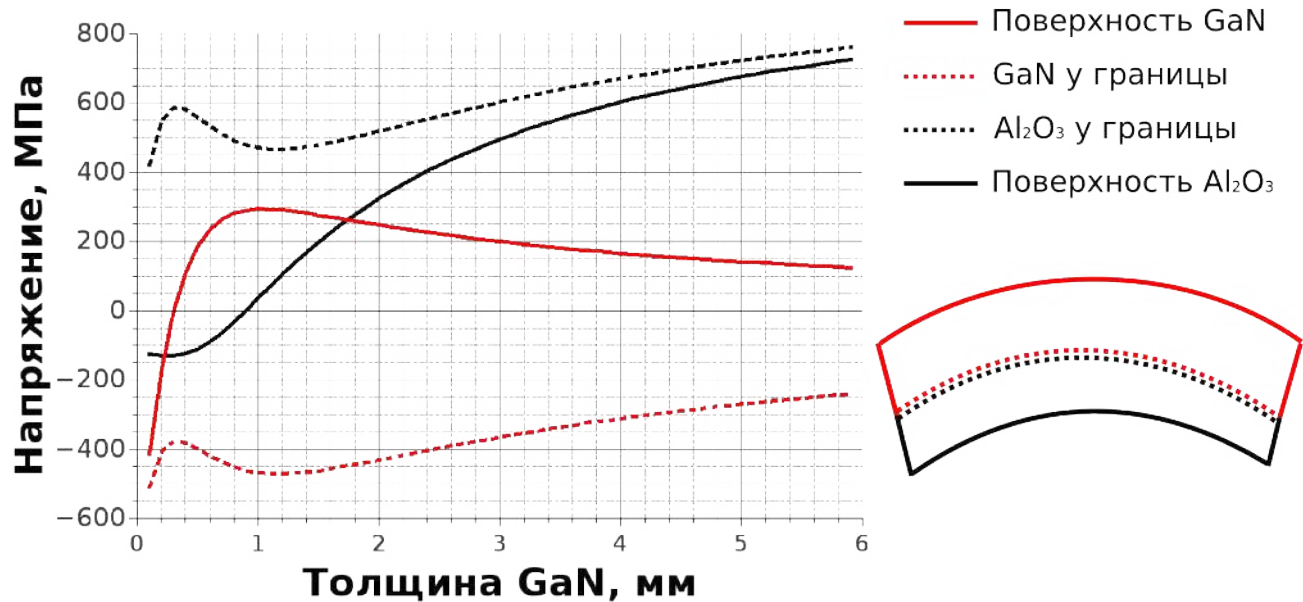


Рис. 74: Распределение напряжения в слое GaN на подложке сапфира в зависимости от толщины слоя GaN при толщине подложки сапфира $h_f = 450$ мкм и величине деформации несоответствия $\varepsilon = 2 \cdot 10^{-3}$.

Рассчитанные напряжения в пленке GaN на подложке сапфира диаметром 50 мм и толщиной 450 мкм приведены на рис. 74.

Наибольший прогиб подложки – важный параметр для технологии послеростовой обработки. Например, для проведения фотолитографии требуется прогиб не более 50 мкм. Величины наибольшего прогиба, рассчитанные для трех стандартных типов подложек сапфира диаметром 50, 100 и 150 мм, приведены на рис. 75. В диапазоне толщин от 10 мкм до единиц миллиметров величина прогиба пленки GaN на подложке сапфира превышает 100 мкм, причем для с увеличением радиуса подложки проблема усугубляется.

3.3.3 Изменение формы при больших деформациях

В приведенном выше решении задачи о деформации структуры предполагалось, что решение задачи имеет радиальную симметрию. Однако, при достижении определенной деформации подложка теряет радиальную симметрию и принимает форму эллипсоида, а при дальнейшем росте деформации – форму цилиндра [245, 347, 348]. При таком изменении формы упругая энергия в подложке уменьшается, а величина прогиба увеличивается. Чтобы оценить диапазон толщин подложки и пленки, в котором структура будет форму цилиндра, были рассчитаны энергии, соответствующие сферическому и цилиндрическому изгибу подложек. Методика произведенного расчета описана в приложении С. Результаты расчета для разных диаметров подложки и значений встроенного напряжения приведены на рис. 76.

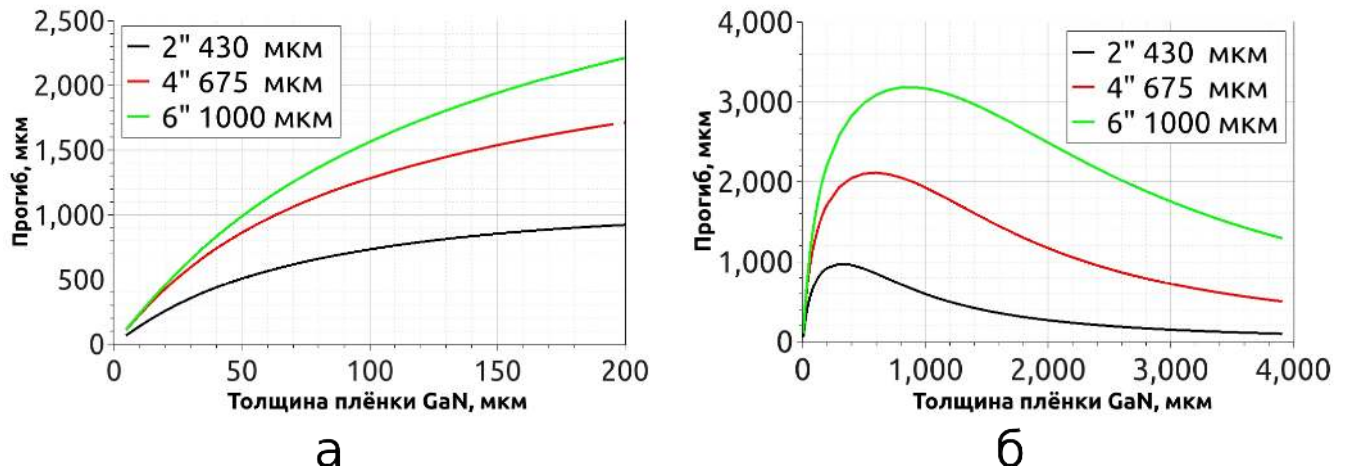


Рис. 75: Зависимость прогиба от толщины пленки GaN для трех типичных типоразмеров подложки сапфира. а) Зависимость для толщин слоев GaN до 200 мкм. б) Зависимость для толщин слоев GaN до 4000 мкм.

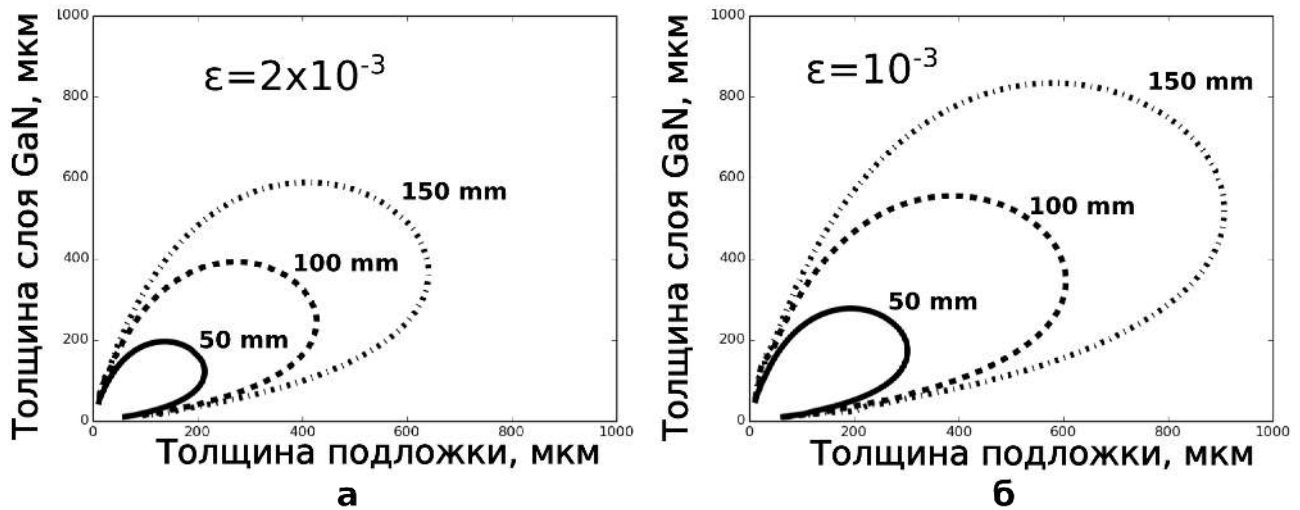


Рис. 76: Значения толщин слоя GaN, при которых подложка принимает цилиндрическую форму для диаметров подложек $D = 50$ мм, 100 мм и 150 мм. При больших толщинах наблюдается радиально симметричная деформация, при малой суммарной толщине структура принимает форму цилиндра. а) Расчет для величины деформации несоответствия $u_0 = 10^{-3}$. б) Расчет для величины деформации несоответствия $u_0 = 2 \cdot 10^{-3}$.

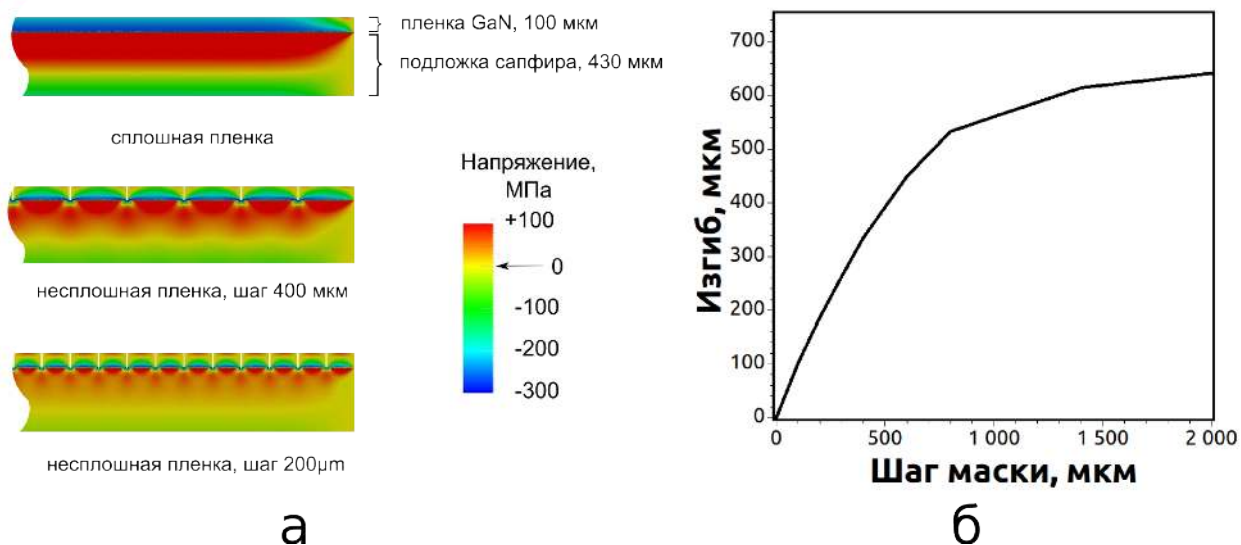


Рис. 77: Механическое напряжение и деформация в сплошной пленке и пленках, разбитых на островки, рассчитанные методом конечных элементов. а) Распределение механического напряжения в пленке и подложке при толщине подложки 430 мкм, толщине пленки GaN – 100 мкм и величине несоответствия между подложкой и пленкой $\varepsilon = 10^{-3}$. б) Зависимость максимального прогиба от размера островка при диаметре подложки 50 мм, толщине подложки 450 мкм и толщине слоя GaN 50 мкм.

3.4 Ослабление напряжений в пленке

3.4.1 Напряжение в пленке, разделенной на механически несвязанные области

Напряжение в пленке можно уменьшить, если разбить пленку на отдельные механически не связанные области [349, 350, 351, 352, 353]. Механизм этого явления можно качественно объяснить следующим образом: на границе тела компонента напряжения, перпендикулярная границе, уравнивает внешнее давление, действующему на тело. В частности, на границе области пленки компонента напряжения, перпендикулярная этой границе, уменьшается до величины давления внешней атмосферы. Ширина области, в которой напряжение ослаблено, имеет размер порядка толщины пленки. Если пленка разбита на области, ширина которых сопоставима с высотой, то среднее напряжение в ней уменьшается в несколько раз. В предельном случае, когда выращенный слой состоит из вертикально расположенных тонких “усов”, напряжение в нем будет стремиться к нулю.

3.4.2 Численный расчет напряжений и деформации

Для того чтобы проверить эффективность такого подхода, были рассчитаны напряжения и деформации в пленке GaN на подложке сапфира для разных размеров механически несвязан-

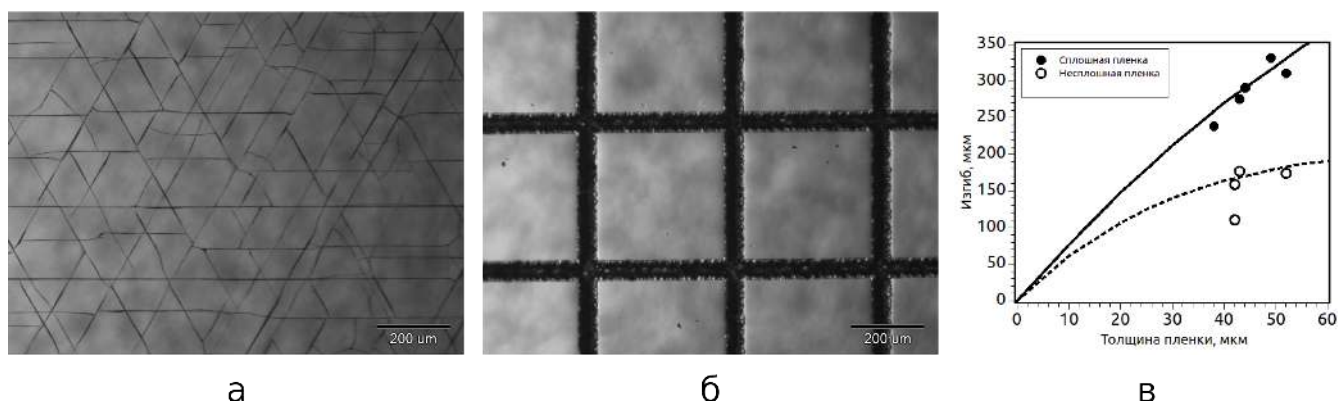


Рис. 78: Пленки GaN толщиной 40 мкм, выращенные в одинаковых условиях на подложке сапфира без маски (а) и на подложке сапфира с нанесенной маской SiO₂ (б). Пленка, выращенная на подложке с маской, состоит из отдельных, механически не связанных областей размером 350 мкм. Трещины в этой пленке отсутствуют. в) Изгиб сплошных пленок (● – эксперимент, сплошная линия – расчет) и пленок выращенных на подложке с маской (○ – эксперимент, пунктирная линия – расчет).

ных областей. Расчет производился методом конечных элементов [354]. Для подготовки сетки конечных элементов использовался пакет netgen [355], решение уравнения термоупругости в линейном приближении производилось в пакете Elmer FEM [356]. Полученное распределение напряжений для разных размеров механически не связанных областей приведено на рис. 77а. Зависимость прогиба подложки сапфира диаметром 50 мм с нанесенной пленкой GaN, толщиной 50 мкм, от размера механически несвязанных областей приведена на рис. 77б. Как видно, эффективность релаксации напряжения определяется соотношением размера несвязанных областей l_m к толщине применяемой подложки h_{sub} : при $l_m \gg h_{sub}$ уменьшение напряжения и прогиба по сравнению со случаем сплошной пленки незначительно, при $l_m \approx h_{sub}$ наблюдается двукратное уменьшение прогиба, а при $l_m < h_{sub}$ прогиб уменьшается пропорционально l_m .

3.4.3 Эксперимент

Для получения пленок, разбитых на островки, был использован метод поперечно ограниченной эпитаксии (lateral confined epitaxy). Для эпитаксии использовалась подложка сапфира с нанесенной маской из SiO₂. Маска представляла собой сетку из полос шириной 50 мкм направленных вдоль кристаллографических направлений GaN $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ и $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Между полосами маски располагались квадратные окна непокрытого сапфира размером 350 мкм. Предполагалось, что рост GaN будет происходить в окнах маски, а на поверхности маски рост будет подавлен.

Пленки нитрида галлия выращивались в вертикальном ХГФЭ реакторе с использованием двухстадийного процесса. В одинаковых условиях выращивалась пара пленок — одна пленка

на подложке сапфира с нанесенной маской SiO_2 , и одна пленка на подложке сапфира без маски. Всего было выращено 4 пары пленок толщиной от 40 мкм до 60 мкм. Массы пленок, выращенных на подложке с маской и без маски, различались менее чем на 5%. Профили изгиба пленок, измеренные с помощью короткофокусного оптического микроскопа, приведены на рис. 78в. Кривизна пленок, разделенных на механически несвязанные области, была в 1.5–2 раза меньше, кривизны сплошных пленок одинаковой толщины. Об уменьшении ростового напряжения в несплошной пленке свидетельствует меньшее количество трещин. На рис. 78а приведены фотографии двух пленок, выращенных в одинаковых условиях. В сплошной пленке образовалась однородная сетка трещин, в то время как в несплошной пленке трещин нет.

3.4.4 Выводы

Разделение пленки на отдельные островки позволило снизить величину напряжений в плёнке GaN, уменьшить изгиб подложки и предотвратить растрескивание в процессе роста. Данный метод позволяет уменьшить как сжимающие, так и растягивающие напряжения, независимо от механизма их возникновения. Для уменьшения изгиба в два раза требуется разделение пленки на островки размером порядка толщины подложки. Дальнейшее уменьшение размера механически несвязанных областей приводит к линейному уменьшению кривизны подложки.

3.5 Самоотделение

3.5.1 Обзор разных методик отделения пленок

Важной технологической задачей является отделение выращенного слоя GaN от подложки. Известно несколько подходов:

- Стравливание подложки в ходе ростового процесса.
- Стравливание подложки после охлаждения.
- Лазерное отделение.
- Самоотделение по ослабленному интерфейсу.
- Спонтанное самоотделение параллельно интерфейсу.

Травление подложки. Технологами компании Samsung был разработан процесс стравливания кремниевой подложки непосредственно в реакторе сразу после окончания роста, что позволило избавиться от термических напряжений при охлаждении [357, 358].

