AALTO-YLIOPISTO
Teknillinen korkeakoulu
Elektroniikan, tietoliikenteen ja automaation tiedekunta
Mikro- ja nanotekniikan laitos

Henri Nordlund

HVPE-reaktorin optimointi ja simulointi GaN-alustakiteen valmistukseen

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin tutkintoa varten Espoossa 21.5.2010.

Työn valvoja: prof. Markku Sopanen
Työn ohjaaja: TkT Marco Mattila

Espoo 21.5.2010

AALTO-YLIOPISTO
TEKNILLINEN KORKEAKOULU

DIPLOMITYÖN TIIVISTELMÄ

Tekijä:	Henri Nordlund		
Työn nimi:	HVPE-reaktorin optimointi ja simulointi GaN-alustakiteen valmistukseen		
Päivämäärä:	21.5.2010	**Sivumäärä:**	80
Tiedekunta:	Elektroniikan, tietoliikenteen ja automaation tiedekunta		
Laitos:	Mikro- ja nanotekniikan laitos		
Professuuri:	Optoelektroniikka	**Koodi:**	S-104
Työn valvoja:	Professori Markku Sopanen		
Työn ohjaaja:	TkT Marco Mattila		

Työssä simuloitiin kaupallisella ohjelmistolla hydridikaasufaasiepitaksiaalireaktorin (engl. hydride vapor phase epitaxy, HVPE) -reaktorin toimintaa. Simuloinnilla mallinnetaan reaktorissa tapahtuvaa galliumnitridi (GaN) -puolijohdekiekon kasvua reaktoriin syötettävistä lähtöaineista. Mallinnuksessa pyritään ottamaan huomioon kaikki merkittävät fysikaaliset ilmiöt ja parametrit, jotka vaikuttavat kiteen kasvuun, kuten lämpötila ja sen johtuminen, eri kaasujen konsentraatiot, viskositeetit, virtausnopeudet, diffuusio ja reaktorin geometria.

Mallissa muutettiin reaktorikammion geometriaa, kaasujen V/III-suhdetta, reaktorin painetta sekä kaasujen virtausnopeutta. Reaktorikammion geometriaa muutettaessa huomattiin, miten sisääntuloputkien etäisyys alustasta vaikutti kasvuprofiilin. Sisääntuloputkien ollessa kaukana alustasta kasvuprofiili oli tasaisempi, mutta kaasufaasireaktiot saattavat tällöin lisääntyä. Sisääntuloputkien ollessa lähellä alustaa tuli kaasujen diffuusio ja tasainen jakautuminen ongelmaksi. Suurin V/III-suhde ei aina tuottanut parasta kasvuprofiilia. Paineen muuttamisella ei ollut niin suurta vaikutusta kasvunopeuteen kuin muilla muuttujilla, mutta paine vaikuttaa virtauksien laminaarisuuteen. Kaasujen virtausnopeuksilla on suuri vaikutus alustan päälle syntyvään pyörteeseen, joka pienensi kasvunopeutta ja muutti kasvuprofiilia.

Simulaatiomallilla pystytään optimoimaan kasvunopeutta, kasvun tasaisuutta sekä kasvureaktioon osallistuvien lähtöaineiden kulutusta.

Avainsanat: HVPE, simulointi, GaN, CFD, FEM, reaktorin optimointi, alustakide.

AALTO UNIVERSITY
School of Science and Technology

Abstract of the Master's Thesis

Author:	Henri Nordlund		
Title of thesis:	Optimization and simulation of HVPE reactor in growth of GaN substrate wafer		
Date:	21.5.2010	**Pages:**	80
Faculty:	Faculty of Electronics, communications and automation		
Department:	Department of Micro and Nanosciences		
Professorship:	Optoelectronics	**Code:**	S-104
Supervisor:	Markku Sopanen, professor		
Instructor:	Marco Mattila, D.Sc.		

