材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2020.04.015

# 氧化镓生长模拟中的流场与反应参数优化研究

戴必胜[1]，陈　琳[1,2*]，陶志阔[1]，修向前[2]

（1. 南京邮电大学 电子与光学工程学院，南京 210023；2. 南京大学 电子科学与工程学院，南京 210023）

**摘　要：** 建立了用于生长直径为15.24 cm（6 inch）的$Ga_2O_3$材料的氢化物气相外延（HVPE）生长腔的二维几何模型，对$Ga_2O_3$材料的生长进行了数值模拟。依次优化了GaCl进气速度、$O_2$进气速度、喷口到衬底间的距离等关键参数，在较高生长速率下使衬底上的$Ga_2O_3$膜厚相对均匀度达到7.02%。此外，对仿真中不同的反应活化能设置进行了对比实验，发现活化能参数虽然对平均生长速率有明显影响，但是对样品的生长速率分布及均匀性影响不大。

**关键词：** $Ga_2O_3$；氢化物气相外延；计算机仿真；流速；活化能

**中图分类号：** TN304.054；TN304.23　**文章编号：** 1001－5868(2020)04－0527－04

## Optimization of Flow Field and Reaction Parameters in the Growth Simulation of Gallium Oxide

DAI Bisheng[1], CHEN Lin[1,2], TAO Zhikuo[1], XIU Xiangqian[2]

(1. School of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, CHN; 2. School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, CHN)

**Abstract:** A two-dimensional geometry model of hydride vapor phase epitaxy (HVPE) growth chamber with the diameter of 15.24 cm (6 inch) was established to simulate the growth of $Ga_2O_3$ material. The key parameters were optimized, such as the inlet velocity of GaCl and $O_2$ and the distance between the nozzle and the substrate. The uniformity of the thickness of $Ga_2O_3$ film on the substrate reached 7.02% at a relatively high growth rate. In addition, simulation experiments were carried out under different reactive activation energy parameters. It is found that although the activation energy parameters affect the average growth rate significantly, they have little influence on the optimal design of growth rate distribution and uniformity of the samples.

**Key words:** $Ga_2O_3$; HVPE; computer simulation; flow rate; activation energy

## 0　引言

氧化镓（$Ga_2O_3$）具有禁带宽度大、击穿场强高、Baliga优值高达3 444以及对可见光甚至紫外光透明等特点，在高压、高功率的电力电子器件以及短波长光电器件领域相较GaN和SiC更具优势[1]。在材料获取方面，目前虽然有浮区法、定边膜喂法和柴氏拉晶法等熔体生长技术用于制造$Ga_2O_3$块体[2]，但是单晶尺寸相对较小；而分子束外延（MBE）[3]和金属有机化合物化学气相沉积（MOCVD）等方法生长速率低，不适合大尺寸厚膜的制备[4]。近年来，氢化物气相外延（HVPE）技术以沉积速率高、结晶质量高，可进行大面积单晶生长等优点，在$Ga_2O_3$材料制备中引起了研究人员的关注[5]。但HVPE方法生长的材料质量对反应腔体的几何参数和气流环境较敏感，生长速率和均匀性的优化需要长时间的摸索，相较于发展成熟的GaN材料，$Ga_2O_3$在生长过程中尚存在许多待确定的因素，而将此过程交由计算流体力学（CFD）进行仿真实验则能显著加快探索进程，并帮助人们理解实验参数设计中的内在规

收稿日期：2020－01－14.

基金项目：国家自然科学基金项目（61574079）；南京邮电大学校级科研基金项目（NY217108）.

* 通信作者：陈　琳　E-mail：cl@njupt.edu.cn

律。本文对用于生长直径为 15.24 cm(6 inch)的 $Ga_2O_3$ 样品的 HVPE 生长腔体进行了数值模拟,对优化流场与反应活化能等参数设置给出了建议。

# 1 仿真模型建立与反应参数设置

## 1.1 反应腔几何模型的建立

仿真使用的 HVPE 反应腔的二维几何模型示意图如图 1 所示。反应物中,GaCl 气体来源于金属 Ga 与 HCl 气体在腔体前端的反应,从腔体中心进气;$O_2$ 从腔体外围进气,二者都由 $N_2$ 作为载气输运到衬底上方,在其表面反应生成 $Ga_2O_3$。位于 GaCl 与 $O_2$ 管路之间的 $N_2$ 起分隔作用,防止 GaCl 与 $O_2$ 过早发生反应[6]。由于模型是轴对称的,建模及分析只需考虑反应腔纵截面的一半,下列讨论中各图的横坐标衬底位置表示衬底右半边区域各点到衬底中心的水平距离。