Если структура не разрушается термическими напряжениями при охлаждении до комнатной температуры, можно стравливать подложку после охлаждения. Например, стравливание

подложек GaAs применяется компанией Sumitomo в процессе производства объёмных слоев GaN [12]. Рецептуры растворов для “мокрого” травления GaAs приведены в [301, 359].

В работе [360] описано отделение пленки путем травли подложки SiC методом реактивного ионного травления. Большое различие в КТП SiC и GaN не позволяет использовать этот метод для пленок толще единиц микрон, а высокая химическая стойкость SiC усложняет и удорожает процесс травления.

Травление жертвенного слоя. Промежуточные жертвенные слои ZnO [361, 362] или AlN [363], удаляемые химически после охлаждения до комнатной температуры могут быть использованы для отделения плёнок GaN толщиной в единицы микрон.

Лазерное отделение. Метод лазерного отделения слоев GaN от подложки сапфира был предложен в [364]. Сущность метода заключается в разрушении тонкого слоя GaN у границы с подложкой. Разрушение GaN производится импульсом эксимерного лазера, направленным со стороны подложки сапфира. Ультрафиолетовое излучение поглощается в GaN, вызывая его разложение на металлический галлий и азот. Таким образом были отделены пленки диаметром 50 мм и толщиной до сотен микрон. Лазерное отделение также можно производить *in situ*, тем самым избегая термического напряжения при охлаждении [365].

Самоотделение по ослабленной границе. Движущей силой для самопроизвольного отделения слоя GaN от подложки является упругая энергия термического напряжения. Для задания плоскости, по которой должно произойти отделение, на границе подложки и пленки искусственно создается ослабленный слой. В литературе приведено много примеров самопроизвольного отделения, отличающихся подготовкой ослабленного слоя:

- промежуточные слои ZnO [220];
- маски из SiN, SiO₂[366], WSiN [367, 368], Ti [369];
- разнообразные пористые слои [370, 371, 372, 373, 374].

Самоотделение параллельно интерфейсу. В работах некоторых исследователей [375, 15, 376, 377] наблюдалось самопроизвольное отделение толстых слоев GaN от подложки сапфира без использования каких-либо ослабленных слоев. Откалывание пленки от подложки происходило за счет теплового напряжения, трещина при этом распространялась вдоль границы подложки и плёнки GaN или параллельно границе, внутри слоя GaN.

Опыт показал, что это явление может быть успешно использовано для контролируемого процесса отделения. Ниже эта методика рассматривается более подробно.

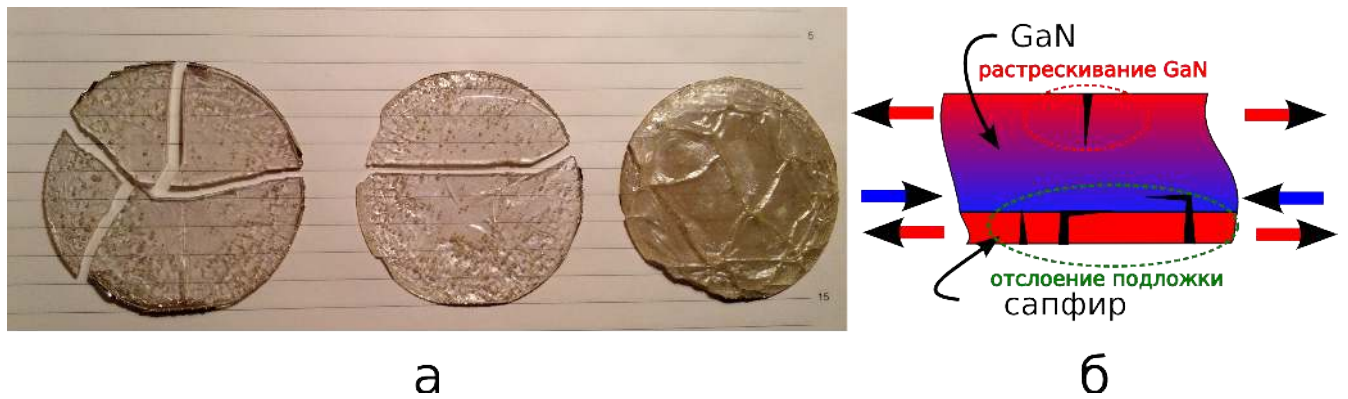


Рис. 79: Слои GaN толщиной 2 мм, выращенные на подложке сапфира и расколовшиеся в при охлаждении. а) Фотографии расколовшихся слоев. б) Схематическое изображение различных видов трещин, возникающих в процессе охлаждения.

3.5.2 Оптимизация процесса самопроизвольного отделения

Главной проблемой технологии, основанной на самопроизвольном отделении пленок в процессе охлаждения после роста, является раскалывание пленки на несколько частей (рис. 79). Рассмотрим подробнее процессы хрупкого разрушения, происходящие в ходе самоотделения.

Движущей силой этого процесса является термическое напряжение, растущее по мере охлаждения пропорционально величине деформации несоответствия $\varepsilon = \alpha\Delta T$. При превышении предела прочности материала, становится возможным его разрушение. Наблюдаются два основных вида разрушения: отслоение подложки и раскалывание слоя GaN (рис. 79). Для успешного отделения необходимо, чтобы отслоение подложки не сопровождалось разрушением слоя GaN. Для этого напряжение в подложке σ_{sub} должно превзойти предел прочности интерфейса $\sqrt{K_i/Z_i}$ раньше, чем в слое GaN разовьются опасные для него напряжения. Потребовав выполнение этого условия, получаем условие самоотделения без растрескивания:

$$\frac{Z_i\sigma_{sub}^2}{K_i} > \frac{Z_{GaN}\sigma_{GaN}^2}{K_{GaN}} \quad (3.20)$$

где Z_i и Z_{cr} – коэффициенты концентрации напряжения для трещины, параллельной интерфейсу подложки и пленки, и трещины в слое GaN (рис. 79б), а K_i и K_{GaN} – пределы прочности интерфейса и пленки.

Рассмотрим возможные пути оптимизации процесса самоотделения:

1. Сохранить максимально возможный предел прочности материала K_{GaN} , не допуская растрескивания GaN в процессе роста.
2. Уменьшить предел прочности подложки, например путем создания насечек на обратной стороне подложки.
3. Уменьшить прочность интерфейса K_i , например, применяя различные промежуточные

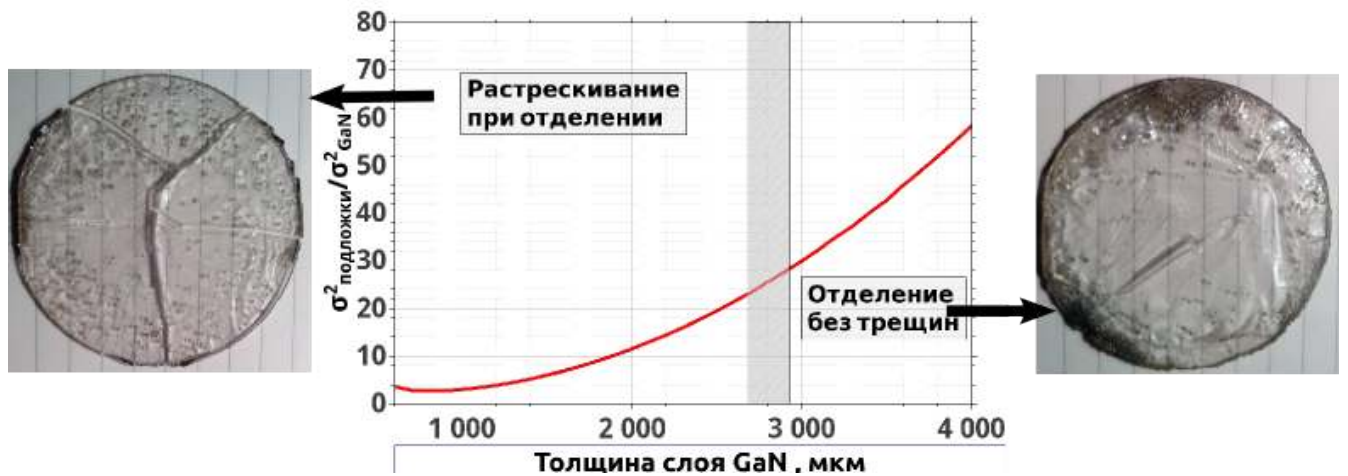


Рис. 80: Зависимость соотношения движущей силы процесса отслаивания подложки (σ_{sub}^2) к движущей силе процесса раскалывания слоя GaN (σ_{GaN}^2) от толщины слоя GaN при толщине подложки сапфира 430 мкм. Раскалывание слоев GaN наблюдалось при $\sigma_{sub}^2/\sigma_{GaN}^2 \lesssim 20$. Воспроизводимое отделение без раскалывания наблюдалось при $\sigma_{sub}^2/\sigma_{GaN}^2 \gtrsim 30$.

слои, описанные в разделе 3.5.1.

4. Увеличить соотношение напряжения в подложке к напряжению в пленке. Этого можно добиться как увеличивая толщину слоя GaN, так и уменьшая толщину подложки.

Необходимая толщина плёнки. Рассмотрим подробнее последний подход. Соотношение напряжений в подложке и пленке зависит от соотношения толщин подложки и пленки и от упругих параметров материалов подложки и пленки. Увеличить соотношение $\frac{\sigma_{sub}^2}{\sigma_{GaN}^2}$ можно увеличивая толщину слоя GaN и уменьшая толщину используемой подложки. Зависимость величины $\frac{\sigma_{sub}^2}{\sigma_{GaN}^2}$ от толщины слоя GaN приведена на рис. 80. Исследование слоев GaN толщиной более 1 мм показало, что расколовшиеся при охлаждении слои имели среднюю толщину менее 2.5 мм, в то время как слои толщиной более 3.0 мм остались целыми.

3.6 Выводы

- Наиболее важными механизмами образования напряжения в процессе ХГФЭ являются растягивающее ростовое напряжение и термическое напряжение. Первое приводит к растрескиванию слоя GaN в процессе роста, второе – к раскалыванию подложки при охлаждении после роста.
- Исследована зависимость ростового напряжения от параметров процесса. Знак напряжения и его приблизительная величина оценивались по виду и плотности трещин в слоях. Установлено, что в процессе роста в слое GaN развивается растягивающее на-

пряжение, величина которого достигает 450 МПа. Величина ростового напряжения существенно зависит от следующих параметров:

- режим роста. При выращивании в трехмерном режиме напряжение значительно меньше, чем при выращивании в двухмерном режиме.
 - температура. Увеличение температуры приводит к росту напряжения.
 - угол среза подложки. Увеличение угла среза приводит к уменьшению напряжения.
 - плотность дислокаций. При выращивании на промежуточном слое толщиной от 20 мкм, выращенном в трехмерном режиме, ростовое напряжение существенно ниже, чем при выращивании в тех же условиях на подложке сапфира.
- Предполагаемым механизмом возникновения растягивающего напряжения в процессе выращивания слоя GaN является поглощение точечных дефектов прорастающими дислокациями, происходящее на поверхности пленки и приводящее к переползанию дислокаций.
 - Уменьшить величину напряжения можно, разбив пленку на механически несвязанные области, размер которых сопоставим с толщиной подложки. Данный метод действенен вне зависимости от знака и механизма возникновения напряжения, и позволяет уменьшить кривизну подложек и предотвратить растрескивание в пленках.
 - Термическое напряжение, возникающее при охлаждении после выращивания, может быть использовано для самопроизвольного отделения подложки. Главной проблемой при этом является раскалывание слоя GaN. Показано, что предотвратить раскалывание можно, увеличивая соотношение толщины слоя GaN к толщине подложки.

Заключение

В работе получены следующие основные результаты:

- Исследована химическая термодинамика процессов, протекающих в ХГФЭ реакторе. Для проведения термодинамических расчетов написана программа, реализующая метод итерационного уравнивания химических реакций.
 - Показано, что источник галлия может быть вынесен за пределы реактора, в случае использования для переноса галлия его трихлорид GaCl_3 . Показано два режима хлорирования для получения GaCl_3 : хлорирование при низкой температуре и хлорирование в избытке хлора.
 - Предложена методика очистки деталей реактора от поликристаллического осадка GaN путем термического разложения GaN с последующим травлением образовавшегося металлического галлия при пониженной температуре.
 - Проанализирована химическая стойкость к атмосфере ХГФЭ реактора различных конструкционных материалов, выявлены возможные источники загрязнения, предложены более стойкие заменители.
- Проведен расчет полей температуры, скорости и концентраций реагентов в ХГФЭ реакторе. Показано, что неоднородность осаждения связана с возникновением естественной конвекции в ростовой камере. Подавление естественной конвекции позволило уменьшить неоднородность скорости роста до 5%.
- Исследованы слои GaN , выращенные в двухмерном и трехмерном режимах. Обнаружено, что выращенные в разных режимах слои различаются шероховатостью поверхности, огранкой ямок роста и величиной растягивающего ростового напряжения, причем при изменении режима роста скачкообразно изменяются все три перечисленных параметра пленки. Определены температура и скорость роста, при которых происходит изменение режима роста. Установлено, что скорость роста, при которой происходит переход от двухмерного режима роста к трехмерному, экспоненциально зависит от температуры.
- Исследованы ямки роста – дефекты на поверхности толстых слоев GaN .

- Показано, что при выращивании объемных слоев GaN методом ХГФЭ основными причинами возникновения ямок роста являются посторонние частицы и растрескивание.
 - Изучен процесс зарастания ямок. Описано два механизма зарастания: зарастание при изменении механизма роста и зарастание при образовании быстрорастущей грани на дне ямки.
- Исследованы механические напряжения в пленках. Показано, что основными механизмами возникновения напряжений при ХГФЭ GaN являются термическое напряжение и так называемое ростовое напряжение – растягивающее напряжение, величина которого определяется следующими факторами: механизмом роста, температурой, скоростью роста, плотностью прорастающих дислокаций и углом среза подложки. Предполагается, что механизмом возникновения растягивающего ростового напряжения является поглощение точечных дефектов прорастающими дислокациями.
 - Исследован и оптимизирован процесс самопроизвольного отделения толстого слоя GaN от подложки в процессе охлаждения. Основной проблемой при самопроизвольном отделении является раскалывание объемного слоя GaN. Показано, что предотвратить раскалывание можно увеличив соотношение толщин слоя GaN и подложки.

Список сокращений

КЛ	катодоллюминесценция
КТР	коэффициент термического расширения
МОГФЭ	металл–органическая газофазная эпитаксия
МПЭ	молекулярно пучковая эпитаксия
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
РЭМ	растровая электронная микроскопия
СВЧ	сверхвысокочастотный
ФЛ	фотолюминесценция
ХГФЭ	хлорид–гидридная газофазная эпитаксия

Литература

- [1] Morkoc Hadis. General Properties of Nitrides // Handbook of Nitride Semiconductors and Devices. — Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2009. — P. 1–129.
- [2] High-power GaN-based semiconductor lasers / M. Ikeda, T. Mizuno, M. Takeya et al. // Physica Status Solidi (c). — 2004. — Vol. 1, no. 6. — P. 1461–1467.
- [3] Electrical characterization of GaN p-n junctions with and without threading dislocations / P. Kozodoy, J.P. Ibbetson, H. Marchand et al. // Applied Physics Letters. — 1998. — Aug. — Vol. 73, no. 7. — P. 975–977.
- [4] Correlation of device performance and defects in AlGaIn/GaN high-electron mobility transistors / A.P. Zhang, L.B. Rowland, E.B. Kaminsky et al. // Journal of Electronic Materials. — 2003. — Vol. 32, no. 5. — P. 388–394.
- [5] Accurate dependence of gallium nitride thermal conductivity on dislocation density / C. Mion, J. F. Muth, E. A. Preble, D. Hanser // Applied Physics Letters. — 2006. — Vol. 89, no. 9. — P. 092123.
- [6] Optoelectronic devices on bulk GaN / S. Figge, T. Bottcher, J. Dennemarck et al. // Journal of Crystal Growth. — 2005. — Vol. 281, no. 1. — P. 101–106.
- [7] 1000V Vertical Jfet Using Bulk GaN / Quentin Diduck, Hui Nie, Brian Alvarez et al. // ECS Transactions. — 2013. — Vol. 58, no. 4. — P. 295–298.
- [8] Very high performance GaN-on-GaN diodes / I.C. Kizilyalli, A. Edwards, D. Bour et al. // Wide Bandgap Power Devices and Applications (WiPDA), 2013 IEEE Workshop on. — 2013. — Oct. — P. 1–5.
- [9] GaN synthesis by ammonothermal method / R. Dwilinski, A. Wyszomolek, J. Baranowski et al. // Acta Physica Polonica A. — 1995. — Vol. 88, no. 5. — P. 833–836.
- [10] Preparation of GaN single crystals using a Na flux / H. Yamane, M. Shimada, S.J. Clarke, F.J. DiSalvo // Chemistry of Materials. — 1997. — Vol. 9, no. 2. — P. 413–416.

- [11] Ehretraut Dirk, Meissner Elke, Bockowski Michal. Technology of gallium nitride crystal growth. — Springer, 2010. — Vol. 133.
- [12] Preparation of large freestanding GaN substrates by hydride vapor phase epitaxy using GaAs as a starting substrate / Kensaku Motoki, Takuji Okahisa, Naoki Matsumoto et al. // Japanese Journal of Applied Physics. — 2001. — Vol. 40. — P. 140.
- [13] Boule-like growth of GaN by HVPE / Eberhard Richter, Ute Zeimer, Frank Brunner et al. // Physica Status Solidi (c). — 2010. — Vol. 7, no. 1. — P. 28–31.
- [14] Ultrahigh-speed growth of GaN by hydride vapor phase epitaxy / T. Yoshida, Y. Oshima, K. Watanabe et al. // Physica Status Solidi (C). — 2011. — Vol. 8, no. 7-8. — P. 2110–2112.
- [15] Bulk GaN crystals grown by HVPE / Kenji Fujito, Shuichi Kubo, Hirobumi Nagaoka et al. // Journal of Crystal Growth. — 2009. — Vol. 311, no. 10. — P. 3011 – 3014.
- [16] Growth of InN by Chloride-Transport Vapor Phase Epitaxy / Haruo Sunakawa, Atsushi Yamaguchi, Akitaka Kimura, Akira Usui // Japanese Journal of Applied Physics. — 1996. — Vol. 35, no. Part 2, No. 11A. — P. L1395–L1397.
- [17] Hydride vapor phase epitaxy of InN by the formation of InCl₃ using In metal and Cl₂ / Yoshinao Kumagai, Jun Kikuchi, Yuuki Nishizawa et al. // Journal of Crystal Growth. — 2007. — Vol. 300, no. 1. — P. 57–61.
- [18] InN-based layers grown by modified HVPE / A. Syrkin, A. Usikov, V. Soukhoveev et al. // Physica Status Solidi (c). — 2006. — Vol. 3, no. 6. — P. 1444–1447.
- [19] Chu T.L., Noreika A.J. Epitaxial growth of aluminum nitride // Solid-State Electronics. — 1967. — Vol. 10, no. 10. — P. 1023–1027.
- [20] Nickel Klaus G., Riedel Ralf, Petzow Gunter. Thermodynamic and Experimental Study of High-Purity Aluminum Nitride Formation from Aluminum Chloride by Chemical Vapor Deposition // Journal of the American Ceramic Society. — 1989. — Vol. 72, no. 10. — P. 1804–1810.
- [21] Kumagai Yoshinao, Yamane Takayoshi, Koukitu Akinori. Growth of thick AlN layers by hydride vapor-phase epitaxy // Journal of Crystal Growth. — 2005. — Vol. 281, no. 1. — P. 62–67.
- [22] Thermodynamic and experimental investigations on the growth of thick aluminum nitride layers by high temperature CVD / A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende et al. // Journal of Crystal Growth. — 2009. — Vol. 311, no. 13. — P. 3371–3379.