Operation of hydride vapor phase epitaxy (HVPE) reactor was simulated with commercial software in this thesis. Simulation models gallium nitride (GaN) semiconductor wafer growth from precursor materials which are fed in to the reactor chamber. Simulation model tries to take into account all significant physical phenomena and parameters which have an influence on growth process like temperature and its conduction, concentrations, viscosities and flow velocities of different gas species, diffusion and reactor geometry.

Reactor chamber geometry, V/III ratio of gases, reactor pressure and flow velocity of gases were changed in this model. It was seen how distance between inlet tubes and substrate effects growth profile. When inlet tubes were far away from substrate growth profile was more flat but this might increase gas phase reactions. Diffusion and even distribution of gases were problem when inlet tubes were close to substrate. Highest V/III ratio did not always give the best growth profile. Pressure changes did not have as large an influence on growth rate as other parameters but pressure affects flow laminarity. Flow velocities have big impact on vortex that arises on substrate which decreases growth rate and changes growth profile.

Affects of turbulent and eddy gas flows to uneven growth process can be seen from simulation results. Simulation model can be used to optimize growth rate on substrate wafer, flatness of the growth surface and comsumption of the precursor materials.

Keywords: HVPE, simulation, GaN, CFD, FEM, reactor optimization, substrate.

ALKULAUSE

Tämä diplomityö on tehty Teknillisen korkeakoulun Mikro- ja nanotekniikan laitoksessa. Haluan kiittää diplomityön valvojaa professori Markku Sopasta kiinnostavasta diplomityöaiheesta ja mahdollisuudesta osallistua kiinnostavaan projektiin sekä muuta laboratorion henkilökuntaa hyvästä työilmapiiristä. Erityiset kiitokset diplomityön ensimmäiselle ohjaajalle TkT Marco Mattilalle, joka oli koko ajan aidosti auttamassa ja ohjaamassa. Kiitos myös TkT Hannu Koskenvaaralle diplomityön arvioinnista. Lopuksi haluan toivottaa optoelektroniikan laboratorion väelle menestystä galliumnitridin valmistukseen uudella HVPE-reaktorilla.