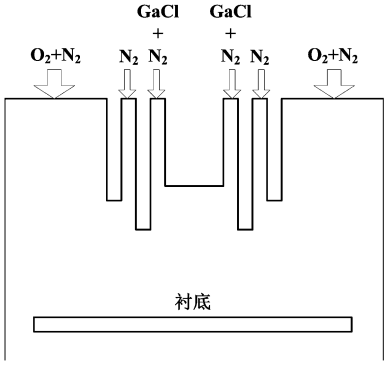



图 1 反应腔的二维几何模型示意图

## 1.2 模拟条件设置

本文在不影响实验规律的前提下,作了以下假定:(1)认为反应气体均为不可压的理想气体;(2)该腔体因尺寸和流速较大,计算所得雷诺数大于 2 000,故使用湍流模型以贴合实际;(3)认为反应室内生长区恒温,不考虑辐射作用;(4)反应在常压下进行,考虑重力作用。

反应腔中各种反应物的密度、比热容、标准反应焓、标准反应熵、热导率和粘度等参数可以通过气体手册查出[7-8]。反应腔内气体之间的扩散系数通过马克斯韦尔-吉列兰公式[9]估算得出:

$$D=\frac{4.36\times10^{-5}T^{\frac{3}{2}}\sqrt{\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}}}{p\left[(V_A)^{\frac{1}{3}}+(V_B)^{\frac{1}{3}}\right]^2} \quad (1)$$

式中,扩散系数 $D$ 的单位为 $m^2/s$,$T$ 为温度,单位为 K,$p$ 为总压强,单位为 kPa,$M_A$ 与 $M_B$,$V_A$ 与 $V_B$ 分别为 A,B 两种物质的摩尔质量和分子体积。

设置反应腔的平均温度为 1 280 K[4],反应腔内气体的二元扩散系数 $D$ 经式(1)计算得出,如表 1 所示。

表 1 气体二元扩散系数(单位:$m^2/s$)

| 气体 | $N_2$ | $Cl_2$ | GaCl |
|---|---|---|---|
| $O_2$ | $1.323\times10^{-4}$ | $9.889\times10^{-5}$ | $7.906\times10^{-5}$ |
| GaCl | $7.636\times10^{-5}$ | $5.089\times10^{-5}$ | |
| $Cl_2$ | $9.432\times10^{-5}$ | | |

仿真结果主要以衬底上的生长速率与相对均匀度作为衡量指标,其中相对均匀度定义为衬底表面各网格点生长速率的标准差与平均生长速率的比值,该值越小表示均匀性越好。

# 2 反应腔气体流量和几何参数的模拟实验与优化

## 2.1 GaCl 和 $O_2$ 进气速度的数值模拟与优化

在 HVPE 的两种气体反应物中,GaCl 的进气速率是影响薄膜质量最重要的因素。气流过慢不利于 GaCl 的扩散,而过快则会导致 GaCl 在衬底上方的浓度分布不均匀,影响生长出的 $Ga_2O_3$ 薄膜质量。其次要考虑 $O_2$ 的流速,使扩散衬底中心的 $O_2$ 有足够的浓度,保证一定的生长速率;同时应避免过高的 $O_2$ 流量造成衬底上方Ⅵ/Ⅲ比过大,导致薄膜生长质量变差[10]。所以寻找合理的 GaCl 与 $O_2$ 的流速对 $Ga_2O_3$ 的生长至关重要。

### 2.1.1 GaCl 流速优化实验

在本次仿真中,初始设置的 GaCl 的摩尔分数为 0.5,$O_2$ 的进气速度为 0.03 m/s,$O_2$ 的摩尔分数为 0.5,分隔气 $N_2$ 的进气速度为 2.8 m/s,衬底到喷口之间的距离为 15 cm。保持上述条件不变,仅改变 GaCl 的进气速度,将其依次设置为 4,5,6,7,8,9,10 和 11 m/s,共进行 8 组仿真。得到 $Ga_2O_3$ 的生长速率分布,如图 2 所示(取其中代表性的 5 组)。