- [23] HVPE of Al(x)Ga(1-x)N layers on planar and trench patterned sapphire / S. Hagedorn, E. Richter, U. Zeimer et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2012. — Vol. 353, no. 1. — P. 129–133.
- [24] Growth of submicron AlGa_N/Ga_N/AlGa_N heterostructures by hydride vapor phase epitaxy (HVPE) / D. Tsvetkov, Y. Melnik, A. Davydov et al. // *Physica Status Solidi (a)*. — 2001. — Vol. 188, no. 1. — P. 429–432.
- [25] First all-HVPE grown InGa_N/InGa_N MQW LED structures for 460-510 nm / A. Syrkin, V. Ivantsov, O. Kovalenkov et al. // *Physica Status Solidi (c)*. — 2008. — Vol. 5, no. 6. — P. 2244–2246.
- [26] Properties of Si-Doped Ga_N Layers Grown by HVPE / A. V. Fomin, A. E. Nikolaev, I. P. Nikitina et al. // *Physica Status Solidi (a)*. — 2001. — Vol. 188, no. 1. — P. 433–437.
- [27] Optical spectroscopy of Si-related donor and acceptor levels in Si-doped Ga_N grown by hydride vapor phase epitaxy / J Jayapalan, BJ Skromme, RP Vaudo, VM Phanse // *Applied Physics Letters*. — 1998. — Vol. 73, no. 9. — P. 1188–1190.
- [28] Electrical and optical properties of thick highly doped p-type Ga_N layers grown by HVPE / A. Usikov, O. Kovalenkov, V. Soukhoveev et al. // *Physica Status Solidi (c)*. — 2008. — Vol. 5, no. 6. — P. 1829–1831.
- [29] N-type doping of HVPE-grown Ga_N using dichlorosilane / E. Richter, C. Hennig, U. Zeimer et al. // *Physica Status Solidi (A)*. — 2006. — Vol. 203, no. 7. — P. 1658–1662.
- [30] Characteristics of semi-insulating, Fe-doped Ga_N substrates / Robert P. Vaudo, Xueping Xu, Allan Salant et al. // *Physica Status Solidi (a)*. — 2003. — Vol. 200, no. 1. — P. 18–21.
- [31] Properties of Fe-doped semi-insulating Ga_N substrates for high-frequency device fabrication / J. A. Freitas Jr, J. G . Tischler, J. H. Kim et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2007. — Vol. 305, no. 2. — P. 403–407.
- [32] Indium-free violet LEDs grown by HVPE / A. S. Usikov, D. V. Tsvetkov, M. A. Mastro et al. // *Physica Status Solidi (c)*. — 2003. — Vol. 0, no. 7. — P. 2265–2269.
- [33] Novel HVPE technology to grow nanometer thick Ga_N, Al_N, AlGa_N layers and multi-layered structures / Alexander Usikov, Lisa Shapovalova, Oleg Kovalenkov et al. // *Physica Status Solidi (c)*. — 2007. — Vol. 4, no. 7. — P. 2301–2305.
- [34] HVPE-Ga_N growth on ammonothermal Ga_N crystals / Tomasz Sochacki, Mikolaj Amilusik, Boleslaw Lucznik et al. // *SPIE OPTO / International Society for Optics and Photonics*. — 2013. — P. 86250B–86250B.

- [35] Growth of GaN Crystals by Na Flux Method / Yusuke Mori, Mamoru Imade, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura // ECS Journal of Solid State Science and Technology. — 2013. — Vol. 2, no. 8. — P. N3068–N3071.
- [36] Growth of bulk GaN crystals by HVPE on single crystalline GaN seeds / B. Lucznik, B. Pastuszka, G. Kamler et al. // Technology of Gallium Nitride Crystal Growth. — Springer, 2010. — P. 61–78.
- [37] Paskova T., Goldys E.M., Monemar B. Hydride vapour-phase epitaxy growth and cathodoluminescence characterisation of thick GaN films // Journal of Crystal Growth. — 1999. — Vol. 203, no. 1. — P. 1–11.
- [38] Etzkorn E.V., Clarke D.R. Cracking of GaN films // Journal of Applied Physics. — 2001. — Vol. 89, no. 2. — P. 1025–1034.
- [39] Thermodynamic analysis of hydride vapor phase epitaxy of GaN / Akinori Koukitu, Shinichi Hama, Tetsuya Taki, Hisashi Seki // Japanese Journal of Applied Physics. — 1998. — Vol. 37, no. 3R. — P. 762.
- [40] Thermodynamical and kinetic study of the GaN growth by HVPE under nitrogen / E. Aujol, J. Napierala, A. Trassoudaine et al. // Journal of Crystal Growth. — 2001. — Vol. 222, no. 3. — P. 538–548.
- [41] High pressure solution growth of GaN / R. Madar, G. Jacob, J. Hallais, R. Fruchart // Journal of Crystal Growth. — 1975. — Vol. 31, no. 0. — P. 197 – 203.
- [42] Zeleznik F.J., Gordon S. Calculation of complex chemical equilibria // Industrial & Engineering Chemistry. — 1968. — Vol. 60, no. 6. — P. 27–57.
- [43] Zeggeren F.V., Storey S.H. The computation of chemical equilibria. — Cambridge University Press New York, 1970.
- [44] Smith William Robert, Missen Ronald William. Chemical reaction equilibrium analysis: theory and algorithms. — Wiley New York, 1982.
- [45] Gordon Sanford, McBride Bonnie J. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications. — National Aeronautics and Space Administration, Office of Management, Scientific and Technical Information Program, 1996.
- [46] Villars D. S. A method of successive approximations for computing combustion equilibria on a high speed digital computer // The Journal of Physical Chemistry. — 1959. — Vol. 63, no. 4. — P. 521–525.

- [47] Villars D. S. Computation of complicated combustion equilibria on a high-speed digital computer // Proceedings of the First Conference on the Kinetics Equilibria and Performance of High Temperature Systems, Western States Section of the Combustion Institute, Butterworths Scientific Publications, Washington DC. — Vol. 18. — 1960.
- [48] Meissner H. P., Kusik C. L., Dalzell W. H. Equilibrium compositions with multiple reactions // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. — 1969. — Vol. 8, no. 4. — P. 659–665.
- [49] Colonna Gianpiero, D'angola A. A hierarchical approach for fast and accurate equilibrium calculation // ComputerPhysics communications. — 2004. — Vol. 163, no. 3. — P. 177–190.
- [50] Colonna Gianpiero. Improvements of hierarchical algorithm for equilibrium calculation // Computer physics communications. — 2007. — Vol. 177, no. 6. — P. 493–499.
- [51] Gordon Sanford, McBride Bonnie J. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks, and Chapman-Jouguet detonations. — NASA, 1971. — Vol. 197.
- [52] Zeleznik F.J., Gordon S. An analytical investigation of three general methods of calculating chemical-equilibrium compositions. — NASA, 1960.
- [53] Смирнов В.И. Курс высшей математики: Том первый. — Издательство "Наука Главная редакция физико-математической литературы, 1974.
- [54] Press William H. Numerical recipes in Fortran 77: the art of scientific computing. — Cambridge university press, 1992. — Vol. 1.
- [55] More Jorge J. The Levenberg-Marquardt algorithm: implementation and theory // Numerical analysis. — Springer, 1978. — P. 105–116.
- [56] Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание. — Наука, 1981. — Vol. 1-8.
- [57] Глушко В.П. Термические константы веществ: Справочник в 10-ти вып. — 1965–1982.
- [58] Chase Malcolm W. NIST-JANAF thermochemical tables. — American Chemical Society Washington, DC, 1998.
- [59] McBride Bonnie J., Zehe Michael J., Gordon Sanford. NASA Glenn coefficients for calculating thermodynamic properties of individual species. — National Aeronautics and Space Administration, John H. Glenn Research Center at Lewis Field, 2002.

- [60] Burcat Alexander, Ruscic Branko. Third millenium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion with updates from active thermochemical tables. — Argonne National Laboratory Argonne, IL, 2005.
- [61] Barin Ihsan. Thermochemical Data of Pure Substances, Third Edition. — Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008. — P. 1–20.
- [62] Zinkevich Matvei, Aldinger Fritz. Thermodynamic Assessment of the Gallium-Oxygen System // Journal of the American Ceramic Society. — 2004. — Vol. 87, no. 4. — P. 683–691.
- [63] Przhevalskii IN, Karpov S Yu, Makarov Yu N. Thermodynamic properties of group-III nitrides and related species // MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research. — 1998. — Vol. 3. — P. 1–16.
- [64] Landsberg Arne. Kinetics and equilibria of the Pd - Cl system // Journal of the Less Common Metals. — 1986. — Vol. 123, no. 1. — P. 175–183.
- [65] Уикс К.Е., Блок Ф.Е., Арсентьев П.П. Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов: Пер. с англ. — Металлургия, 1965.
- [66] Steinmetz E., Roth H. Die freien bildungsenthalpien von chloriden und fluoriden // Journal of the Less Common Metals. — 1968. — Vol. 16, no. 4. — P. 295–342.
- [67] Binary halides of platinum: Preparations, thermal decomposition and structural results / Maria Degner, Bernd Holle, Josef Kamm et al. // Transition Metal Chemistry. — 1975. — Vol. 1, no. 1. — P. 41–47.
- [68] Schafer H, Trenkel M. Chemical Transport of Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir and Pt as Gaseous Complexes With Al_2Cl_6 Fe_2Cl_6 or Al_2I_6 // Z. Anorg. Chem. — 1975. — Vol. 414, no. 2. — P. 137–150.
- [69] Schafer H., Wosiewitz U. Equilibria Between Pt and Cl in the Temperature Range 973-1373 K—the Molecules $PtCl_2$ and $PtCl_3$ and Their Thermodynamic Values // Z. Anorg. Chem. — 1975. — Vol. 415, no. 3. — P. 202–216.
- [70] Deckschichtbildung und synthesen von platinbromiden und platinchloriden / Harald Schäfer, Ulrich Wiese, Claus Brendel, Joke Nowitzki // Journal of the Less Common Metals. — 1980. — Vol. 76, no. 1. — P. 63–72.
- [71] On the growth of $PtCl$, crystals from the vapour phase / E. Schonherr, M. Wojnowski, A. Rabenau, S. Lacher // Journal of the Less-Common Metals. — 1988. — Vol. 137. — P. 211–286.

- [72] Ersoy D.A., McNallan M.J., Gogotsi Y. Platinum reactions with carbon coatings produced by high temperature chlorination of silicon carbide // Journal of The Electrochemical Society. — 2001. — Vol. 148, no. 12. — P. C774–C779.
- [73] Semenova Z. I., Chusova T. P., Titov A. A. Thermodynamic characteristics of thermal dissociation of platinum trichloride // Russian chemical bulletin. — 2004. — Vol. 53, no. 10. — P. 2121–2123.
- [74] Semenova Z. I., Titov V. A., Chusova T. P. Thermodynamic characteristics of thermal dissociation of platinum tetrachloride // Russian chemical bulletin. — 2004. — Vol. 53, no. 10. — P. 2117–2120.
- [75] Semenova Z. I., Chusova T. P., Titov A. A. Thermodynamic characteristics of thermal dissociation of platinum dichloride // Russian chemical bulletin. — 2005. — Vol. 54, no. 6. — P. 1387–1390.
- [76] Thermodynamics of vaporization of gallium trichloride / T.P. Chusova, L.N. Zelenina, Yu.G. Stenin et al. // Russian Chemical Bulletin. — 2007. — Vol. 56, no. 7. — P. 1313–1317.
- [77] Wriedt H. A. The N-Ni (Nitrogen-Nickel) system // Journal of Phase Equilibria. — 1985. — Vol. 6, no. 6. — P. 558–563.
- [78] Fernandez Guillermet A., Frisk K. Thermochemical assessment and systematics of bonding strengths in solid and liquid “MeN” 3d transition metal nitrides // Journal of alloys and compounds. — 1994. — Vol. 203. — P. 77–89.
- [79] Schafer Harald. Die Reaktion von Quarzglas mit $\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ und mit $\text{Al}(\text{rf})+\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ // Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie. — 1978. — Vol. 445, no. 1. — P. 129–139.
- [80] A thermodynamic assessment of silica phase diagram / V. Swamy, Surendra K. Saxena, Bo Sundman, J. Zhang // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. — 1994. — Vol. 99, no. B6. — P. 11787–11794.
- [81] Chemistry and Metallurgy of miscellaneous materials: Thermodynamics / Leo Brewer, Lo Ao Bromley, Po W Gilles, No Lo Lofgren. — 1950. — Vol. 146.
- [82] Галогениды молибдена / А.А. Опаловский, И.И. Тычинская, З.М. Кузнецова, П.П. Самойлов. — Наука. Сиб. отд-ние, 1972.
- [83] Schafer Harald. Studien zum chemischen Transport von MoCl_3 Ein Beitrag zur chemischen Thermodynamik der Molybdnchloride // Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie. — 1980. — Vol. 469, no. 1. — P. 123–127.

- [84] Хлориды и хлорокиси молибдена и вольфрама / С.С. Елисеев, Малышева Л.Е., Вождяева Е.Е., Гайдаенко. — Дониш, Душанбе, 1989.
- [85] High temperature nucleation and growth of GaN crystals from the vapor phase / H. Shin, D. B. Thomson, R. Schlessler et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2002. — Vol. 241, no. 4. — P. 404–415.
- [86] Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. — Ленинград : Химия, 1978.
- [87] Layer-by-layer growth of GaN on GaAs substrates by alternate supply of GaCl₃ and NH₃ / Harutoshi Tsuchiya, Manabu Akamatsu, Masahiko Ishida, Fumio Hasegawa // *GaN*. — 1996. — Vol. 1. — P. 1.
- [88] Lee Heon, Harris J. James S. Vapor phase epitaxy of GaN using GaCl₃/N₂ and NH₃/N₂ // *Journal of Crystal Growth*. — 1996. — Vol. 169, no. 4. — P. 689–696.
- [89] GaN–SiC heterojunctions grown by LP–CVD / Michael Topf, Fehmi Cavas, Bruno K Meyer et al. // *Solid-State Electronics*. — 2000. — Vol. 44, no. 2. — P. 271–275.
- [90] Jin Kim Ha, Paek Ho-Sun, Yoo Ji-Beom. Pre-treatment of low temperature GaN buffer layer deposited on AlN/Si substrate by hydride vapor phase epitaxy // *Surface and Coatings Technology*. — 2000. — Vol. 131, no. 1. — P. 465–469.
- [91] Kim Oh Hyun, Kim Dojun, Anderson Tim. Atomic layer deposition of GaN using GaCl₃ and NH₃ // *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 2009. — Vol. 27, no. 4. — P. 923–928.
- [92] Maruska H. P., Tietjen J. J. The preparation and properties of vapor-deposited single-crystalline GaN // *Applied Physics Letters*. — 1969. — Vol. 15, no. 10. — P. 327–329.
- [93] Miura Y., Fujita K., Takemoto K. et al. Epitaxial wafer and method of preparing the same. — 1998. — 1.
- [94] Large area GaN substrates / Olga Kryliouk, Mike Reed, Todd Dann et al. // *Materials Science and Engineering: B*. — 1999. — Vol. 66, no. 1. — P. 26–29.
- [95] Enhanced growth rates and reduced parasitic deposition by the substitution of Cl₂ for HCl in GaN HVPE / Tim Bohnen, Hina Ashraf, Gerbe W. G. Van Dreumel et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2010. — Vol. 312, no. 18. — P. 2542–2550.
- [96] Ban Vladimir S. Mass spectrometric and thermodynamics studies of the CVD of some III–V compounds // *Journal of Crystal Growth*. — 1972. — Vol. 17. — P. 19–30.

- [97] Liu S. S., Stevenson D. A. Growth kinetics and catalytic effects in the vapor phase epitaxy of gallium nitride // *Journal of The Electrochemical Society*. — 1978. — Vol. 125, no. 7. — P. 1161–1169.
- [98] Tri-halide vapor phase epitaxy of GaN using GaCl₃ gas as a group III precursor / T. Yamane, K. Hanaoka, H. Murakami et al. // *Physica Status Solidi (C)*. — 2011. — Vol. 8, no. 5. — P. 1471–1474.
- [99] Иванова Р.В. Химия и технология галлия. — Металлургия, 1973.
- [100] Федоров П.И., Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П. Химия галлия, индия и таллия. — Наука, Сибирское отделение, 1977.
- [101] Ban Vladimir S. Mass Spectrometric Studies of Vapor-Phase Crystal Growth II. // *Journal of the Electrochemical Society*. — 1972. — Vol. 119, no. 6. — P. 761–765.
- [102] Thick and high-quality GaN growth on GaAs (111) substrates for preparation of freestanding GaN / Yoshinao Kumagai, Hisashi Murakami, Hisashi Seki, Akinori Koukitu // *Journal of Crystal Growth*. — 2002. — Vol. 246, no. 3. — P. 215–222.
- [103] MOVPE-like HVPE of AlN using solid aluminum trichloride source / Ken-ichi Eriguchi, Hisashi Murakami, Uliana Panyukova et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2007. — Vol. 298. — P. 332–335.
- [104] High-speed epitaxial growth of AlN above by hydride vapor phase epitaxy / Toru Nagashima, Manabu Harada, Hiroyuki Yanagi et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2007. — Vol. 300, no. 1. — P. 42–44.
- [105] Takahashi Naoyuki, Ogasawara Jun, Koukitu Akinori. Vapor phase epitaxy of InN using InCl and InCl₃ sources // *Journal of Crystal Growth*. — 1997. — Vol. 172, no. 3. — P. 298–302.
- [106] Growth of InN at high temperature by halide vapor phase epitaxy / Naoyuki Takahashi, Ryu Matsumoto, Akinori Koukitu, Hisashi Seki // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1997. — Vol. 36. — P. L743.
- [107] Growth of thick InGa_N layers by tri-halide vapor phase epitaxy / Takahide Hirasaki, Kazuma Asano, Mizuki Banno et al. // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 2014. — Vol. 53, no. 5S1. — P. 05FL02.
- [108] Growth of thick Al(x)Ga(1-x)N ternary alloy by hydride vapor-phase epitaxy / T. Yamane, F. Satoh, H. Murakami et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2007. — Vol. 300, no. 1. — P. 164–167.