Espoossa 21.5.2010

Henri Nordlund

Sisältö

1 Johdanto **1**

2 HVPE-prosessi ja -laitteisto **4**

2.1 Galliumnitridin valmistuksen historiaa 4

2.2 Kiderakenne ja valmistuksen aiheuttamat kidevirheet 6

2.2.1 Galliumnitridin eri kiderakenteet safiirin päällä 7

2.2.2 Valmistuksen aiheuttamat kidevirheet 9

2.3 Kemialliset reaktiot ja reaktiokinetiikka 11

2.3.1 Galliumkloridin valmistaminen esikammiossa 12

2.3.2 Termodynamiikka ja reaktiokinetiikka 14

2.4 Reaktorisysteemi 19

3 HVPE-reaktorin simulointi **22**

3.1 Elementtimenetelmä 23

3.2 Liikeyhtälö 27

3.2.1 Viskositeetti ja molekyylinen liikemäärävuotensori . . . 27

3.2.2 Virtauksen liikemäärävuotensori 30

3.2.3 Reynoldsin luku ja standardivirtausnopeus 31

3.3 Jatkuvuusyhtälö 33

3.3.1 Binäärinen diffuusio 33

3.3.2 Konvektiivinen massavuo ja yhdistetty massavuovektori 34

3.3.3 Maxwellin ja Stefanin yhtälö ja diffuusiokertoimet . . . 36

3.3.4 Fourierin laki lämmön johtumiselle 39

3.4 Fysikaalinen malli 39

3.5 Tasapainopainemalli 40

3.5.1 Adsorptio 40

3.5.2 Adsorptiokinetiikka ja kasvumalli 41

3.5.3 Tasapainopaine 46

4 Mallinnuksesta saadut tulokset ja havaitut ilmiöt 49

4.1 Yleisiä asioita mallista ja tuloksista 49

4.2 Kaasujen sisääntuloputkien säteiden vaikutus kasvuprofiiliin . 52

4.2.1 Galliumkloridiputken koon muuttaminen 52

4.2.2 Ammoniakkiputken koon vaikutus kasvuun 55

4.3 V/III-suhde 57

4.3.1 Sisääntuloputket lähellä suskeptoria pienellä GaCl-virtauksella 57

4.3.2 Sisääntuloputket säätövälin puolessa välissä keskisuurella virtauksella 59

4.3.3 Sisääntuloputket ylhäällä suurella virtauksella 59

4.4 Kuristinputken sijainti 63

4.4.1 Etäisyys suskeptorista 63

4.4.2 Säde 64

4.5 Paineen vaikutus 66

4.6 Reaktorin geometrian aiheuttama pyörre 69

5 Yhteenveto **74**

Lähdeluettelo **76**

Luku 1

Johdanto

Tämä opinnäytetyö on pieni osa tutkimusta, joka tähtää hyötysuhteeltaan parempien valoa säteilevien diodien (valodiodien) eli ledien (engl. light emitting diode) kehittämiseen. Ledit eivät sinänsä ole mikään uusi keksintö. Vihreitä ja punaisia ledejä on ollut teollisessa tuotannossa jo vuosikymmeniä. Ihmisen silmä näkee valon aallonpituudet välillä 380–760 nm. Alle 380 nanometrin sähkömagneettista säteilyä kutsutaan ultraviolettisäteilyksi ja yli 760 nanometrin säteilyä infrapunasäteilyksi. Vihreä 490–560 nanometrin ja punainen 630–760 nanometrin valo ovat aallonpituudeltaan asteikon keski- ja yläpäässä. Asteikon alapäässä olevaa 450–490 nanometrin sinistä valoa säteileviä ledejä sen sijaan on ollut kaupallisessa massatuotannossa vähemmän aikaa.

Ledi on yksinkertaistettuna puolijohdepala, josta säteilee valoa, kun sen läpi johdetaan sähkövirta. Ledin säteilemän valon väri riippuu puolijohteesta, josta ledi valmistetaan. Galliumarsenidi (GaAs) ja indiumfosfidi (InP) ovat tällä hetkellä yleisimmät III-V yhdistepuolijohteet, joista valmistetaan ledejä. Näistä materiaaleista ei saada näkyvän valon spektrin alapäässä olevaa sinistä valoa, joten on täytynyt löytää jokin muu materiaali tätä varten. III-nitridi puolijohteet ovat tähän tarkoitukseen toimivia materiaaleja [1], joista erityisesti galliumnitridi (GaN) vaikuttaa hyvältä vaihtoehdolta tuottamaan sinistä valoa ja ultraviolettisäteilyä.

III-V yhdistepuolijohteita on valmistettu merkittäviä määriä jo 1970-luvulta lähtien [2], joten vihreiden ja punaisten ledien massavalmistus on lähtenyt käyntiin jo kymmeniä vuosia sitten. Ensimmäisen sinisen GaN-ledin valmistivat J. I. Pankove ja kollegat jo vuonna 1971 RCA:n laboratoriossa [3–5], mutta ensimmäinen kaupallinen GaN-ledi näki sinisen valonsa Shuji Nakamuran ja hänen kollegoidensa ansiosta vasta loppuvuodesta 1993 [6]. Tätä ennen on ollut sinisiä piikarbidiledejä, mutta ne olivat ominaisuuksiltaan huomattavasti GaN-ledejä heikompia. Shuji Nakamuran johdolla kehitettiin myös ensimmäinen sininen InGaN-pohjainen laserdiodi (LD) alkuvuodesta 1996 [7] ja vuonna 2006 Nakamura sai panoksestaan sinisten ledien kehittäjänä Suomessa jaettavan miljoonan euron Millennium-teknologiapalkinnon. Sinisen ledin kaupalllinen massatuotanto voidaan täten ajoittaa 90-luvun puoliväliin.