从图中的生长速率分布可以看出,随着 GaCl 流速的提高,$Ga_2O_3$ 的生长速率在开始阶段逐渐升高,但在 GaCl 进气速度超过 9 m/s 后,$Ga_2O_3$ 的生长速率反而开始下降。这是由于在二元反应中,当反应物浓度相近且足量时,生成物 $Ga_2O_3$ 的生长速率由 GaCl 与 $O_2$ 的摩尔浓度的乘积决定[11];但当 GaCl 进气速度过高时,$O_2$ 向衬底上方的扩散受阻,

此时相对不足量的 $O_2$ 浓度将主导 $Ga_2O_3$ 的生长速率，使之呈下降趋势。

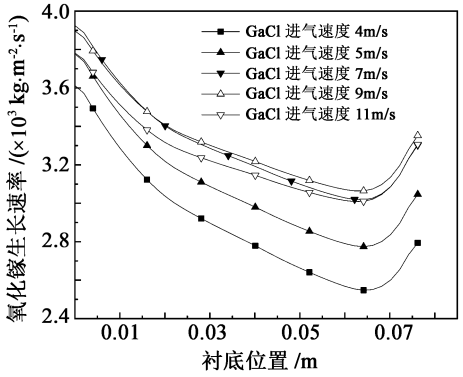



图 2　不同 GaCl 进气速度下 $Ga_2O_3$ 的生长速率

2.1.2　$O_2$ 流速优化实验

根据之前的仿真结果，设置 GaCl 的进气速度为 9 m/s，其他条件不变，仅改变 $O_2$ 的进气速度，分别设置为 0.005，0.01，0.02，0.03，0.04，0.05，0.06，0.07 和 0.08 m/s，共进行 9 组仿真实验。在不同的 $O_2$ 进气速度下，$Ga_2O_3$ 的平均生长速率和相对均匀度的变化折线图如图 3 所示。

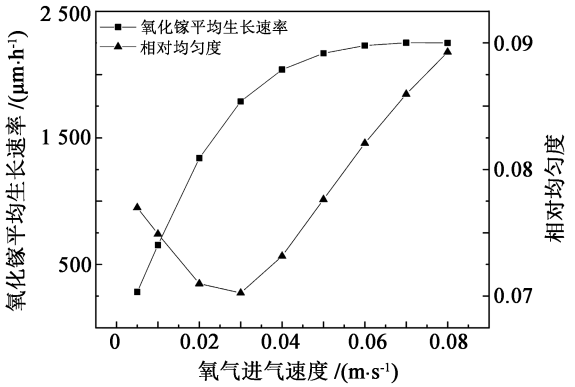



图 3　不同 $O_2$ 流速下 $Ga_2O_3$ 平均生长速率及相对均匀度

从图 3 可以看出，随着 $O_2$ 进气速度的增大，衬底上 $Ga_2O_3$ 的平均生长速率逐渐增加，在 $O_2$ 进气速度达到 0.06 m/s 后趋于稳定。然而，随着 $O_2$ 进气速度的提高，相对均匀度先递减后递增，在 $O_2$ 进气速度为 0.03 m/s 时，相对均匀度最低，约为 7.02%。综上所述，本文选择 0.03 m/s 作为反应腔优化的 $O_2$ 进气速度。

### 2.2　衬底与喷口距离的优化实验

在 HVPE 生长 $Ga_2O_3$ 的计算机模拟中，喷口到衬底中心的距离会直接影响 $Ga_2O_3$ 的生长速率以及相对均匀性。在前文所提的参数不变的条件下，设置了喷口到衬底的距离分别为 15，10 和 5 cm，进行 3 组仿真。结果表明，当距离为 5 cm 时，$Ga_2O_3$ 薄膜的生长速率较快(1 895 μm/h)，但相对均匀性最差(11.6%)；距离为 15 cm 时，$Ga_2O_3$ 薄膜的相对均匀性最好(7.02%)，生长速率较慢(1 788 μm/h)。该结果说明 15 cm 的距离足够 GaCl 与 $O_2$ 均匀扩散到衬底表面。从生长出的 $Ga_2O_3$ 薄膜的质量考虑，本文选取使 $Ga_2O_3$ 薄膜的相对均匀性最好的 15 cm 作为喷口到衬底的优化距离。