- [109] Seki Ryuji Kobayashi; Yoshito Jin; Fumio Hasegawa; Akinori Koukitu; Hisashi. Low temperature growth of GaAs and AlAs by direct reaction between GaCl₃, AlCl₃ and AsH₃ // Journal of Crystal Growth. — 1991. — Vol. 113. — P. 491–498.
- [110] Vapor Phase Epitaxy of GaN Using Gallium Tri-Chloride and Ammonia / M Yuri, T Ueda, H Lee et al. // Materials Research Society Symposium Proceedings / Cambridge Univ Press. — Vol. 421. — 1996. — P. 195–202.
- [111] Vapor phase epitaxy growth of GaN on pulsed laser deposited ZnO buffer layer / T. Ueda, T. F. Huang, S. Spruytte et al. // Journal of Crystal Growth. — 1998. — Vol. 187, no. 3. — P. 340–346.
- [112] Ueda Tetsuzo, Yuri Masaaki, Harris Jr J. S. Effects of Growth Temperatures on Crystal Quality of GaN by Vapor Phase Epitaxy Using GaCl₃ and NH₃ // Japanese Journal of Applied Physics. — 2011. — Vol. 50, no. 8. — P. 5501.
- [113] Lee Soo Min, Kim Young Hoon, Chung Su Jin. Hydride Vapor Phase Epitaxy of GaN Thick Films by the Consecutive Deposition Process Using GaCl₃ // Journal of the American Ceramic Society. — 2002. — Vol. 85, no. 1. — P. 38–42.
- [114] Low Pressure CVD of GaN from GaCl₃ and NH₃ / M. Topf, S. Koynov, S. Fischer et al. // MRS Proceedings. — 1996. — 1. — Vol. 449. — P. 307.
- [115] Low-pressure chemical vapor deposition of GaN epitaxial films / M. Topf, G. Steude, S. Fischer et al. // Journal of Crystal Growth. — 1998. — Vol. 189. — P. 330–334.
- [116] Accelerated Program Development of High-Quality, Large-Area GaN and AlGaN Substrates : Rep. / DTIC Document ; Executor: J. F. Schetzina : 1999.
- [117] Grzegory Izabella. High pressure growth of bulk GaN from solutions in gallium // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2001. — Vol. 13, no. 32. — P. 6875.
- [118] Johnson W., Parson J. B., Crew M. C. Nitrogen compounds of gallium. III // The Journal of Physical Chemistry. — 1932. — Vol. 36, no. 10. — P. 2651–2654.
- [119] Rebey A., Boufaden T., El Jani B. In situ optical monitoring of the decomposition of GaN thin films // Journal of Crystal Growth. — 1999. — Vol. 203, no. 1. — P. 12–17.
- [120] GaN decomposition in H₂ and N₂ at MOVPE temperatures and pressures / D. D. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry et al. // Journal of Crystal Growth. — 2001. — Vol. 223, no. 4. — P. 466–483.

- [121] Growth and decomposition of bulk GaN: role of the ammonia/nitrogen ratio / H. Shin, E. Arkun, D. B. Thomson et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2002. — Vol. 236, no. 4. — P. 529–537.
- [122] In situ GaN decomposition analysis by quadrupole mass spectrometry and reflection high-energy electron diffraction / Sergio Fernandez-Garrido, G. Koblmuller, E. Calleja, James S. Speck // *Journal of Applied Physics*. — 2008. — Vol. 104, no. 3. — P. 033541–033541.
- [123] Менделеев Д.И. Основы химии. — Госхимтехиздат, 1934.
- [124] Rate of sublimation of ammonium halides / Robert F. Chaiken, D.J. Sibbett, J.E. Sutherland et al. // *The Journal of Chemical Physics*. — 1962. — Vol. 37, no. 10. — P. 2311–2318.
- [125] Федоров П.И., Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П. Химия галлия, индия и таллия. — Наука, Сибирское отделение, 1977.
- [126] Фурман А.А. Неорганические хлориды. — Химия, 1980.
- [127] Morimoto Yasuo. Few Characteristics of Epitaxial GaN—Etching and Thermal Decomposition // *Journal of the Electrochemical Society*. — 1974. — Vol. 121, no. 10. — P. 1383–1384.
- [128] Jacob G., Madar R., Hallais J. Optimized growth conditions and properties of n-type and insulating GaN // *Materials Research Bulletin*. — 1976. — Vol. 11, no. 4. — P. 445–450.
- [129] Koukitu Akinori, Mayumi Miho, Kumagai Yoshinao. Surface polarity dependence of decomposition and growth of GaN studied using in situ gravimetric monitoring // *Journal of Crystal Growth*. — 2002. — Vol. 246, no. 3. — P. 230–236.
- [130] Influence of lattice polarity on wurzite GaN {0001} decomposition as studied by in situ gravimetric monitoring method / Miho Mayumi, Fumitaka Satoh, Yoshinao Kumagai et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2002. — Vol. 237. — P. 1143–1147.
- [131] In-situ decomposition and etching of AlN and GaN in the presence of HCl / Dirk Fahle, Thomas Kruecken, Martin Dauelsberg et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2014. — Vol. 393, no. 0. — P. 89 – 92.
- [132] Klemm Wilhelm, Tilk Woldemar, Jacobi Helmut. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 58. Beiträge zur Kenntnis der Verbindungen des Galliums und Indiums. VIII. Die Ammoniakate der Galliumhalogenide // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. — 1932. — Vol. 207, no. 2. — P. 187–203.

- [133] Friedman Harold L., Taube Henry. Observations on the Chlorogallates and Related Compounds // *Journal of the American Chemical Society*. — 1950. — Vol. 72, no. 5. — P. 2236–2243.
- [134] Глаголев С.П. Кварцевое стекло. — Госхимтехиздат, 1934.
- [135] Hinshelwood Cyril Norman, Burk Robert Emmett. The thermal decomposition of ammonia upon various surfaces // *J. Chem. Soc. Trans.* — 1925. — Vol. 127. — P. 1105–1117.
- [136] Völter Joachim, Schön Manfred. Ammoniakzerfall an Quarz // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. — 1963. — Vol. 322, no. 3-4. — P. 212–214.
- [137] Cooper D.A., Ljungstrom E.B. Decomposition of ammonia over quartz sand at 840-960. degree. C // *Energy & fuels*. — 1988. — Vol. 2, no. 5. — P. 716–719.
- [138] In situ studies of the effect of silicon on GaN growth modes / A. Munkholm, G.B Stephenson, J.A. Eastman et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2000. — Vol. 221, no. 1–4. — P. 98 – 105.
- [139] Silicon effect on GaN surface morphology / Z. Benzarti, I. Halidou, O. Tottereau et al. // *Microelectronics Journal*. — 2002. — Vol. 33, no. 11. — P. 995 – 998.
- [140] Tmar M., Pasturel A., Colinet C. Thermodynamics of (silicon+ indium) and (silicon+ gallium) Calorimetric determination of the partial molar enthalpy at infinite dilution of Si in indium and gallium // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. — 1983. — Vol. 15, no. 11. — P. 1037–1040.
- [141] Keck Paul H., Broder Jacob. The solubility of silicon and germanium in gallium and indium // *Physical Review*. — 1953. — Vol. 90, no. 4. — P. 521.
- [142] Olesinski R. Wo, Kanani N., Abbaschian G. J. The Ga- Si (Gallium-Silicon) system // *Journal of Phase Equilibria*. — 1985. — Vol. 6, no. 4. — P. 362–364.
- [143] Cochran C.N., Foster L.M. Vapor Pressure of Gallium, Stability of Gallium Suboxide Vapor, and Equilibria of Some Reactions Producing Gallium Suboxide Vapor // *Journal of The Electrochemical Society*. — 1962. — Vol. 109, no. 2. — P. 144–148.
- [144] Cochran C.N., Foster L.M. Reactions of gallium with quartz and with water vapor, with implications in the synthesis of gallium arsenide // *Journal of The Electrochemical Society*. — 1962. — Vol. 109, no. 2. — P. 149–154.
- [145] Hicks H.G.B., Greene P.D. Control of silicon contamination in solution growth of GaAs in silica. GaAs and related compounds // *Inst. Phys. Confer. Ser.* — 1971. — Vol. 9. — P. 92–99.

- [146] Greene P. D. The kinetics of silicon contamination of liquid gallium in silica boats // Journal of Physics D: Applied Physics. — 1973. — Vol. 6, no. 13. — P. 1550.
- [147] Long G., Foster L. M. Aluminum Nitride Containers for the Synthesis of GaAs // Journal of The Electrochemical Society. — 1962. — Vol. 109, no. 12. — P. 1176–1179. — <http://jes.ecsdl.org/content/109/12/1176.full.pdf+html>.
- [148] Stearns Robert I., McNeely James B. Silicon Contamination of Gallium Arsenide Grown in Nonsilica Boats // Journal of Applied Physics. — 1966. — Vol. 37, no. 2. — P. 933–934.
- [149] The growth, crystallographic and electrical assessment of epitaxial layers of aluminium nitride on corundum substrates / M.P. Callaghan, E. Patterson, B.P. Richards, C.A. Wallace // Journal of Crystal Growth. — 1974. — Vol. 22, no. 2. — P. 85–98.
- [150] In situ gravimetric monitoring of decomposition rate on the surface of (0001) c-plane sapphire for the high temperature growth of AlN / K Akiyama, T Araki, H Murakami et al. // Physica Status Solidi (c). — 2007. — Vol. 4, no. 7. — P. 2297–2300.
- [151] In situ Gravimetric Monitoring of Decomposition Rate on Surface of (1012) R-Plane Sapphire for High-Temperature Growth of Nonpolar AlN / Kazuhiro Akiyama, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu // Japanese Journal of Applied Physics. — 2008. — Vol. 47, no. 5R. — P. 3434.
- [152] Landsberg A. Chlorination kinetics of aluminum bearing minerals // Metallurgical Transactions B. — 1975. — Vol. 6, no. 2. — P. 207–214.
- [153] Surface reactions of chlorine with alumina / F. Réti, I. Bertóti, G. Mink, T. Székely // Reactivity of solids. — 1987. — Vol. 3, no. 4. — P. 329–336.
- [154] In situ gravimetric monitoring of surface reactions between sapphire and NH₃ / Kazuhiro Akiyama, Yasuhiro Ishii, Hisashi Murakami et al. // Journal of Crystal Growth. — 2009. — Vol. 311, no. 10. — P. 3110–3113.
- [155] Kuijer T. H., Giling L. J., Bloem J. Gas phase etching of silicon with HCl // Journal of Crystal Growth. — 1974. — Vol. 22, no. 1. — P. 29–33.
- [156] Chung Keith H., Sturm James C. Chlorine Etching for In-Situ Low-Temperature Silicon Surface Cleaning for Epitaxy Applications // ECS Transactions. — 2007. — Vol. 6, no. 1. — P. 401–407.
- [157] Murarka S. P., Chang C. C., Adams A. C. Thermal nitridation of silicon in ammonia gas: Composition and oxidation resistance of the resulting films // Journal of The Electrochemical Society. — 1979. — Vol. 126, no. 6. — P. 996–1003.

- [158] Growth kinetics of silicon thermal nitridation / Ching-Yuan Wu, Chwan-Wen King, Ming-Kwang Lee, Chin-Tang Chen // Journal of The Electrochemical Society. — 1982. — Vol. 129, no. 7. — P. 1559–1563.
- [159] Hayafuji Y., Kajiwara K. Nitridation of Silicon and Oxidized-Silicon // Journal of The Electrochemical Society. — 1982. — Vol. 129, no. 9. — P. 2102–2108.
- [160] Moslehi M.M.; Saraswat K.C. Thermal nitridation of Si and SiO₂ for VLSI // IEEE Transactions on Electron Devices. — 1985. — Vol. 32. — P. 106–123.
- [161] Breisacher P., Marx P.C. The Hydrogen-Graphite Reaction between 360 and 800 // Journal of the American Chemical Society. — 1963. — Vol. 85, no. 21. — P. 3518–3519.
- [162] Sanders William A. Rates of Hydrogen-graphite Reaction Between 1550 and 2260 C. — National Aeronautics and Space Administration, 1965.
- [163] Wood B. J., Wise H. Reaction kinetics of gaseous hydrogen atoms with graphite // The Journal of Physical Chemistry. — 1969. — Vol. 73, no. 5. — P. 1348–1351.
- [164] Pseudohalide vapour growth of thick GaN layers / K. Jacobs, D. Siche, D. Klimm et al. // Journal of Crystal Growth. — 2010. — Vol. 312, no. 6. — P. 750–755.
- [165] Two-step growth of high-quality GaN by hydride vapor-phase epitaxy / P. R. Tavernier, E. V. Etzkorn, Y. Wang, D. R. Clarke // Applied Physics Letters. — 2000. — Vol. 77, no. 12. — P. 1804–1806.
- [166] Burk Jr A.A., Rowland L.B. The role of excess silicon and in situ etching on 4H SiC and 6H SiC epitaxial layer morphology // Journal of Crystal Growth. — 1996. — Vol. 167, no. 3. — P. 586–595.
- [167] Balooch M., Olander D.R. Etching of silicon carbide by chlorine // Surface Science. — 1992. — Vol. 261, no. 1–3. — P. 321 – 334.
- [168] Gogotsi Yury G., Jeon In-Deok, McNallan Michael J. Carbon coatings on silicon carbide by reaction with chlorine-containing gases // J. Mater. Chem. — 1997. — Vol. 7, no. 9. — P. 1841–1848.
- [169] Lee Allen, Zhu Ranyi, McNallan M. Kinetics of conversion of silicon carbide to carbide derived carbon // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2006. — Vol. 18, no. 32. — P. S1763.
- [170] Etching of hexagonal SiC surfaces in chlorine-containing gas media at ambient pressure / AV Zinovev, JF Moore, J Hryn, MJ Pellin // Surface science. — 2006. — Vol. 600, no. 11. — P. 2242–2251.

- [171] Gaseous etching of 6H-SiC at relatively low temperatures / Z.Y. Xie, C.H. Wei, L.Y. Li et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2000. — Vol. 217, no. 1. — P. 115–124.
- [172] Kim Dong-Joo, Choi Doo-Jin. High-Temperature Corrosion Resistance of Chemically Vapor Deposited Silicon Carbide against Hydrogen Chloride and Hydrogen Gaseous Environments // *Journal of the American Ceramic Society*. — 1996. — Vol. 79, no. 2. — P. 503–506.
- [173] Investigation of defects in epitaxial 3C-SiC, 4H-SiC and 6H-SiC films grown on SiC substrates / J. A. Powell, P. G. Neudeck, D. J. Larkin et al. // *Conference Series-Institute of Physics / IOP Publishing LTD*. — Vol. 137. — 1994. — P. 161–161.
- [174] Neuhauser Jens, Planitz Hermann, Wagner Wolfgang. Production and characterization of nitrated CVD-SiC films // *Microchimica Acta*. — 1997. — Vol. 125, no. 1-4. — P. 293–296.
- [175] Гринвуд Н, Эрншо А. Химия элементов. — Бином, 2008.
- [176] Synthesis and characterization of a binary noble metal nitride / Eugene Gregoryanz, Chrystele Sanloup, M. Somayazulu et al. // *Nature materials*. — 2004. — Vol. 3, no. 5. — P. 294–297.
- [177] Synthesis and characterization of nitrides of iridium and palladium / Jonathan C. Crowhurst, Alexander F. Goncharov, Babak Sadigh et al. // *Journal of Materials Research*. — 2008. — Vol. 23, no. 01. — P. 1–5.
- [178] Thermodynamic ground states of platinum metal nitrides / Daniel Aaberg, Babak Sadigh, Jonathan Crowhurst, Alexander F Goncharov // *Physical Review Letters*. — 2008. — Vol. 100, no. 9. — P. 095501.
- [179] Landsberg Arne. Chlorination kinetics of rhenium, rhodium and iridium // *Journal of the Less Common Metals*. — 1990. — Vol. 159. — P. 153–162.
- [180] Мигай Л.Л., Тарицына Т.А. Коррозионная стойкость материалов в хлоре и его соединениях: Справочник. — Металлургия, 1976.
- [181] Davis Joseph R. Heat-resistant materials. — ASM International, 1997.
- [182] Hultgren Neilen, Brewer Leo. Gaseous molybdenum oxychloride // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1956. — Vol. 60, no. 7. — P. 947–949.
- [183] Dittmer G., Niemann U. Heterogeneous reactions and chemical transport of molybdenum with halogens and oxygen under steady state conditions of incandescent lamps // *Materials Research Bulletin*. — 1983. — Vol. 18, no. 3. — P. 355–369.