HVPE-menetelmä vaikuttaa tällä hetkellä nopeimmalta galliumnitridin valmistusmenetelmältä. Galliumnitridin tutkimusta tehdään usealla taholla ja sen avulla pyritään kehittämään riittävän korkealaatuinen GaN-puolijohde teolliseen tuotantoon. Tässä opinnäytetyössä mallinnetaan HVPE-reaktoria simuloimalla reaktorissa tapahtuvat kaasujen virtaukset ja lämpötila sekä muut fysikaaliset ilmiöt, jotka vaikuttavat galliumnitridin kasvuun kiekolla. Reaktorin mallinnuksella pyritään maksimoimaan GaN-materiaalin kasvu substraatilla sekä saamaan kasvu mahdollisimman tasaiseksi koko kiekolla. Vaihtoehtoisesti voidaan pyrkiä maksimoimaan reaktorin hyötysyhde. Lisäksi mallin avulla voi arvioida galliumnitridin kasvua muilla reaktorin pinnoilla, joka pienentää hyötysuhdetta ja lisää reaktorin puhdistuksen tarvetta. Reaktorin mallinnus on olennainen osa HVPE-laitteen suunnittelua. Yleisesti mallinnuksen avulla säästytään yleensä useiden koekappaleiden valmistukselta laitteen suunnittelu- ja kehitysvaiheessa, jolloin kehityskustannukset pienenevät ja aikaa säästyy.

Kappaleessa 2 käydään aluksi läpi galliumnitridin valmistuksen historiaa sekä mainitaan joitakin vaihtoehtoisia menetelmiä galliumnitridin valmistukseen. Tämän jälkeen siirrytään galliumnitridin kiderakenteeseen ja siinä esiintyviin kidevirheisiin, joita ei mallinneta tässä opinnäytetyössä. Kappaleen lo-

pussa käydään läpi joitakin reaktorissa tapahtuvia kemiallisia reaktioita ja käsitellään termodynaamisia ilmiöitä. Aivan lopussa on lyhyt kuvaus reaktorirakenteesta.

Kappaleessa 3 selvitetään aluksi lyhyesti ja yleisesti laskentamenetelmää, jolla simulaatiomallin yhtälöt ratkaistaan. Seuraavaksi käydään läpi Navierin ja Stokesin virtausyhtälöt, joilla kaasujen virtaukset mallinnetaan reaktorikammiossa. Kappaleen lopussa esitellään tasapainopainemalli, Hertzin ja Knudsenin yhtälöt, jonka avulla mallinnetaan galliumnitridin kasvua, kun virtausyhtälöt on saatu ratkaistua. Tasapainopainemalli on koko simulaatiomallin oleellisin ja ratkaisevin kohta.

Kappaleessa 4 käydään läpi ja analysoidaan mallin antamia tuloksia. Tuloksissa tulee esille mm. kaasujen pyörteily suskeptorin päällä, mikä hidastaa kasvunopeutta.

Kappale 5 on tämän opinnäytetyön viimeinen kappale, jossa ehdotetaan parannuksia mallireaktorin rakenteeseen havaittujen tulosten pohjalta sekä käydään läpi lyhyesti opinnäytetyössä käsitellyt asiat.

Luku 2

HVPE-prosessi ja -laitteisto

2.1 Galliumnitridin valmistuksen historiaa

Se, miksi sininen valo on niin tärkeä tekijä, johtuu sen sovelluskohteista ja siitä tosiseikasta, että ihmisen silmä sisältää siniselle, punaiselle ja vihreälle valolle herkkiä soluja, joiden ansiosta tuotetaan ihmisen havaitsemat väriaistimukset. Kuvaputkitelevisioissa kaikki värit muodostetaan sinisen, punaisen ja vihreän värin yhdistelmistä. Näin saadaan mm. valkoista valoa. GaN-ledin tuottama UV-säteily voidaan myös muuttaa valkoiseksi valoksi fosforipinnoituksen avulla loisteputkien tapaan. GaN-ledit tulevatkin kilpailemaan lähivuosina valaisinmarkkinoilla tavallisten hehkulamppujen ja energiansäästölamppujen rinnalla mikäli niiden valotehoa pystytään lisäämään.