## 3　化学反应活化能对仿真结果的影响

根据已有关于 HVPE 生长 $Ga_2O_3$ 薄膜的报道[12]，$Ga_2O_3$ 薄膜的生长速率可以达到 250 μm/h 以上，而本文中的模型进行仿真模拟得出的最高速率达到 1 788 μm/h。造成这一数据差异的原因有两个：(1)本次仿真中使用的 GaCl 与 $O_2$ 的摩尔分数较高，GaCl 与 $O_2$ 的浓度偏高；(2)本次仿真工作中设置的化学反应活化能为根据实验结果拟合的估算值，需要优化。关于指前因子，已有报道显示指前因子的设置对反应腔中壁面反应的生长速率与均匀度的影响不大[13]。为了分析化学反应活化能对 $Ga_2O_3$ 薄膜的生长速率和相对均匀性的影响，本文讨论了在不同的化学反应活化能下，GaCl 的流速对 $Ga_2O_3$ 薄膜的生长速率和相对均匀性的影响。

### 3.1　不同化学反应活化能的数值模拟

根据已有关于 HVPE 生长 $Ga_2O_3$ 薄膜的实验报道[14]，直径为 75 mm 的反应腔在采用 100～400 $cm^3$/min 的 GaCl 流量时，$Ga_2O_3$ 的生长速率在 75～250 μm/h。

本文采用的反应腔腔体直径为 200 mm，按照比例调整实验的各项参数，得到 GaCl 的进气速度为 6.96 m/s，质量分数在 0.08～0.274；$O_2$ 的进气速度为 0.07 m/s，质量分数为 0.231 7；$N_2$ 的进气速度为 4.27 m/s。假定参数缩放后保持实验报道的生长速率，通过设置不同的化学反应活化能进行仿真，最终得出的活化能参数为 $6.0\times10^7$ J/kmol，此前的优化实验中即采用了该数值。

为了观察活化能对生长规律的影响，改变其数值分别为 $7.7\times10^7$，$8.7\times10^7$，$9.7\times10^7$ 和 $1.1\times10^8$ J/kmol，加上原本设置的 $6.0\times10^7$ J/kmol 共 5 组数据，在上述优化条件下进行仿真对比。

### 3.2 不同化学反应活化能下 GaCl 进气速度对 $Ga_2O_3$ 的相对均匀度的影响

从图 4 中可以看出，当反应活化能从 $6.0\times10^7$ J/kmol 增加至 $8.7\times10^7$ J/kmol 时，相对均匀度总体不断降低，在与 GaCl 流速的关系上则均为单调递减；而当活化能设置为 $9.7\times10^7$ J/kmol 时，随着 GaCl 流速的增加，相对均匀度先降低后升高；当活化能增加至 $1.1\times10^8$ J/kmol 时，相对均匀度与 GaCl 流速的关系变为单调递增。

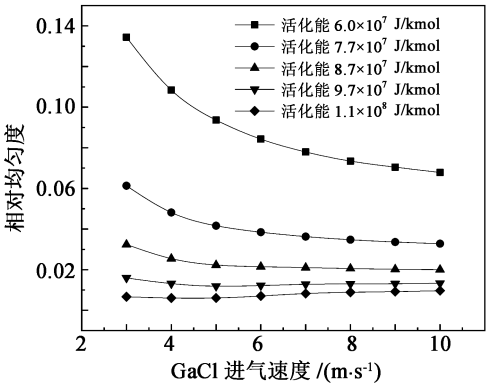



图 4 不同反应活化能下 GaCl 进气速度对 $Ga_2O_3$ 相对均匀度的影响

分析其原因为：活化能作为反应势垒，在数值较低时反应较易进行，$Ga_2O_3$ 生长速率主要取决于反应前体中浓度较低者的分布；而活化能数值增大较多时，$Ga_2O_3$ 薄膜的生长速率将显著降低，即衬底上方 GaCl 与 $O_2$ 的消耗速率较低。此时供给的 GaCl 与 $O_2$ 均过量，生成物的生长速率将与各反应物摩尔浓度的乘积成正比。并且因为反应速度很慢，衬底的边缘效应减弱，原本 $Ga_2O_3$ 生长速率曲线在衬底边缘部分的上翘变得平缓，而同时衬底中心的 GaCl 摩尔浓度很高，造成中心与边缘的生长速率差异悬殊，从而导致均匀性变差。但当活化能数值变化范围较小时，仿真结果的总体变化趋势不受影响。