- [184] Djona M., Allain E., Gaballah I. Kinetics of chlorination and carbochlorination of molybdenum trioxide // Metallurgical and materials transactions B. — 1995. — Vol. 26, no. 4. — P. 703–710.
- [185] Kunsman C.H. The thermal decomposition of ammonia on tungsten, molybdenum and nickel. // Journal of the American Chemical Society. — 1928. — Vol. 50, no. 8. — P. 2100–2113.
- [186] Grosman Monica, Loffler Daniel G. Kinetics of ammonia decomposition on polycrystalline tungsten // Journal of Catalysis. — 1983. — Vol. 80, no. 1. — P. 188–193.
- [187] Catalytic decomposition of NH₃ on heated Ru and W surfaces / Hironobu Umemoto, Yuta Kashiwagi, Keisuke Ohdaira et al. // Thin Solid Films. — 2011. — Vol. 519, no. 14. — P. 4429–4431.
- [188] Gorodetskii V. V., Sobyenin V. A. Interaction of Nitrogen, Hydrogen and Ammonia with Iridium Surfaces // Studies in Surface Science and Catalysis. — 1981. — Vol. 7. — P. 566–577.
- [189] Papapolymerou George, Bontozoglou Vasilis. Decomposition of NH₃ on Pd and Ir Comparison with Pt and Rh // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. — 1997. — Vol. 120, no. 1. — P. 165–171.
- [190] Loffler D. G., Schmidt L. D. Kinetics of NH₃ decomposition on polycrystalline Pt // Journal of Catalysis. — 1976. — Vol. 41, no. 3. — P. 440–454.
- [191] Tsai W., Vajo J. J., Weinberg W. H. Inhibition by hydrogen of the heterogeneous decomposition of ammonia on platinum // The Journal of Physical Chemistry. — 1985. — Vol. 89, no. 23. — P. 4926–4932.
- [192] Papapolymerou G. A., Schmidt Lanny D. Unimolecular reactions of nitrogen oxides (NO, N₂O, NO₂) and ammonia on rhodium and platinum // Langmuir. — 1985. — Vol. 1, no. 4. — P. 488–495.
- [193] Grosman M., Loffler D. G. Effect of traces of water vapor on the rate of ammonia decomposition on polycrystalline platinum // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. — 1985. — Vol. 28, no. 1. — P. 53–58.
- [194] Thurmond C. D., Logan R. A. The equilibrium pressure of N₂ over GaN // Journal of the Electrochemical Society. — 1972. — Vol. 119, no. 5. — P. 622–626.
- [195] Thermodynamics on tri-halide vapor-phase epitaxy of GaN and In(x)Ga(1-x)N using GaCl₃ and InCl₃ / Yoshinao Kumagai, Kikuro Takemoto, Takahiro Hasegawa et al. // Journal of Crystal Growth. — 2001. — Vol. 231, no. 1. — P. 57–67.

- [196] Reactor and growth process optimization for growth of thick GaN layers on sapphire substrates by HVPE / E. Richter, C. Hennig, M. Weyers et al. // Journal of Crystal Growth. — 2005. — Vol. 277, no. 1. — P. 6–12.
- [197] Thermodynamic analysis of AlGa_N HVPE growth / Akinori Koukitu, Jun Kikuchi, Yoshihiro Kangawa, Yoshinao Kumagai // Journal of Crystal Growth. — 2005. — Vol. 281, no. 1. — P. 47–54.
- [198] Modeling analysis of AlN and AlGa_N HVPE / A. S. Segal, D. S. Bazarevskiy, M. V. Bogdanov, E. V. Yakovlev // Physica Status Solidi (C). — 2009. — Vol. 6, no. S2. — P. S329–S332.
- [199] Goodman C.H.L. Crystal growth: theory and techniques. Crystal Growth: Theory and Techniques no. v. 1. — Plenum Press, 1974.
- [200] Faktor Marc M, Garrett Ian. Growth of Crystals from the Vapour. — Chapman and Hall London, 1974.
- [201] Rosenberger F. Fundamentals of Crystal Growth: Macroscopic equilibrium and transport concepts. Fundamentals of Crystal Growth. — Springer-Verlag, 1979.
- [202] Seifert W., Fitzl G, Butter E. Study on the growth rate in VPE of GaN // Journal of Crystal Growth. — 1981. — Vol. 52. — P. 257–262.
- [203] The Growth Kinetics and Surface Morphology of GaN Epitaxial Layers on Sapphire / V. V. Malinovsky, L. A. Marasina, I. G. Pichugin, M. Tlaczala // Crystal Research and Technology. — 1982. — Vol. 17, no. 7. — P. 835–840.
- [204] Shintani A., Minagawa S. Kinetics of the epitaxial growth of GaN using Ga, HCl and NH₃ // Journal of Crystal Growth. — 1974. — Vol. 22, no. 1. — P. 1–5.
- [205] Epitaxial Growth of GaN on (0001) Al₂O₃ Substrate / S. Ichimura, C. Tatsuyama, M. Kadosaki, K. Aoki // Bulletin of Faculty of Engineering Toyama University. — 1979. — Vol. 30. — P. 58–65.
- [206] Usui A. Bulk GaN crystal with low defect density grown by hydride vapor phase epitaxy // MRS Proceedings / Cambridge Univ Press. — Vol. 482. — 1997.
- [207] Hydride vapour phase epitaxy growth and characterisation of GaN layers / R. Fornari, M. Bosi, N. Armani et al. // Materials Science and Engineering: B. — 2001. — Vol. 79, no. 2. — P. 159–164.
- [208] Arendarenko A.A., Vigdorovich E.N., Sveshnikov Y.N. The growth rate of GaN epilayers in HVPE process // Physica Status Solidi (c). — 2003. — Vol. 0, no. 3. — P. 827–830.

- [209] Surface chemistry and transport effects in GaN hydride vapor phase epitaxy / A.S. Segal, A.V. Kondratyev, S.Yu. Karpov et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2004. — Vol. 270, no. 3–4. — P. 384 – 395.
- [210] Holstein William L. Design and modeling of chemical vapor deposition reactors // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. — 1992. — Vol. 24, no. 2. — P. 111 – 211.
- [211] Guyer Eric C. Handbook of applied thermal design. — CRC press, 1999.
- [212] Гетлинг А.В. Конвекция Рэлея–Бенара. Структуры и динамика. — Эдиториал УРСС, 1999.
- [213] Popinet S. Gerris: a tree-based adaptive solver for the incompressible Euler equations in complex geometries // *J. Comput. Phys.* — 2003. — Vol. 190, no. 2. — P. 572–600.
- [214] Cleaning of GaN surfaces / L. L. Smith, S. W. King, R. J. Nemanich, R. F. Davis // *Journal of electronic materials*. — 1996. — Vol. 25, no. 5. — P. 805–810.
- [215] Growth of single crystal GaN substrate using hydride vapor phase epitaxy / Kouichi Naniwae, Shigetoshi Itoh, Hiroshi Amano et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 1990. — Vol. 99, no. 1. — P. 381–384.
- [216] In situ cleaning of GaN (0001) surfaces in a metalorganic vapor phase epitaxy environment / Z. J. Reitmeier, J. S. Park, W. J. Mecouch, R. F. Davis // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. — 2004. — Vol. 22, no. 5. — P. 2077–2082.
- [217] Effectiveness of in situ NH₃ annealing treatments for the removal of oxygen from GaN surfaces / L. C. Grabow, J. J. Uhrich, T. F. Kuech, M. Mavrikakis // *Surface Science*. — 2009. — Vol. 603, no. 2. — P. 387–399.
- [218] HVPE-GaN grown on MOCVD-GaN/sapphire template and ammonothermal GaN seeds: Comparison of structural, optical, and electrical properties / Tomasz Sochacki, Zachary Bryan, Mikolaj Amilusik et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2014. — Vol. 394. — P. 55–60.
- [219] Electronic and structural properties of GaN grown by hydride vapor phase epitaxy / W. Gotz, L. T. Romano, B. S. Krusor et al. // *Applied Physics Letters*. — 1996. — Vol. 69, no. 2. — P. 242–244.
- [220] Growth of gallium nitride by hydride vapor-phase epitaxy / R. J. Molnar, W. Gotz, L. T. Romano, N. M. Johnson // *Journal of Crystal Growth*. — 1997. — Vol. 178, no. 1. — P. 147–156.

- [221] Thick hydride vapour phase epitaxial GaN layers grown on sapphire with different buffers / T. Paskova, J. Birch, S. Tungasmita et al. // *Physica Status Solidi (a)*. — 1999. — Vol. 176, no. 1. — P. 415–419.
- [222] The impact of initial growth and substrate nitridation on thick GaN growth on sapphire by hydride vapor phase epitaxy / Shulin Gu, Rong Zhang, Yi Shi et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2001. — Vol. 231, no. 3. — P. 342–351.
- [223] Dwikusuma Fransiska, Kuech Thomas F. X-ray photoelectron spectroscopic study on sapphire nitridation for GaN growth by hydride vapor phase epitaxy: Nitridation mechanism // *Journal of Applied Physics*. — 2003. — Vol. 94, no. 9. — P. 5656–5664.
- [224] The influence of substrate nucleation on HVPE-grown GaN thick films / Tongbo Wei, Ruifei Duan, Junxi Wang et al. // *Photonics Asia 2007 / International Society for Optics and Photonics*. — 2007. — P. 684105–684105.
- [225] Nitridation effects of substrate surface on the metalorganic chemical vapor deposition growth of InN on Si and alpha-Al₂O₃ substrates / A. Yamamoto, M. Tsujino, M. Ohkubo, A. Hashimoto // *Journal of Crystal Growth*. — 1994. — Vol. 137, no. 3. — P. 415–420.
- [226] Characterization of nitridated layers and their effect on the growth and quality of GaN / K. Uchida, A. Watanabe, F. Yano et al. // *Solid-State Electronics*. — 1997. — Vol. 41, no. 2. — P. 135–139.
- [227] Hydride vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using a ZnO buffer layer / T. Detchprohm, K. Hiramatsu, H. Amano, I. Akasaki // *Applied Physics Letters*. — 1992. — Vol. 61, no. 22. — P. 2688–2690.
- [228] Hydride vapor phase epitaxy growth of GaN on sapphire with ZnO buffer layers / S. Gu, R. Zhang, Y. Shi et al. // *Applied Physics A*. — 2002. — Vol. 74, no. 4. — P. 537–540.
- [229] Interface structure of hydride vapor phase epitaxial GaN grown with high-temperature reactively sputtered AlN buffer / E. Valcheva, Tanja Paskova, Sukkaneste Tungasmita et al. // *Applied Physics Letters*. — 2000. — Vol. 76, no. 14. — P. 1860–1862.
- [230] Growth optimization for thick crack-free GaN layers on sapphire with HVPE / E. Richter, C. Hennig, H. Kissel et al. // *Physica Status Solidi (C)*. — 2005. — Vol. 2, no. 7. — P. 2099–2103.
- [231] Klein Martin. Influencing the Bow of Thick Hydride Vapor Phase Epitaxial GaN by Prestraining MOVPE Templates // *Annual Report 2011, Institute of Optoelectronics, Ulm University*. — P. 83–90.

- [232] Nakamura Shuji. GaN Growth Using GaN Buffer Layer // Japanese Journal of Applied Physics. — 1991. — Vol. 30, no. Part 2, No. 10A. — P. L1705–L1707.
- [233] Low temperature buffer growth to improve hydride vapor phase epitaxy of GaN / Jeongwook Lee, Ho-sun Paek, Ji-Beom Yoo et al. // Materials Science and Engineering: B. — 1999. — Vol. 59, no. 1. — P. 12–15.
- [234] Lee J. W., Park S. W., Yoo J. B. The application of a low temperature GaN buffer layer to thick GaN film growth on ZnO Si substrate // Physica Status Solidi A Applied Research. — 1999. — Vol. 176. — P. 583–588.
- [235] Freestanding two inch c-plane GaN layers grown on (100) γ -lithium aluminium oxide by hydride vapour phase epitaxy / E. Richter, C. Hennig, U. Zeimer et al. // Physica Status Solidi (c). — 2006. — Vol. 3, no. 6. — P. 1439–1443.
- [236] Impact of crystallization manner of the buffer layer on the crystalline quality of GaN epitaxial layers on GaAs (111) A substrate / Hisashi Murakami, Nobuhiko Kawaguchi, Yoshihiro Kangawa et al. // Journal of Crystal Growth. — 2005. — Vol. 275, no. 1. — P. e1149–e1154.
- [237] Thick GaN layers grown by HVPE: Influence of the templates / H. Ashraf, J.L. Weyher, G.W.G. van Dreumel et al. // Journal of Crystal Growth. — 2008. — Vol. 310, no. 17. — P. 3957–3963.
- [238] High quality thin GaN templates grown by hydride vapor phase epitaxy on sapphire substrates / D. Martin, J. Napierala, M. Ilegems et al. // Applied Physics Letters. — 2006. — Vol. 88, no. 24. — P. 241914.
- [239] Trade-off between thickness and temperature ramping rate of GaN buffer layer studied for high quality GaN growth on GaAs (111) A substrate / Hisashi Murakami, Yoshihiro Kangawa, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu // Journal of Crystal Growth. — 2004. — Vol. 268, no. 1. — P. 1–7.
- [240] On the nucleation, coalescence, and overgrowth of HVPE GaN on misoriented sapphire substrates and the origin of pinholes / Tim Bohnen, Aryan E. F. De Jong, Willem J. P. Van Enckevort et al. // Journal of Crystal Growth. — 2009. — Vol. 311, no. 23. — P. 4685–4691.
- [241] Structural evolution of GaN layers grown on (0001) sapphire by hydride vapor phase epitaxy / F.Y. Meng, I. Han, H. McFelea et al. // Journal of Crystal Growth. — 2011. — Vol. 327, no. 1. — P. 13 – 21.

- [242] Direct growth of GaN on (0001) sapphire by low pressure hydride vapour phase epitaxy / E. Richter, S. Gramlich, A. Klein et al. // *Physica Status Solidi (a)*. — 2001. — Vol. 188, no. 1. — P. 439–442.
- [243] Effect of growth parameters on stress in HVPE GaN films / Alexander Tsyuk, Ruslan Gorbunov, Vladislav Voronenkov et al. // *ECS Transactions*. — 2011. — Vol. 35, no. 6. — P. 73–81.
- [244] Two modes of HVPE growth of GaN and related macrodefects / V. V. Voronenkov, N. I. Bochkareva, R. I. Gorbunov et al. // *Physica Status Solidi (c)*. — 2013. — Vol. 10, no. 3. — P. 468–471.
- [245] Freund L. Benjamin, Suresh Subra. *Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution*. — Cambridge University Press, 2003.
- [246] Sohn Yuri, Kim Chinkyoo. Surface morphology of GaN nanorods grown by catalyst-free hydride vapor phase epitaxy // *Applied Surface Science*. — 2009. — Vol. 256, no. 4. — P. 1078 – 1081.
- [247] Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. — 1951. — Vol. 243. — P. 299–358.
- [248] HVPE-GaN growth on misoriented ammonothermal GaN seeds / T. Sochacki, M. Amilusik, B. Lucznik et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2014. — Vol. 403, no. 0. — P. 32 – 37.
- [249] Cabrera N., Burton W. K. Crystal growth and surface structure. Part II // *Discuss. Faraday Soc.* — 1949. — Vol. 5. — P. 40–48.
- [250] Кинетика образования новой фазы: пер. с нем / М. Фольмер, К.М. Горбунова, К.М. Горбунова, А.А. Чернов. — Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986.
- [251] Современная кристаллография: образование кристаллов / А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров и др. — 1980.
- [252] Fujii Takuya, Ekawa Mitsuru, Yamazaki Susumu. A theory for metalorganic vapor phase epitaxial selective growth on planar patterned substrates // *Journal of Crystal Growth*. — 1995. — Vol. 146, no. 1. — P. 475–481.
- [253] Coltrin Michael E., Mitchell Christine C. Mass transport and kinetic limitations in MOCVD selective-area growth // *Journal of Crystal Growth*. — 2003. — Vol. 254, no. 1. — P. 35–45.
- [254] Френкель Я.И. *Кинетическая теория жидкостей*. — Наука, Л, 1975.

- [255] Hirth John Price, Pound Guy Marshall. Condensation and evaporation; nucleation and growth kinetics. — Macmillan, 1963. — Vol. 11.
- [256] Givargizov E. L., Sheftal N. N. Two mechanisms of growth of epitaxial Ge crystals // Crystal growth: proceedings. — 1967. — Vol. 1966. — P. 277.
- [257] Sheftal N. N., Magomedov A. K. Morphological aspects of epitaxial growth of gallium arsenide crystals in the polar direction // Crystal growth: proceedings. — 1967. — Vol. 1966. — P. 533.
- [258] Nonomura Y., Okuno Y., Nishizawa J. Surface morphology of GaAs grown by vapor phase epitaxy // Journal of Crystal Growth. — 1979. — Vol. 46, no. 6. — P. 795–800.
- [259] Pit formation in GaInN quantum wells / Y. Chen, T. Takeuchi, H. Amano et al. // Applied Physics Letters. — 1998. — Vol. 72, no. 6. — P. 710–712.
- [260] Helical-type surface defects in GaN thin films epitaxially grown on GaN templates at reduced temperatures / P. Q. Miraglia, E. A. Preble, A. M. Roskowski et al. // Journal of Crystal Growth. — 2003. — Vol. 253, no. 1. — P. 16–25.
- [261] Electrical investigation of V-defects in GaN using Kelvin probe and conductive atomic force microscopy / A. Lochthofen, W. Mertin, G. Bacher et al. // Applied Physics Letters. — 2008. — Vol. 93, no. 2. — P. 022107–022107.
- [262] Nature and origin of V-defects present in metal organic vapor phase epitaxy-grown In(x)Al(1-x)N layers as a function of InN content, layer thickness and growth parameters / P. Venegues, B. S. Diaby, H. Kim-Chauveau et al. // Journal of Crystal Growth. — 2012. — Vol. 353. — P. 108–114.
- [263] Growth techniques to reduce V-defect density in GaN and AlGaIn layers grown on 200 mm Si (111) substrate / Hu Liang, Yoga Saripalli, Prem Kumar Kandaswamy et al. // Physica Status Solidi (c). — 2014. — Vol. 11, no. 3-4. — P. 533–536.
- [264] Formation mechanism of nanotubes in GaN / Z. Liliental-Weber, Y. Chen, S. Ruvimov, J. Washburn // Physical Review Letters. — 1997. — Vol. 79, no. 15. — P. 2835–2838.
- [265] Influence of Ga/N ratio on morphology, vacancies, and electrical transport in GaN grown by molecular beam epitaxy at high temperature / G. Koblmuller, F. Reurings, F. Tuomisto, J. S. Speck // Applied Physics Letters. — 2010. — Vol. 97, no. 19. — P. 191915–191915.
- [266] Morphology and origin of V-defects in semipolar (11-22) InGaIn / A. Lotsari, A. Das, T. Kehagias et al. // Journal of Crystal Growth. — 2012. — Vol. 339. — P. 1–7.