Ensimmäistä kertaa galliumnitridikerros valmistettiin safiirin päälle vuonna 1969 [8]. Tämän tekivät H. P. Maruska ja J. J. Tietjen RCA:n laboratoriossa hydridikaasufaasikerrosvalmistusmenetelmällä (HVPE = hydride vapor phase epitaxy). HVPE-menetelmässä lähtöaineet tuodaan noin 1000 asteisina kaasuina reaktorikammioon, jossa ne reagoivat safiirin päällä muodostaen GaN-kerroksen. HVPE-menetelmää oli aiemmin käytetty muiden puolijohdemateriaalien valmistamiseen. HVPE toimi koko 70-luvun pääasiallisena galliumnitridin valmistusmenetelmänä. Koska valmistusmenetelmä ei ol-

lut tuolloin vielä täysin kehittynyt, tuotti se huonolaatuista materiaalia ja HVPE-menetelmä jäi muiden valmistusmenetelmien varjoon.

1980-luvulla kehitettiin mm. MOVPE- ja MBE-menetelmiä, joiden avulla pystyttiin valmistamaan hyvälaatuista GaN-materiaalia safiirin päälle. Näiden kahden menetelmän heikkoutena on GaN-kerroksen pieni kasvunopeus. Mitä paksummaksi GaN-kerros kasvaa safiirin päällä, sitä vähemmän siinä on viivavirheitä. Viivavirheet ja halkeamat laukaisevat galliumnitridin ja safiirin välistä jännitettä. Galliumnitridin laatu siis paranee kerrospaksuuden kasvaessa. 1990-luvulla alkoi hilasovitetulle alustakiekolle olla niin suurta tarvetta, että siirryttiin takaisin HVPE-valmistusmenetelmään.

Galliumnitridikerroksen kasvunopeus voi olla jopa 100 mikrometriä tunnissa tai enemmän HVPE:ssä [9–12] ja viivavirheiden määrässä on päästy pienimmillään noin $5{\cdot}10^6$ cm^{-2} tiheyteen [12, 13]. Jos puoli millimetriä paksu GaN-kerros tulee itsekantavaksi niin tällöin GaN-kiekko saadaan valmistettua HVPE-menetelmällä jopa yhden päivän aikana. Monia muitakin tapoja tuottaa GaN-kiekkoja on tutkittu. Koska galliumnitridi on kahden alkuaineen yhdiste, on siitä vaikeaa valmistaa yksikiteistä alustakiekkoa Czochralski-menetelmällä kuten piistä. Czochralski-menetelmässä puhtaaksi jalostettu pii sulatetaan, jonka jälkeen siemenkide upotetaan sulaan ja sitä aletaan hitaasti nostaa samalla pyörittäen, jolloin sula pii kiteytyy siemenkiteen ympärille muodostaen piitangon. Galliumnitridin sulamispiste on 2225 °C ja se tarvitsee noin 6 GPa:n paineen [14]. Näin kovien olosuhteiden saavuttaminen on vaikeaa ja vielä ei ole kehitetty laitetta, joka pystyisi massatuottamaan suuria määriä sulasta galliumista ja typpikaasusta sekoittamalla korkeassa paineessa ja lämpötilassa sulaa galliumnitridiä. Erilaisia korkeapainemenetelmiä on kuitenkin kehitetty, kuten HPS-menetelmä (high pressure solution) [15, 16], jossa galliumnitridi-, safiiri- tai piikarbidikiekon päällä on nestemäistä galliumia painekammiossa, jossa on typpikaasua. Painekammion lämpötila on noin 1800 K ja paine noin 0,93 GPa. Tällä menetelmällä kasvunopeus on 1-2 μm/h ja viivavirheitä on noin $5{\cdot}10^7$ cm^{-2}. Toinen korkeapainemenetelmä, jota tutkitaan, on kuuma-ammoniakkimenetelmä [17, 18], jossa suljettu kap-