## 4 结论

本文对 HVPE 生长 $Ga_2O_3$ 的流量、几何参数及活化能进行了二维模拟，结果表明：当 GaCl 进气速度为 9 m/s，$O_2$ 进气速度为 0.03 m/s 时，衬底上 $Ga_2O_3$ 的平均生长速率达到 1 788 μm/h，相对均匀性达到 7.02%。反应活化能的大小对平均生长速率有显著影响，但对反应腔的参数设计影响不大。

### 参考文献：


[1] Higashiwaki M, Sasaki K, Murakami H, et al. Recent progress in $Ga_2O_3$ power devices[J]. Semiconductor Science and Technol., 2016, 31(3): 034001.

[2] 穆文祥. β-$Ga_2O_3$ 单晶的生长、加工及性能研究[D]. 济南：山东大学，2018.
Mu Wenxiang. Research on growth, processing and properties of β-$Ga_2O_3$ single crystal[D]. Jinan: Shan Dong University, 2018.

[3] 王 伟，褚夫同，岳 超，等. β-$Ga_2O_3$ 薄膜的分子束外延生长及其紫外光敏特性研究[J]. 电子元件与材料，2013，32(5)：17-19.
Wang Wei, Chu Futong, Yue Chao, et al. Research on the molecular beam epitaxial growth of β-$Ga_2O_3$ thin film and its ultraviolet photosensitivity[J]. Electronic Components and Materials, 2013, 32(5): 17-19.

[4] Murakami H, Nomura K, Goto K, et al. Homoepitaxial growth of β-$Ga_2O_3$ layers by halide vapor phase epitaxy[J]. Appl. Phys. Express, 2015, 8: 015503.

[5] Xiong Zening, Xiu Xiangqian, Li Yuewen, et al. Growth of β-$Ga_2O_3$ films on sapphire by hydride vapor phase epitaxy[J]. Chinese Phys. Lett., 2018, 35(5): 162-164.

[6] Nomura K, Goto K, Togashi R, et al. Thermodynamic study of β-$Ga_2O_3$ growth by halide vapor phase epitaxy[J]. J. of Crystal Growth, 2014, 405: 19-22.

[7] 叶大伦，胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 第 2 版. 北京：冶金工业出版社，2002：391.
Ye Dalun, Hu Jianhua. Handbook of Thermodynamic Data for Practical Inorganics[M]. 2nd Edi. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 391.

[8] 卡尔 L·约斯. Matheson 气体数据手册[M]. 第 7 版. 北京：化学工业出版社，2003：933.
Carl L·Yaws. Matheson Gas Data Manual[M]. 7th Edi. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 933.

[9] 蒋维钧. 化工原理. 下册[M]. 第 2 版. 北京：清华大学出版社，2003：17-18.
Jiang Weijun. Principles of Chemical Engineering. Volume Ⅱ[M]. 2nd Edi. Beijing: Tsinghua University Press, 2003: 17-18.

[10] Safvi S A, Perkins N R, Horton M N, et al. Effect of reactor geometry and growth parameter on the uniformity and material properties[J]. J. of Crystal Growth, 1997, 182: 233-237.

[11] 景 杰. 基于数值模拟的 HVPE 反应器设计与优化[D]. 南京：南京邮电大学，2016.
Jing Jie. Design and optimization of HVPE reactor based on numerical simulation[D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommun., 2016.


（下转第 547 页）

个功能，实现了二维图像信息的实时传送。实验结果表明，该方案显著地改善了图像传送质量，提升了图像传送速度，有望推动时频关联成像机制在量子通信领域的应用。

## 参考文献：


[1] Shih Y. Quantum imaging[J]. IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron., 2007, 13: 1016-1030.

[2] Shapiro J H, Boyd R W. The physics of ghost imaging[J]. Quantum Inform. Process., 2012, 11(4): 949-993.

[3] Kwiat P G, Mattle K, Weinfurter H, et al. New high-intensity source of polarization-entangled photon pairs[J]. Phys. Rev. Lett., 1995, 75(24): 4337-4341.

[4] Brendel J, Gisin N, Tittel W, et al. Pulsed energy-time entangled twin-photon source for quantum communication[J]. Phys. Rev. Lett., 1999, 82: 2594-2597.