- [267] Кузнецов Ф.А. Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок. — Наука, 1977.
- [268] Kim J., Baik K. H. Characterization of hexagonal defects in gallium nitride on sapphire // Journal of Ceramic Processing Research. — 2007. — Vol. 8, no. 4. — P. 277.
- [269] TEM study of c-plane GaN layers grown on γ -LiAlO₂ (100) / A. Mogilatenko, W. Neumann, E. Richter et al. // Physica Status Solidi (c). — 2008. — Vol. 5, no. 12. — P. 3712–3715.
- [270] Growth of Bulk GaN Crystals by HVPE on Single Crystalline GaN Seeds / B. Lucznik, B. Pastuszka, G. Kamler et al. // Technology of Gallium Nitride Crystal Growth / Ed. by Dirk Ehrentraut, Elke Meissner, Michal Bockowski. — Springer Berlin Heidelberg, 2010. — Vol. 133 of Springer Series in Materials Science. — P. 61–78.
- [271] Photo-etching of HVPE-grown GaN: Revealing extended non-homogeneities induced by periodic carrier gas exchange / J. L. Weyher, T. Sochacki, M. Amilusik et al. // Journal of Crystal Growth. — 2014. — Vol. 403, no. 0. — P. 77 – 82.
- [272] The K₂S₂O₈–KOH photoetching system for GaN / J. L. Weyher, F. D. Tichelaar, D. H. Van Dorp et al. // Journal of Crystal Growth. — 2010. — Vol. 312, no. 18. — P. 2607–2610.
- [273] Revealing extended defects in HVPE-grown GaN / J. L. Weyher, I. Grzegory, J. Smalc-Koziorowska, T. Paskova // Journal of Crystal Growth. — 2010. — Vol. 312, no. 18. — P. 2611–2615.
- [274] Nature of V-Shaped Defects in GaN / Vladislav Voronenkov, Natalia Bochkareva, Ruslan Gorbunov et al. // Japanese Journal of Applied Physics. — 2013. — Vol. 52, no. 8S. — P. 08JE14.
- [275] Deposition of thick GaN layers by HVPE on the pressure grown GaN substrates / B. Lucznik, B. Pastuszka, I. Grzegory et al. // Journal of Crystal Growth. — 2005. — Vol. 281, no. 1. — P. 38–46.
- [276] Effect of reactor geometry and growth parameters on the uniformity and material properties of GaN sapphire grown by hydride vapor-phase epitaxy / S. A. Safvi, N. R. Perkins, M. N. Horton et al. // Journal of Crystal Growth. — 1997. — Vol. 182, no. 3. — P. 233–240.
- [277] Bulk GaN crystals and wafers grown by HVPE without intentional doping / B. Lucznik, B. Pastuszka, J.L. Weyher et al. // Physica Status Solidi (c). — 2009. — Vol. 6, no. S2. — P. S297–S300.

- [278] Growth of thin protective AlN layers on sapphire substrates at 1065 C for hydride vapor phase epitaxy of AlN above 1300 C / J. Tajima, Y. Kubota, R. Togashi et al. // *Physica Status Solidi (c)*. — 2008. — Vol. 5, no. 6. — P. 1515–1517.
- [279] Growth of thick GaN layers with hydride vapour phase epitaxy / Bo Monemar, Henrik Larsson, Carl Hemmingsson et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2005. — Vol. 281, no. 1. — P. 17–31.
- [280] Growth of GaN boules via vertical HVPE / E. Richter, M. Gründer, C. Netzel et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2012. — Vol. 350, no. 1. — P. 89–92.
- [281] Lin Pei-Yen, Sermon Wu YewChung. The growth mechanism of micron-size V defects on the hydride vapor phase epitaxy grown undoped GaN films // *Materials chemistry and physics*. — 2003. — Vol. 80, no. 2. — P. 397–400.
- [282] Dislocation reduction in GaN crystal by advanced-DEEP / K. Motoki, T. Okahisa, R. Hirota et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2007. — Vol. 305, no. 2. — P. 377–383.
- [283] Motoki K. Development of Gallium Nitride Substrates // *SEI Technical review*. — 2010. — Vol. 70. — P. 28–35.
- [284] Influence of the carrier gas composition on morphology, dislocations, and microscopic luminescence properties of selectively grown GaN by hydride vapor phase epitaxy / V. Wagner, O. Parillaud, H. J. Bühlmann et al. // *Journal of Applied Physics*. — 2002. — Vol. 92, no. 3. — P. 1307–1316.
- [285] Valcheva E., Paskova T., Monemar B. Extended defects in GaN films grown at high growth rate // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2002. — Vol. 14, no. 48. — P. 13269.
- [286] The nucleation of HCl and Cl₂-based HVPE GaN on mis-oriented sapphire substrates / Tim Bohnen, Gerbe WG van Dreumel, Jan L Weyher et al. // *Physica Status Solidi (c)*. — 2010. — Vol. 7, no. 7-8. — P. 1749–1755.
- [287] Influence of growth rate on the structure of thick GaN layers grown by HVPE / Tanja Paskova, E. M. Goldys, Rositsa Yakimova et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2000. — Vol. 208, no. 1. — P. 18–26.
- [288] Cross sectional CL study of the growth and annihilation of pit type defects in HVPE grown (0001) thick GaN / W. Lee, H. J. Lee, S. H. Park et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2012. — Vol. 351. — P. 83–87.
- [289] Bowing of thick GaN layers grown by HVPE using ELOG / Ch Hennig, E. Richter, U. Zeimer et al. // *Physica Status Solidi (c)*. — 2006. — Vol. 3, no. 6. — P. 1466–1470.

- [290] Doerner Mary F., Nix William D. Stresses and deformation processes in thin films on substrates // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. — 1988. — Vol. 14, no. 3. — P. 225–268.
- [291] Koch R. The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1994. — Vol. 6, no. 45. — P. 9519.
- [292] Stress Gradients In Heteroepitaxial Gallium Nitride Films / J. W. Ager, G. Conti, L. T. Romano, C. Kisielowski // *Symposium D – Nitride Semiconductors*. — Vol. 482 of *MRS Proceedings*. — 1997. — 1. — P. 769.
- [293] Kawamura Takahiro, Kangawa Yoshihiro, Kakimoto Koichi. Investigation of thermal conductivity of GaN by molecular dynamics // *Journal of Crystal Growth*. — 2005. — Vol. 284, no. 1–2. — P. 197 – 202.
- [294] Теория упругости: Пер. с англ / С.П. Тимошенко, Дж Гудьер, М.И. Рейтман, Г.С. Шапиро. — Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1975.
- [295] Sheleg A. U., Savastenko V. A. *Vesti Akad. Nauk BSSR // Ser. Fiz. Mat. Nauk*. — 1976. — Vol. 3. — P. 126.
- [296] Thermal expansion of gallium nitride / M. Leszczynski, T. Suski, H. Teisseyre et al. // *Journal of Applied Physics*. — 1994. — Vol. 76, no. 8. — P. 4909–4911.
- [297] Reeber Robert R., Wang Kai. Lattice parameters and thermal expansion of GaN // *Journal of Materials Research*. — 2000. — Vol. 15, no. 1. — P. 40–44.
- [298] Кржижановский Р.Е., Штерн З.Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов: окислы: справочная книга. — Энергия, 1973.
- [299] Okada Yasumasa, Tokumaru Yozo. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K // *Journal of Applied Physics*. — 1984. — Vol. 56, no. 2. — P. 314–320.
- [300] Li Z., Bradt R. C. Thermal expansion of the hexagonal (6H) polytype of silicon carbide // *Journal of the American Ceramic Society*. — 1986. — Vol. 69, no. 12. — P. 863–866.
- [301] Brozel Michael R, Stillman GE. Properties of gallium arsenide. No. 16. — IET, 1996.
- [302] Wang Kai, Reeber Robert R. Thermal expansion of GaN and AlN // *MRS Proceedings / Cambridge Univ Press*. — Vol. 482. — 1997.
- [303] Slack Glen A., Bartram S. F. Thermal expansion of some diamondlike crystals // *Journal of Applied Physics*. — 1975. — Vol. 46, no. 1. — P. 89–98.

- [304] Hutchinson J.W., Suo Zhigang. Mixed mode cracking in layered materials // *Advances In Applied Mechanics*. — 1992. — Vol. 29, no. 63. — P. 191.
- [305] Lattice parameters of gallium nitride / M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski et al. // *Applied Physics Letters*. — 1996. — Vol. 69, no. 1. — P. 73–75.
- [306] The influence of lattice parameter variation on microstructure of GaN single crystals / M. Krysko, M. Sarzynski, J. Domagala et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2005. — Vol. 401, no. 1–2. — P. 261 – 264.
- [307] Lattice parameters of bulk GaN fabricated by halide vapor phase epitaxy / V. Darakchieva, B. Monemar, A. Usui et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2008. — Vol. 310, no. 5. — P. 959 – 965.
- [308] Defects in GaN single crystals and homoepitaxial structures / J.L. Weyher, G. Kamler, G. Nowak et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2005. — Vol. 281, no. 1. — P. 135 – 142.
- [309] GaN Boule Growth: A Pathway to GaN Wafers with Improved Material Quality / R.P. Vaudo, X. Xu, C. Loria et al. // *Physica Status Solidi (a)*. — 2002. — Vol. 194, no. 2. — P. 494–497.
- [310] Vacancy defect distribution in heteroepitaxial a-plane GaN grown by hydride vapor phase epitaxy / F. Tuomisto, T. Paskova, S. Figge et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2007. — Vol. 300, no. 1. — P. 251–253.
- [311] Introduction and recovery of Ga and N sublattice defects in electron-irradiated GaN / F. Tuomisto, V. Ranki, D. C. Look, G. C. Farlow // *Phys. Rev. B*. — 2007. — Oct. — Vol. 76. — P. 165207.
- [312] GaN-based epitaxy on silicon: stress measurements / A. Krost, A. Dadgar, G. Strassburger, R. Clos // *Physica Status Solidi (a)*. — 2003. — Vol. 200, no. 1. — P. 26–35.
- [313] Effect of Si doping on strain, cracking, and microstructure in GaN thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition / L. T. Romano, C. G. Van de Walle, J. W. Ager III et al. // *Journal of Applied Physics*. — 2000. — Vol. 87. — P. 7745.
- [314] In situ measurement of stress generation arising from dislocation inclination in AlGa_N: Si thin films / J. D. Acord, I. C. Manning, X. Weng et al. // *Applied Physics Letters*. — 2008. — Vol. 93. — P. 111910.
- [315] Si doping effect on strain reduction in compressively strained Al_{0.49}Ga_{0.51}N thin films / P. Cantu, F. Wu, P. Waltereit et al. // *Applied Physics Letters*. — 2003. — Vol. 83, no. 4. — P. 674–676.

- [316] MOVPE growth of GaN on Si-Substrates and strain / A. Dadgar, P. Veit, F. Schulze et al. // Thin Solid Films. — 2007. — Vol. 515, no. 10. — P. 4356–4361.
- [317] Tensile stress generation and dislocation reduction in Si-doped AlGa_N films / I. C. Manning, X. Weng, J. D. Acord et al. // Journal of Applied Physics. — 2009. — Vol. 106. — P. 023506.
- [318] Crack-Free, Highly Conducting GaN Layers on Si Substrates by Ge Doping / Armin Dadgar, Jurgen Blasing, Annette Diez, Alois Krost // Applied Physics Express. — 2011. — Vol. 4, no. 1. — P. 011001.
- [319] High Si and Ge n-type doping of GaN doping - Limits and impact on stress / S. Fritze, A. Dadgar, H. Witte et al. // Applied Physics Letters. — 2012. — Vol. 100, no. 12. — P. 122104.
- [320] On the strain in n-type GaN / J. Xie, S. Mita, L. Hussey et al. // Applied Physics Letters. — 2011. — Vol. 99, no. 14. — P. 141916.
- [321] In situ monitoring of the stress evolution in growing group-III-nitride layers / A Krost, A Dadgar, F Schulze et al. // Journal of Crystal Growth. — 2005. — Vol. 275, no. 1. — P. 209–216.
- [322] Strain and defects in Si-doped AlGa_N epitaxial layers / Kamran Forghani, Lukas Schade, Ulrich T. Schwarz et al. // Journal of Applied Physics. — 2012. — Vol. 112, no. 9. — P. 093102.
- [323] Strain in Si doped GaN and the Fermi level effect / J. Xie, S. Mita, A. Rice et al. // Applied Physics Letters. — 2011. — Vol. 98, no. 20. — P. 202101.
- [324] Analysis of doping induced wafer bow during GaN: Si growth on sapphire / F. Brunner, A. Mogilatenko, A. Knauer et al. // Journal of Applied Physics. — 2012. — Vol. 112, no. 3. — P. 033503.
- [325] Stress evolution during Al(x)Ga(1-x)N/AlN growth on sapphire / F. Brunner, A. Mogilatenko, V. Kueller et al. // Journal of Crystal Growth. — 2013. — Vol. 376, no. 0. — P. 54 – 58.
- [326] Romanov A. E., Speck J. S. Stress relaxation in mismatched layers due to threading dislocation inclination // Applied Physics Letters. — 2003. — Vol. 83. — P. 2569.
- [327] Strain relaxation in AlGa_N multilayer structures by inclined dislocations / D. M. Follstaedt, S. R. Lee, A. A. Allerman, J. A. Floro // Journal of Applied Physics. — 2009. — Vol. 105. — P. 083507.
- [328] Annihilation of threading dislocations in GaN/AlGa_N / N. Kuwano, T. Tsuruda, Y. Adachi et al. // Physica Status Solidi (a). — 2002. — Vol. 192, no. 2. — P. 366–370.

- [329] Relaxation of compressively-strained AlGa_N by inclined threading dislocations / D. M. Follstaedt, S. R. Lee, P. P. Provencio et al. // Applied Physics Letters. — 2005. — Vol. 87. — P. 121112.
- [330] Strain evolution in GaN layers grown on high-temperature AlN interlayers / J. F. Wang, D. Z. Yao, J. Chen et al. // Applied Physics Letters. — 2006. — Vol. 89. — P. 152105.
- [331] Si Doping of GaN in Hydride Vapor-Phase Epitaxy / E. Richter, T. Stoica, U. Zeimer et al. // Journal of electronic materials. — 2013. — Vol. 42, no. 5. — P. 820–825.
- [332] Influence of growth parameters on crack density in thick epitaxially lateral overgrown GaN layers by hydride vapor phase epitaxy / Chengxin Wang, Hinyiu Anthony Chung, Matthias Seyboth et al. // Journal of Crystal Growth. — 2001. — Vol. 230, no. 3–4. — P. 377 – 380.
- [333] Stress control in GaN/sapphire templates for the fabrication of crack-free thick layers / J. Napierala, D. Martin, N. Grandjean, M. Illegems // Journal of Crystal Growth. — 2006. — Vol. 289, no. 2. — P. 445–449.
- [334] The influence of prestrained metalorganic vapor phase epitaxial gallium-nitride templates on hydride vapor phase epitaxial growth / M. Klein, T. Meisch, F. Lipski, F. Scholz // Applied Physics Letters. — 2014. — Vol. 105, no. 9. — P. 092109.
- [335] Thouless M. D. Crack Spacing in Brittle Films on Elastic Substrates // Journal of the American Ceramic Society. — 1990. — Vol. 73, no. 7. — P. 2144–2146.
- [336] Yonenaga I., Motoki K. Yield strength and dislocation mobility in plastically deformed bulk single-crystal GaN // Journal of Applied Physics. — 2001. — Vol. 90, no. 12. — P. 6539–6541.
- [337] Extraction of plasticity parameters of GaN with high temperature, in situ micro-compression / J. M. Wheeler, C. Niederberger, C. Tessarek et al. // International Journal of Plasticity. — 2013. — Vol. 40. — P. 140–151.
- [338] Strain Rate Controlled Nanoindentation Examination and Incipient Plasticity in Bulk GaN Crystal / Masaki Fujikane, Toshiya Yokogawa, Shijo Nagao, Roman Nowak // Japanese Journal of Applied Physics. — 2013. — Vol. 52, no. 8S. — P. 08JJ01.
- [339] Griffith Alan A. The phenomena of rupture and flow in solids // Philosophical transactions of the royal society of london. Series A, containing papers of a mathematical or physical character. — 1921. — Vol. 221. — P. 163–198.
- [340] Dreyer Cyrus E., Janotti Anderson, Van de Walle Chris G. Absolute surface energies of polar and nonpolar planes of GaN // Physical Review B. — 2014. — Vol. 89, no. 8. — P. 081305.

- [341] Ehrlich Gert, Hudda F.G. Atomic View of Surface Self-Diffusion: Tungsten on Tungsten // The Journal of Chemical Physics. — 1966. — Vol. 44, no. 3. — P. 1039–1049.
- [342] Schwoebel Richard L., Shipsey Edward J. Step motion on crystal surfaces // Journal of Applied Physics. — 1966. — Vol. 37, no. 10. — P. 3682–3686.
- [343] Stoney G. Gerald. The tension of metallic films deposited by electrolysis // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. — 1909. — Vol. 82, no. 553. — P. 172–175.
- [344] Celebrating the 100th anniversary of the Stoney equation for film stress: Developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers / G. C. A. M. Janssen, M. M. Abdalla, F. Van Keulen et al. // Thin Solid Films. — 2009. — Vol. 517, no. 6. — P. 1858–1867.
- [345] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. — Наука, 1965.
- [346] Clos R., Dadgar A., Krost A. Wafer curvature in the nonlinear deformation range // Physica Status Solidi (a). — 2004. — Vol. 201, no. 11. — P. R75–R78.
- [347] Large deformation and geometric instability of substrates with thin-film deposits / M. Finot, I.A. Blech, S. Suresh, H. Fujimoto // Journal of Applied Physics. — 1997. — Vol. 81, no. 8. — P. 3457–3464.
- [348] Master Yan Kun, Ling-hui He, Ren-huai Liu. Shape bifurcation of an elastic wafer due to surface stress // Applied Mathematics and Mechanics. — 2003. — Vol. 24, no. 10. — P. 1141–1146.
- [349] Hydride vapor-phase epitaxy growth of high-quality GaN bulk single crystal by epitaxial lateral overgrowth / Takumi Shibata, Hiroki Sone, Katsunori Yahashi et al. // Journal of Crystal Growth. — 1998. — Vol. 189. — P. 67–71.
- [350] Thermal mismatch stress relaxation via lateral epitaxy in selectively grown GaN structures / T.S. Zheleva, Waeil M Ashmawi, Ok-Hyun Nam, Robert F Davis // Applied Physics Letters. — 1999. — Vol. 74, no. 17. — P. 2492–2494.
- [351] Zamir S, Meyler B, Salzman J. Reduction of cracks in GaN films grown on Si-on-insulator by lateral confined epitaxy // Journal of Crystal Growth. — 2002. — Vol. 243, no. 3. — P. 375–380.
- [352] Reeber Waeil M. Ashmawi; Mohammed A. Zikry; Kai Wang; Robert R. Modeling of residual stresses for thermally strained GaN/Al₂O₃ heterostructures // Journal of Crystal Growth. — 2004. — Vol. 266. — P. 415–422.