seli täytetään superkriittisellä ammoniakilla, jonka joukossa on mineraloijaa lisäämässä liukoisuutta. Kapselin yläpäähän ripustetaan HVPE:llä valmistettu GaN-siemenkide ja pohjalla on GaN-jauhetta. Kun kapselin painetta ja lämpötilaa nostetaan, liukenee GaN-jauhe ammoniakkiin. Liuennut GaN taas kiteytyy kapselin kylmässä päässä olevalle siemenkiteelle. Viivavirheitä syntyy tällä tavoin valmistetulle alustakiteelle noin
10^6–10^7 cm^{-2}. Korkeapainemenetelmien heikkoutena on yleensä ollut syntyvien kiteiden pieni koko ja kasvunopeus. Korkeapainemenetelmien lisäksi on kokeiltu mm. kuumaliuotinmenetelmää ja sublimaatiokerrosrakennetekniikkaa [19, 20], mutta niidenkään avulla ei ole onnistuttu tuottamaan hyvälaatuista ja riittävän suurikokoista GaN-alustakiekkoa.

2.2 Kiderakenne ja valmistuksen aiheuttamat kidevirheet

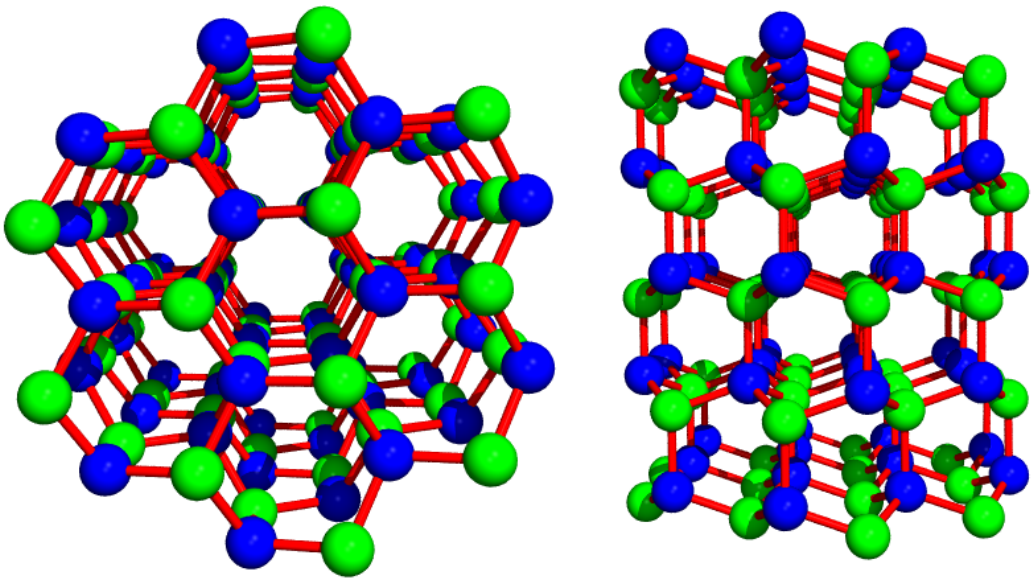
Tällä hetkellä GaN-ledien valotehoa ja käyttöikää rajoittaa selvästi alustamateriaali, jolle ledit valmistetaan. Galliumnitridin alustana käytetään yleensä safiiria (Al_2O_3), jonka hilavakio eroaa 16% galliumnitridin hilavakiosta [1]. Safiiri ja galliumnitridi eivät siis ole hilasovitettuja materiaaleja ja se aiheuttaa jännitystä GaN-kerroksessa. GaN-kerroksen kasvaessa safiirin päälle jännitykset purkautuvat aiheuttaen halkeamia ja viivavirheitä (dislocation). Näitä viivavirheitä voi olla jopa 10^{10} cm^{-2} [21, 22]. Lisäksi safiirilla ja galliumnitridillä on erilaiset lämpölaajenemiskertoimet, mikä aiheuttaa lisää jännitystä GaN-kerroksessa. Yhdessä erilaiset epäpuhtausatomit, kidevirheet, kuopat, halkeamat ja viivavirheet alentavat GaN-ledien valotehoa ja käyttöikää.