[5] Pittman T B, Shih Y, Strekalov D V, et al. Optical imaging by means of two-photon quantum entanglement[J]. Phys. Rev. A, 1995, 52(5): 3429-3442.

[6] Abouraddy A F, Saleh B E A, Sergienko A V, et al. Role of entanglement in two-photon imaging[J]. Phys. Rev. Lett., 2001, 87(12): 123602.

[7] Gatti A, Brambilla E, Bache M, et al. Ghost imaging with thermal light: comparing entanglement and classical correlation[J]. Phys. Rev. Lett., 2004, 93(9): 093602.

[8] Bennink R S, Bentley S J, Boyd R W. "Two-photon" coincidence imaging with a classical source[J]. Phys. Rev. Lett., 2002, 89(11): 113601.

[9] Brown R H, Twiss R Q. A test of a new type of stellar interferometer on sirius[J]. Nature, 1956, 178(4541): 1046-1048.

[10] Zhai Y H, Chen X H, Zhang D, et al. Two-photon interference with true thermal light[J]. Phys. Rev. A, 2005, 72(4): 043805.

[11] Ferri F, Magatti D, Gatti A, et al. High-resolution ghost image and ghost diffraction experiments with thermal light[J]. Phys. Rev. Lett., 2005, 94(18): 183602.

[12] Ryczkowski P, Barbier M, Friberg A T, et al. Ghost imaging in the time domain[J]. Nat. Photon., 2016, 10: 167-170.

[13] Dong S, Zhang W, Huang Y D, et al. Long-distance temporal quantum ghost imaging over optical fibers[J]. Sci. Rep., 2016, 6: 26022.

[14] Devaux F, Moreau P, Denis S, et al. Computational temporal ghost imaging[J]. Optica, 2016, 3: 698-701.

[15] Zhang A X, He Y H, Wu L A, et al. Tabletop X-ray ghost imaging with ultra-low radiation[J]. Optica, 2018, 5(4): 374-377.

[16] Pelliccia D, Rack A, Scheel M, et al. Experimental X-ray ghost imaging[J]. Phys. Rev. Lett., 2016, 117(11): 113902.

[17] Klein Y, Schori A, Dolbnya I P, et al. X-ray computational ghost imaging with single-pixel detector[J]. Opt. Express, 2019, 27(3): 3284-3293.

[18] Khakimov R I, Henson B M, Shin D K, et al. Ghost imaging with atoms[J]. Nature, 2016, 540(7631): 100-103.

[19] Li S, Cropp F, Kabra K, et al. Electron ghost imaging[J]. Phys. Rev. Lett., 2018, 121(11): 114801.

[20] Gisin N, Ribordy G, Tittel W, et al. Quantum cryptography[J]. Rev. Mod. Phys., 2002, 74(1): 145-195.


## 作者简介：


**王登峰**(1979—)，男，陕西西安人，硕士，主要研究方向为光学精密测量和光学时频传递；

**姚　鑫**(1990—)，男，陕西渭南人，博士，主要研究方向为量子光学和光学相干测量。


(上接第 530 页)


[12] Oshima Y, V Llora E G, Shimamura K. Quasi-heteroepitaxial growth of β-$Ga_2O_3$ on off-angled sapphire (0001) substrates by halide vapor phase epitaxy[J]. J. of Crystal Growth, 2015, 410: 53-58.

[13] 张　红，左　然. 反应动力学参数变化对 MOVPE 生长 GaN 的反应路径模拟的影响[J]. 中国科学：技术科学，2017(6)：45-57.

Zhang Hong, Zuo Ran. Effects of changes in reaction kinetic parameters on the simulation of the reaction path of GaN grown by MOVPE[J]. Science China: Technical Sciences, 2017(6): 45-57.

[14] Nikolaev V I, Pechnikov A I, Stepanov S I, et al. Epitaxial growth of (201) β-$Ga_2O_3$ on (0001) sapphire substrates by halide vapour phase epitaxy[J]. Materials Science in Semiconductor Proc., 2016, 47: 16-19.


## 作者简介：


**戴必胜**(1995—)，男，江苏阜宁人，硕士研究生，主要研究方向为物理电子学；

**陈　琳**(1980—)，男，江苏南京人，博士，讲师，南京大学在站博士后，主要研究方向为Ⅲ族氮化物半导体材料与器件。