- [353] Thick GaN Films Grown on Patterned Sapphire Substrates / Vladislav Voronenkov, Ruslan Gorbunov, Alexander Tsyuk et al. // ECS Transactions. — 2011. — Vol. 35, no. 6. — P. 91–97.
- [354] Zienkiewicz O.C., Morice P.B. The finite element method in engineering science. — McGraw-hill London, 1971. — Vol. 1977.
- [355] Schoberl J. NETGEN - An advancing front 2D/3D-mesh generator based on abstract rules // Computing and Visualization in Science. — 1997. — Vol. 1. — P. 41–52.
- [356] URL: <http://www.csc.fi/english/pages/elmer>.
- [357] A Novel Growth Method of Freestanding GaN Using In situ Removal of Si Substrate in Hydride Vapor Phase Epitaxy / Moonsang Lee, Dmitry Mikulik, Joosung Kim et al. // Applied Physics Express. — 2013. — Vol. 6, no. 12. — P. 125502.
- [358] Park Sung-soo, Lee Moon-sang, Park Young-soo. Method of growing nitride semiconductor layer. — 2013. — 3.
- [359] Baca Albert G., Ashby Carroll I.H. Fabrication of GaAs devices. — Institution of Electrical Engineers, 2005.
- [360] Properties of free-standing GaN bulk crystals grown by HVPE / Yu Melnik, A. Nikolaev, I. Nikitina et al. // MRS Proceedings / Cambridge Univ Press. — Vol. 482. — 1997. — P. 269.
- [361] The growth of thick GaN film on sapphire substrate by using ZnO buffer layer / T. Detchprohm, H. Amano, K. Hiramatsu, I. Akasaki // Journal of Crystal Growth. — 1993. — Vol. 128, no. 1. — P. 384–390.
- [362] Structural and compositional characterization of MOVPE GaN thin films transferred from sapphire to glass substrates using chemical lift-off and room temperature direct wafer bonding and GaN wafer scale MOVPE growth on ZnO-buffered sapphire / S. Gautier, T. Moudakir, G. Patriarche et al. // Journal of Crystal Growth. — 2013. — Vol. 370. — P. 63–67.
- [363] An AlN sacrificial buffer layer inserted into the GaN/patterned sapphire substrate for a chemical lift-off process / Chia-Feng Lin, Jing-Jie Dai, Ming-Shiou Lin et al. // Applied Physics Express. — 2010. — Vol. 3, no. 3. — P. 031001.
- [364] Large free-standing GaN substrates by hydride vapor phase epitaxy and laser-induced liftoff / Michael Kelly, Robert Vaudo, Vivek Phanse et al. // Japanese Journal of Applied Physics. — 1999. — Vol. 38. — P. L217–L219.

- [365] The control of mechanical bow for GaN substrate grown by HVPE with relatively longer radius of lattice curvature / Hae-Yong Lee, Young-Jun Choi, Jin-Hun Kim et al. // *Physica Status Solidi (c)*. — 2014. — Vol. 11, no. 3-4. — P. 477–482.
- [366] Fabrication of freestanding 2GaN wafers by hydride vapour phase epitaxy and self-separation during cooldown / Frank Lipski, Thomas Wunderer, Stephan Schwaiger, Ferdinand Scholz // *Physica Status Solidi (a)*. — 2010. — Vol. 207, no. 6. — P. 1287–1291.
- [367] Self-separation of thick two inch GaN layers grown by HVPE on sapphire using epitaxial lateral overgrowth with masks containing tungsten / Ch. Hennig, E. Richter, M. Weyers, G. Trankle // *Physica Status Solidi (c)*. — 2007. — Vol. 4, no. 7. — P. 2638–2641.
- [368] Freestanding 2-in GaN layers using lateral overgrowth with HVPE / Ch Hennig, E. Richter, M. Weyers, G. Trankle // *Journal of Crystal Growth*. — 2008. — Vol. 310, no. 5. — P. 911–915.
- [369] Analysis of self-lift-off process during HVPE growth of GaN on MOCVD-GaN/sapphire substrates with photolithographically patterned Ti mask / M. Amilusik, T. Sochacki, B. Lucznik et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2013. — Vol. 380. — P. 99–105.
- [370] Preparation of freestanding GaN wafers by hydride vapor phase epitaxy with void-assisted separation / Yuichi Oshima, Takeshi Eri, Masatomo Shibata et al. // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 2003. — Vol. 42, no. 1AB. — P. L1–L3.
- [371] Fabrication of 3-in GaN substrates by hydride vapor phase epitaxy using void-assisted separation method / T. Yoshida, Y. Oshima, T. Eri et al. // *Journal of Crystal Growth*. — 2008. — Vol. 310, no. 1. — P. 5–7.
- [372] Fabrication of free-standing GaN substrate using evaporable buffer layer (EBL) / Hyun-Jae Lee, Jun-Seok Ha, Hyo-Jong Lee et al. // *Physica Status Solidi (c)*. — 2009. — Vol. 6, no. S2. — P. S313–S316.
- [373] Self-separation of a thick AlN layer from a sapphire substrate via interfacial voids formed by the decomposition of sapphire / Yoshinao Kumagai, Jumpei Tajima, Masanari Ishizuki et al. // *Applied Physics Express*. — 2008. — Vol. 1, no. 4. — P. 045003.
- [374] HVPE homo-epitaxial growth of GaN on porous substrates / M. G. Mynbaeva, A. E. Nikolaev, A. A. Sitnikova, K. D. Mynbaev // *CrystEngComm*. — 2013. — Vol. 15. — P. 3640–3646.
- [375] Williams A. D., Moustakas T. D. Formation of large-area freestanding gallium nitride substrates by natural stress-induced separation of GaN and sapphire // *Journal of Crystal Growth*. — 2007. — Vol. 300, no. 1. — P. 37–41.

- [376] Properties and preparation of high quality, free-standing GaN substrates and study of spontaneous separation mechanism / H. Ashraf, R. Kudrawiec, J.L. Weyher et al. // Journal of Crystal Growth. — 2010. — Vol. 312, no. 16–17. — P. 2398 – 2403.
- [377] Объемные слои нитрида галлия большой площади / Ю.В. Жилияев, А.В. Насонов, С.Д. Раевский et al. // Письма в ЖТФ. — 2003. — Vol. 29, no. 10.
- [378] Даниэльс Ф, Олберти Р. Физическая химия. Пер. с англ. — Мир, М, 1978.
- [379] Sound velocity of $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ thin films obtained by surface acoustic-wave measurements / C. Deger, E. Born, H. Angerer et al. // Applied Physics Letters. — 1998. — Vol. 72, no. 19. — P. 2400–2402.
- [380] Wagner J. M., Bechstedt F. Properties of strained wurtzite GaN and AlN: Ab initio studies // Physical Review B. — 2002. — Vol. 66, no. 11. — P. 115202.
- [381] Ueda Osamu, Pearson Stephen J. Materials and Reliability Handbook for Semiconductor Optical and Electron Devices. — Springer, 2013.
- [382] Вариационные методы в теории упругости и пластичности / К. Васидзу, В.В. Кобелев, А.П. Сейранян, Н.В. Баничук. — Мир, 1987.
- [383] Maxima. Maxima, a Computer Algebra System. Version 5.25.1. — <http://maxima.sourceforge.net/>, 2011.
- [384] Powell Michael J. D. An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives // The Computer Journal. — 1964. — Vol. 7, no. 2. — P. 155–162.
- [385] Jones Eric, Oliphant Travis, Peterson Pearu. SciPy: Open source scientific tools for Python. — 2001–.
- [386] Stein W. A. — Sage Mathematics Software (Version 5.12.0). — The Sage Development Team, 2013.
- [387] Poling Bruce E., Prausnitz John M. O’Connell, The properties of gases and liquids. — New York, McGraw-Hill, 2004.
- [388] Equilibrium Structure of Monomeric GaCl_3 and InCl_3 from Combined Analysis of Gas Electron Diffraction and Vibrational Spectroscopic Data / N. Vogt, A. Haaland, K.G. Martinsen, J. Vogt // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1994. — Vol. 163, no. 2. — P. 515–520.

- [389] Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей: Инженерные методы расчета: Пер. с польского. — Химия, 1966.
- [390] www.metalprices.com.
- [391] Эмсли Дж. Элементы. — Мир М., 1993.
- [392] Самсонов Г.В. Нитриды. — Наукова Думка, 1969.
- [393] Куликов Иван. Степанович. Термодинамика карбидов и нитридов: Справочник. — Металлургия., 1988.
- [394] Perry Dale L. Handbook of inorganic compounds. — Taylor & Francis US, 2011.

Приложение А

Термодинамическое равновесие в многокомпонентной системе

Известно [378], что в системе, находящейся при постоянных температуре T и давлении P , самопроизвольные процессы протекают с уменьшением свободной энергии Гиббса G :

$$G = H - TS \rightarrow \min, \quad (\text{A.1})$$

где S – энтропия, а H – энтальпия:

$$H = U + PV, \quad (\text{A.2})$$

U – внутренняя энергия, а V – объем. Энергия Гиббса является функцией температуры, давления и количеств компонент n_i . В состоянии равновесия энергия Гиббса достигает минимума:

$$dG = 0. \quad (\text{A.3})$$

Химический потенциал i -го компонента в фазе α определяется как:

$$\mu = \frac{dG}{dn_i^\alpha}, \quad (\text{A.4})$$

где n_i^α – количество компонента α в молях, и представляет собой изменение свободной энергии системы при изменении числа частиц типа i в фазе α на один моль. Химический потенциал компонента в идеальной смеси зависит от его концентрации x_i

$$\mu_i(x_i) = \mu_i^0 + RT \ln(x_i), \quad (\text{A.5})$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}, \quad (\text{A.6})$$

где μ_i^0 – химический потенциал компонента i при стандартных условиях, x_i – концентра-

ция компонента i , R – универсальная газовая постоянная, n_i – число частиц компонента i в смеси, n_{tot} – суммарное число частиц всех компонентов, образующих смесь. Видно, что при уменьшении концентрации компонента уменьшается его химический потенциал. Для описания газовых смесей обычно вместо концентрации компонента используют его парциальное давление, определяемое как

$$P_i = x_i \frac{P}{P_0}, \quad (\text{A.7})$$

где P – давление газовой смеси, P_0 – давление, при котором были определены стандартные химические потенциалы компонентов. Зависимость химического потенциала от парциального давления получается подстановкой (A.7) в (A.5):

$$\mu_i(p_i) = \mu_i^0 + RT \ln\left(\frac{P_i}{P_0}\right). \quad (\text{A.8})$$

Полная энергия Гиббса системы может быть выражена через химические потенциалы составляющих ее компонентов A, B, \dots :

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B + \dots \quad (\text{A.9})$$

Пусть система состоит из газообразных компонент A, B, C, D , вступающих в химическую реакцию



где c_i – стехиометрические коэффициенты. Пусть также исходное количество i -го компонента равно n_i^0 . В ходе реакции будет уменьшаться количество молей веществ A и B :

$$n_A(x) = n_A^0 - c_A x, \quad (\text{A.11})$$

$$n_B(x) = n_B^0 - c_B x, \quad (\text{A.12})$$

и увеличиваться число молей веществ C и D :

$$n_C(x) = n_C^0 + c_C x, \quad (\text{A.13})$$

$$n_D(x) = n_D^0 + c_D x, \quad (\text{A.14})$$

где x – степень полноты реакции. При этом свободная энергия системы, в начальный момент имевшей значение

$$G_0 = n_A^0 \mu_A + n_B^0 \mu_B + n_C^0 \mu_C + n_D^0 \mu_D \quad (\text{A.15})$$

будет изменяться в зависимости от полноты реакции:

$$G(x) = (n_A^0 - c_A x) \mu_A + (n_B^0 - c_B x) \mu_B + (n_C^0 + c_C x) \mu_C + (n_D^0 + c_D x) \mu_D. \quad (\text{A.16})$$

Реакция будет идти самопроизвольно в сторону уменьшения свободной энергии:

$$\frac{dG(x)}{dx} < 0, \quad (\text{A.17})$$

до тех пор, пока не будет достигнут минимум свободной энергии:

$$\frac{dG(x_{eq})}{dx} = c_C \mu_A + c_B \mu_B - c_C \mu_C - c_D \mu_D = 0. \quad (\text{A.18})$$

Из этого следует, что сумма химических потенциалов продуктов реакции в равновесии равна сумме химических потенциалов исходных веществ. Выразим равновесные парциальные давления из (A.18) с учетом зависимости химического потенциала от парциальных давлений компонентов (A.8):

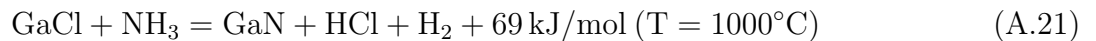
$$\frac{P_C^{C_C} P_D^{C_D}}{P_A^{C_A} P_B^{C_B}} = \exp\left(\frac{c_A \mu_A^0 + c_B \mu_B^0 - c_C \mu_C^0 - c_D \mu_D^0}{RT}\right) \equiv K(T), \quad (\text{A.19})$$

где константа равновесия реакции $K(T)$ есть соотношение равновесных парциальных давлений исходных веществ и продуктов реакции. Эта величина показывает полноту протекания реакция при заданной температуре. При $K \gg 1$ равновесие смещено вправо, исходные вещества расходуются почти полностью, и наоборот, при малых $K \ll 1$ равновесие смещено в сторону исходных веществ.

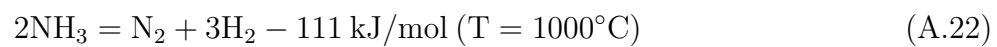
Ход химической реакции обычно сопровождается выделением или поглощением тепла. При низких температурах, когда вклад энтропийного слагаемого $-TS$ в энергию Гиббса незначителен, самопроизвольно могут протекать только экзотермические реакции. При повышении температуры увеличивается влияние энтропии и становятся возможными эндотермические реакции. Величина энергии, затрачиваемая при образовании одного моля компонента и выделяемая при расходовании одного моля, называется молярной энтальпией. Суммарное тепловыделение реакции ΔH складывается из суммы энтальпий продуктов реакции H_i^p за вычетом суммы энтальпий исходных веществ H_j^s :

$$\Delta H = \sum_i H_i^p - \sum_j H_j^s. \quad (\text{A.20})$$

Примером реакции, идущей с выделением энергии, является реакция роста нитрида галлия:



Напротив, каталитическое разложение аммиака на поверхности деталей ростовой камеры реактора протекает с поглощением теплоты:



Приложение В

Расчет химического равновесия в многокомпонентной системе

Краткое описание метода

Использованный метод нахождения равновесия в многокомпонентной многофазной системе заключается в последовательном уравнивании химических реакций [46, 47, 48, 49, 50].

1. Входными данными являются список веществ $\vec{S} = \{s_1 \dots s_j\}$, образующих систему и их молярные доли в начальных условиях $\vec{n} = \{n_1 \dots n_j\}$.
2. Для исследуемой системы необходимо найти набор из k стехиометрически возможных химических реакций

$$\begin{aligned} r_1 &= \{c_1^1 \dots c_j^1\} \\ \dots &\dots \dots \\ r_k &= \{c_1^k \dots c_j^k\} \end{aligned} \tag{B.1}$$

где c_j^k – стехиометрический коэффициент при веществе j в реакции k .

3. Найти реакцию с наибольшей движущей силой ΔF . Если для всех реакций $\Delta F < \varepsilon$ – конец вычислений.
4. Для выбранной реакции решить уравнение действующих масс, и найти степень завершения реакции, при которой та достигает равновесия ξ_{eq} . Рассчитать изменение молярных долей веществ, необходимое для уравнивания реакции $\Delta \vec{n} = \xi_{eq} \times \vec{r}_k$.
5. Обновить молярные доли веществ: $\vec{n}_{new} = \vec{n}_{old} + \Delta \vec{n}$.
6. Повторить процедуру с пункта 3.

Алгоритм составления набора линейно независимых реакций

1. Для j веществ, участвующих в расчете равновесия, определить набор i химических элементов, из которых состоят эти вещества.

Пример: равновесие в системе $[\text{H}_2\text{O}_{(г)}, \text{H}_2\text{O}_{(ж)}, \text{H}_2_{(г)}, \text{O}_2_{(г)}]$.

Количество веществ в системе $j = 4$, перечисленные вещества образованы из элементов Н и О, количество элементов $i = 2$.

2. Составить стехиометрическую матрицу A , элементы которой a_{ij} есть количество атомов типа i в веществе j .

Пример: равновесие в системе $[\text{H}_2\text{O}_{(г)}, \text{H}_2\text{O}_{(ж)}, \text{H}_2_{(г)}, \text{O}_2_{(г)}]$.

	$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(л)}$	$\text{H}_2_{(г)}$	$\text{O}_2_{(г)}$	
H	2	2	2	0	, следовательно $A = \begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 2 \end{pmatrix}$
O	1	1	0	2	

3. Найти решение однородной системы линейных уравнений $A_{i \times j} \vec{x} = \vec{0}$. Количество линейно независимых решений $k = j - r$, где $r = \text{rang}(A)$ – ранг матрицы A . Каждое из k решений c_k представляет собой вектор длины j , элементы которого есть коэффициенты стехиометрически допустимой химической реакции.

Пример: равновесие в системе $[\text{H}_2\text{O}_{(г)}, \text{H}_2\text{O}_{(ж)}, \text{H}_2_{(г)}, \text{O}_2_{(г)}]$.

Одним из решений уравнения $A = \begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 & 2 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\text{H}_2\text{O}(г)} \\ c_{\text{H}_2\text{O}(л)} \\ c_{\text{H}_2(г)} \\ c_{\text{O}_2(г)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ являются векторы $c_1 = \begin{pmatrix} -2 & 0 & 2 & 1 \end{pmatrix}$ и $c_2 = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$, что соответствует химическим реакциям $2\text{H}_2\text{O}_{(г)} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ и $\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{H}_2\text{O}_{(г)}$.

4. При расчёте больших систем, для улучшения скорости сходимости, в дополнение к k линейно независимым реакциям желательно добавить реакции, содержащие от 2 до 5 реагентов. Получить их можно применяя описанный алгоритм ко всем возможным сочетаниям, содержащим от 2 до 5 веществ, выбранных из j компонентов полной задачи.

Определение движущей силы реакции и нахождение равновесия реакции

В состоянии равновесия парциальные давления связаны с константой равновесия следующим образом:

$$\prod_{i=1}^j P_i^{c_i} = \exp\left(\frac{\sum_{i=1}^j c_i \mu_i^0}{RT}\right) \equiv K(T) \quad (\text{B.2})$$

В качестве меры отклонения от равновесия можно принять величину:

$$\Delta F = \prod_{i=1}^j P_i^{c_i} - K(T). \quad (\text{B.3})$$

В состоянии равновесия $\Delta F = 0$. Составить уравнение для нахождения равновесия k -й реакции можно, подставив в выражение В.3 зависимость парциальных давлений от степени завершенности реакции ξ :

$$\Delta F^k(\xi) = \prod_{i=1}^j (P_i - c_i^k \xi)^{c_i^k} - K(T) = 0 \quad (\text{B.4})$$

Таким образом, нахождение равновесного состояния системы сводится к повторению следующих шагов: вычисление движущих сил всех реакций с помощью выражения В.3, выбор реакции с наибольшим $|\Delta F^k|$, и уравнивание этой реакции путем решения уравнения В.4.

Источники данных о термодинамических константах веществ

Данные о термодинамических свойствах веществ в литературе обычно представлены в виде коэффициентов интерполяционных полиномов. Обычно, в качестве интерполируемой величины выбирается теплоемкость при постоянном давлении $C_p(T)$, интегрируя которую можно определить энтальпию:

$$H(T) = H(T_0) + \int_{T_0}^T C_p(T) dT, \quad (\text{B.5})$$

энтропию:

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT, \quad (\text{B.6})$$

и свободную энергию Гиббса:

$$G(T) = H(T) - TS(T). \quad (\text{B.7})$$

При совместном использовании данных из различных источников необходимо удостовериться, что в них используется одинаковая точка отсчета T_0 . В большинстве баз данных принято значение $T_0 = 298.15$ К, но в справочнике [56] используется $T_0 = 0$ К.

Приложение С

Расчет напряжений и деформации подложки

Упругие свойства GaN и материалов подложки

Обзор экспериментальных измерений и теоретических расчетов упругих свойств GaN приведен в [1], одним из наиболее надежных названы результаты работы [379], которые приведены в таблице 5. Из значений упругих постоянных можно определить коэффициент Пуассона в плоскости 0001 E_{0001} :

$$E_{0001} = C_{33} - \frac{2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12}}, \quad (\text{C.1})$$

и модуль Юнга ν [380]:

$$\nu = \frac{C_{13}}{C_{11} + C_{12}}. \quad (\text{C.2})$$

Для GaN $E = 343$ ГПа, $\nu = 0.21$. Как указано в [381], для GaN $C_{11} + C_{12} \approx C_{13} + C_{33}$, что позволяет считать упругие свойства GaN изотропными (для InN и AlN это не верно).

Определения

Рассмотрим тело, деформирующееся из-за напряжений, приложенных к нему извне или встроенных. Положение каждой точки тела в недеформированном состоянии опишем ее радиус-вектором \mathbf{r} . При деформации тела точка смещается в новое положение \mathbf{r}' . Вектор смещения

Таблица 5: Упругие постоянные GaN в [ГПа], по данным работы [379].

c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{33}	c_{44}
370	145	110	390	90

$\mathbf{u} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$ представляет собой смещение точки в процессе деформации.

Тензор деформации, определяемый как [345]:

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right), \quad (\text{C.3})$$

описывает изменение формы рассматриваемого малого объема тела в процессе деформации. В случае малых деформаций, выражение можно упростить, отбросив малые второго порядка:

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \quad (\text{C.4})$$

Силы, возникающие в деформированном теле, полностью определяются тензором напряжения σ . Зная все компоненты тензора напряжения, можно определить силу $d\mathbf{f}$, действующую на произвольную площадку $d\mathbf{s}$ с нормалью \mathbf{n} :

$$df_i = \sigma_{ij} n_j ds \quad (\text{C.5})$$

Зависимость напряжения от деформации для рассматриваемых нами материалов можно считать линейной:

$$\sigma_{ij} = \varepsilon_{ijkl} u_{kl} \quad (\text{C.6})$$

Наибольшее возможное число независимых компонент тензора ε равно 21. При наличии у рассматриваемого вещества элементов симметрии число независимых компонент уменьшается и в случае изотропного материала сокращается до двух [382]. (Обычно используют модуль Юнга и коэффициент Пуассона).

Удельная упругая энергия, запасенная в объеме деформированного тела, пропорциональна произведению деформации и напряжения:

$$U = \frac{1}{2} \sigma_{ik} u_{ik} \quad (\text{C.7})$$

Общим способом решения задач теории упругости является вариационный метод, основанный на минимизации упругой энергии. Решение разыскивается в виде пробной функции с параметрами $\alpha_1 \dots \alpha_n$. Варьированием находится набор параметров α , минимизирующий полную упругую энергию тела.

Радиально симметричная деформация подложки с нанесенной пленкой

Определим деформацию и распределение напряжений в подложке радиусом r и толщиной h_s , с нанесенной пленкой толщиной h_f . Допустим, что упругие свойства материалов подложки и пленки изотропны. Также предположим, что решение имеет радиальную симметрию. Зависимость смещения от координаты z определим в приближении гипотезы Кирхгоффа:

$$u(r, z) = u^0(r, h_0) - z \frac{\partial u(r, h_0)}{\partial r}, \quad (\text{C.8})$$

где h_0 – положение срединной плоскости рассматриваемой структуры.

Для нахождения решения используем вариационный метод. В качестве пробных функций возьмем компоненты вектора смещения в срединной плоскости:

$$v_r(r) = k_1 r + k_3 r^3 \quad (\text{C.9})$$

$$v_z(r) = k_2 r^2 + k_4 r^4 \quad (\text{C.10})$$

Смещения в остальных плоскостях находятся с использованием гипотезы Кирхгоффа:

$$u_r(r, z) = v_r - z \frac{\partial v_r}{\partial r} \quad (\text{C.11})$$

$$u_z(r, z) = v_z \quad (\text{C.12})$$

При расчете зависимости тензоров деформации от вектора смещения в цилиндрических координатах учтем нелинейные члены:

$$u_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_r}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_z}{\partial r} \right)^2 + u_0, \quad (\text{C.13})$$

$$u_{\phi\phi} = \frac{u_r}{r} + \frac{1}{2} \left(\frac{u_r}{r} \right)^2 + u_0, \quad (\text{C.14})$$

$$u_{zz} = \frac{-\nu}{(1-\nu)} (u_{rr} + u_{\phi\phi}), \quad (\text{C.15})$$

$$u_{r\phi} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{\partial u_r}{\partial r} \frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \frac{\partial u_z}{\partial z} \right), \quad (\text{C.16})$$

где u_0 – встроенная деформация. Для случая термического напряжения $u_0 = \alpha \Delta T$.

Если известны значения тензора деформации можно однозначно определить компоненты

тензора напряжений

$$\sigma_{rr} = \frac{E}{1 + \nu} \left(u_{rr} + \frac{\nu}{1 - 2\nu} (u_{rr} + u_{\phi\phi} + u_{zz}) \right), \quad (\text{C.17})$$

$$\sigma_{\phi\phi} = \frac{E}{1 + \nu} \left(u_{\phi\phi} + \frac{\nu}{1 - 2\nu} (u_{rr} + u_{\phi\phi} + u_{zz}) \right), \quad (\text{C.18})$$

$$\sigma_{zz} = \frac{E}{1 + \nu} \left(u_{zz} + \frac{\nu}{1 - 2\nu} (u_{rr} + u_{\phi\phi} + u_{zz}) \right), \quad (\text{C.19})$$

$$\sigma_{r\phi} = \frac{E}{1 + \nu} u_{r\phi}, \quad (\text{C.20})$$

и удельную упругую энергия на единицу объема:

$$U = \frac{E_s}{2(1 + \nu)} \left((u_{rr}^2 + u_{\phi\phi}^2 + u_{zz}^2 + 2u_{r\phi}^2) + \frac{\nu}{1 - 2\nu} (U_{rr} + U_{\phi\phi} + U_{zz})^2 \right). \quad (\text{C.21})$$

Полная упругая энергия тела получается интегрированием по объему:

$$F = \int U dV \quad (\text{C.22})$$

Если на тело действует распределенная внешняя сила \mathbf{p} , то при деформации тела она совершает работу:

$$A = \int \mathbf{p} u dS \quad (\text{C.23})$$

Для случая свободно стоящей подложки $A = 0$.

В состоянии равновесия сумма внутренней энергии тела и работы внешних сил принимает минимальное значение:

$$F + A \rightarrow \min \quad (\text{C.24})$$

Набор параметров k , доставляющий минимум потенциальной энергии F , находится из решения системы нелинейных уравнений:

$$\frac{\partial(F + A)}{\partial k_i} = 0 \quad (\text{C.25})$$

из-за громоздкости выражений С.25, для их вывода была использована система компьютерной алгебры *Mathematica* [383]. Численное решение системы нелинейных уравнений С.25 осуществлялось методом Пауэлла [384], реализованном в пакете *scipy* [385, 386].

Параболическая деформация подложки с нанесенной пленкой

При больших деформациях становится энергетически выгодна деформация, при которой подложка принимает форму параболического цилиндра. Расчет при этом проводится аналогично случаю радиально симметричной деформации, однако отличается вид пробных функций:

$$v_x = k_x x \quad (\text{C.26})$$

$$v_y = k_y y \quad (\text{C.27})$$

$$v_z = \frac{1}{2} k_z x^2 \quad (\text{C.28})$$

компонент векторов деформации:

$$u_x = v_x - z \frac{\partial v_z}{\partial x}$$

$$u_y = v_y$$

$$u_z = v_z$$

компонент тензора деформации:

$$u_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_0 \quad (\text{C.29})$$

$$u_{yy} = \frac{\partial u_y}{\partial y} + u_0 \quad (\text{C.30})$$

$$u_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z} \quad (\text{C.31})$$

$$u_{xy} = \frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \quad (\text{C.32})$$

$$u_{xz} = \frac{\partial u_z}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial z} \quad (\text{C.33})$$

$$u_{yz} = \frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y} \quad (\text{C.34})$$

и компонент тензора напряжения:

$$\sigma_{xx} = \frac{E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} ((1 - \nu) * u_{xx} + \nu * (u_{yy} + u_{zz})) \quad (\text{C.35})$$

$$\sigma_{yy} = \frac{E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} ((1 - \nu) * u_{yy} + \nu * (u_{xx} + u_{zz})) \quad (\text{C.36})$$

$$\sigma_{zz} = \frac{E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} ((1 - \nu) * u_{zz} + \nu * (u_{xx} + u_{yy})) \quad (\text{C.37})$$

$$\sigma_{xy} = \frac{E}{1 + \nu} u_{xy} \quad (\text{C.38})$$

$$\sigma_{xz} = \frac{E}{1 + \nu} u_{xz} \quad (\text{C.39})$$

$$\sigma_{yz} = \frac{E}{1 + \nu} u_{yz} \quad (\text{C.40})$$

Полная упругая энергия тела определяется интегрированием по объему удельной упругой энергии:

$$U = \frac{1}{2} \sigma_{ij} u_{ij} \quad (\text{C.41})$$

Приложение D

Расчет коэффициентов диффузии

Если коэффициент диффузии молекулы в газе определен экспериментально при определенном давлении P_0 и температуре T_0 , то коэффициент диффузии при иных температурах может быть определен как:

$$D(T, P) = D(T_0, P_0) \frac{P_0}{P} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Методы расчета коэффициента диффузии. В приближении молекул – твердых упругих шаров [389] коэффициент диффузии определяется как:

$$D_{12} = \frac{3}{8(n_1 + n_2)\sigma_{12}^2} \left[\frac{kT(m_1 + m_2)}{2\pi m_1 m_2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (D.1)$$

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}, \quad (D.2)$$

что при подстановке постоянных дает:

$$D_{12} = 0.00188 \frac{T^{\frac{3}{2}}}{p\sigma_{12}^2} \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (D.3)$$

где D_{12} – коэффициент диффузии [$\text{см}^2/\text{с}$], σ – диаметр молекулы [А], T – абсолютная температура [К], p – давление [бар], M – молекулярная масса [г].

Расчет коэффициента диффузии бинарных смесей с учетом межмолекулярных сил взаимодействия:

$$D_{1,2} = 0,0026280 \frac{\sqrt{T^3 (M_1 + M_2) / 2M_1 M_2}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(1,1)}(T_{12}^*)} \quad (D.4)$$

где M_1 и M_2 – молекулярные массы, P – давление, $\Omega_{12}^{(1,1)}$ – интеграл столкновений, зависящий

Таблица 6: Свойства молекул, необходимые для расчета коэффициента диффузии.

	$M, \frac{\text{г}}{\text{моль}}$	$\sigma, \text{А}$	$\epsilon/k, \text{К}$	$T_{\text{плав}}, \text{К}$	$T_{\text{кип}}, \text{К}$	$T_{\text{кр}}, \text{К}$	$V_{\text{пл}} \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$	$V_{\text{кр}} \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$	$\mu_p, \text{дебай}$
H ₂	2.02 [86]	2.827 [387]	59.7 [387]					28.51 [387]	0
He	4	2.551	10.22						
N ₂	28.01 [86]	3.798 [387]	71.4 [387]					69.14 [387]	0
Ar	39.95	3.542	93.3						
HCl	36.46 [86]	3.339 [387]	344.7 [387]	158.95 [86]	188.07 [86]	324.55 [86]		46.98 [387]	1,03 [86]
GaCl	105.18	~ 3.8							
GaCl ₃	176.08 [86]	5.0	674	351 [86]	474 [86]		71.2 [86]		0 [388]
AlCl ₃	133.34 [86]	4.6	894	465.8 [86]			54.6 [86]		
NH ₃	17.03 [86]	2.900 [387]	558.3 [387]	195.4 [86]	241.73 [86]	407.45 [86]		30.78 [387]	1.48 [86]
Cl ₂	70.91 [86]	4.217 [387]	316.0 [387]					94.65	0

от температуры и закона сил межмолекулярного взаимодействия, $T_{12}^* = kT/\epsilon_{12}$

$$\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}, \quad (\text{D.5})$$

где ϵ и σ – постоянные Леннарда–Джонса для соответствующей молекулы.

Постоянные Леннарда–Джонса σ и ϵ/k можно оценить, имея данные о температурах плавления и кипения, критической температуре, и соответствующих молярных объемах [389]:

$$\begin{cases} \epsilon/k = 0.77T_c \\ \epsilon/k = 1.15T_b \\ \epsilon/k = 1.92T_m \end{cases} \quad (\text{D.6})$$

$$\begin{cases} b_0 = 0.75V_{mc} \\ b_0 = 2.0V_{mb} \\ b_0 = 2.3V_{mm} \end{cases} \quad (\text{D.7})$$

$$b_0 = \frac{2}{3}\pi N_0 \sigma^3 \quad (\text{D.8})$$

где N_0 – число Авогадро. Если σ выражена в А, а b_0 в см³/моль, то

$$b_0 = 1.2615\sigma^3 \quad (\text{D.9})$$

Сводные данные для молекул веществ приведены в таблице 6. Для GaCl размер молекулы был грубо оценен как среднеарифметическое между σ_{HCl} (3.34Å) и σ_{TlCl} (4.0Å). Значение σ_{TlCl} было определено по данным о $T_{пл}$ и $V_{пл}$.

Приложение Е

Свойства переходных металлов

В таблице 7 приведены свойства переходных металлов:

- температура плавления и кипения чистого металла;
- температура плавления и теплота образования нитрида металла;
- ориентировочная оптовая цена в долларах США;
- сведения о взаимодействии с воздухом и водой.

При составлении таблицы использовались данные из [390, 391, 392, 65, 78, 77, 393, 394, 178].

Таблица 7: Некоторые параметры переходных металлов, характеризующие их пригодность в качестве конструкционного материала для использования в ХГФЭ реакторе.

	$T_{пл},$ С	$T_{кип},$ С	$T_{пл}^{M_xN_y},$ С	$\Delta H_{f298}^0,$ кДж / моль	Цена, долл. / кг	Устойчивость на воздухе
Sc	1540	2834	2650 (ScN)	-284 (ScN)	15000	окисляется, реагирует с водой
Ti	1660	3287	2945 (TiN)	-323.0 (TiN)	10 (99%)	оксидная пленка
V	1887	3377	2323	-251 (VN)	15 (V_2O_5)	не окисляется
Cr	1860	2672	1720	-118 (CrN)	6	не окисляется
Mn	1244	1962		-201 (Mn_5N_2) -191 (Mn_3N_2) -126 (Mn_4N)	3	окисляется, реагирует с водой
Fe	1535	2750	680 (разл) (Fe_4N) 500 (Fe_2N)	-11.3 (Fe_8N) -10.89 (Fe_4N) -3.77 (Fe_2N)	1	ржавеет
Co	1495	2870		8.37 (Co_3N)	30	не окисляется
Ni	1453	2732	250 (разл) Ni_4N, Ni_3N		15	
Cu	1092	2567		-74.4 (Cu_3N)	7	
Zn	419	907			2	
Y	1522	3338		-300 (YN)	75	оксидная пленка, реагирует с водой
Zr	1852	4377	2955 (ZrN)	-372 (ZrN)	30 (99.5%)	оксидная пленка
Nb	2468	4742	2630 (Nb_2N) 2320 (NbN)	-255 (Nb_2N), -237 (NbN)	140	не реагирует
Mo	2617	4612	940 (разл)	-69.5 (Mo_2N)	25	
Tc	Радиоактивен, получается искусственно					
Ru	2310	3900	—	—	2000	не реагирует
Rh	1966	3727	—	—	30000	не реагирует до 600°C
Pd	1550	3140	—	—	20000	
Ag	962	2212	—	—	600	
Cd	321	765				оксидная пленка
La	921	3457		-301	13	
Hf	2230	5200	3330 (HfN)	-373.6	1000	оксидная пленка
Ta	2996	5500	3090	-270.9 (Ta_2N)	400 (99.8%)	не реагирует
W	3400	5660		-72 (W_2N)	0.3 (WO_3) 100 (99%)	не реагирует
Re	3180	5600		4.2 (Re_2N)	3500	оксидная пленка
Os	3054	5000	—	—		не реагирует
Ir	2410	4130	—	—	30000	не реагирует
Pt	1772	3900	—	—	30000	не реагирует
Au	1064	2800			30000	не реагирует