Parempi alustamateriaali auttaisi viivavirheiden vähentämisessä. Piikarbidin (SiC) hilavakio eroaa vain 3% galliumnitridin hilavakiosta. Se on kuitenkin erittäin kallis materiaali ja ei siksi sovellu massatuotantoon [22]. Ihanteellinen alustamateriaali olisi tietenkin galliumnitridi itse, jolloin ei tarvitsisi huolehtia hilavakioista ja lämpölaajenemisesta. Lisäksi galliumnitridi johtaa

sähköä, kun taas safiiri on eriste. Safiirille voidaan siis tehdä vain pintakomponentti, kun taas GaN mahdollistaisi alustan käytön osana lediä.

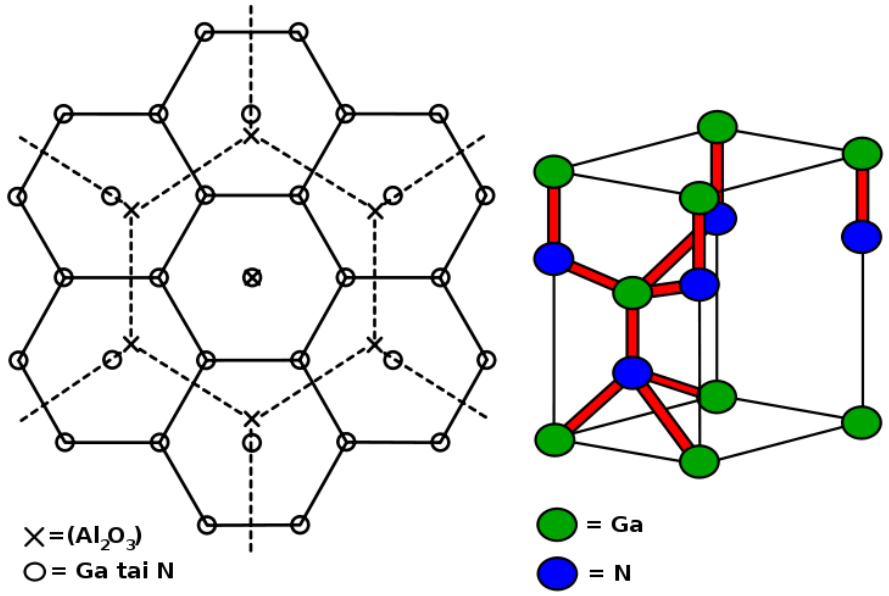
2.2.1 Galliumnitridin eri kiderakenteet safiirin päällä

Galliumnitridi kiteytyy haliitti-, sinkkivälke- ja wurtsiittikiderakenteiksi. Haliittirakenne syntyy, kun galliumnitridiä kasvatetaan kovassa paineessa. Sinkkivälkerakenne muodostuu, kun galliumnitridiä valmistetaan epitaksiaalisesti kuutiollisen kiderakenteen päälle, kuten Si ja GaAs [1]. Piin hilavakio poikkeaa niin paljon galliumnitridin hilavakiosta, että se ei toimi hyvänä alustana galliumnitridille, vaikka onkin halpaa ja helposti saatavaa.



Kuva 2.1. Wurtsiittikiderakenne. Siniset pallot kuvaavat typpiatomeita ja vihreät pallot galliumatomeita.

Safiirin päälle valmistettaessa galliumnitridi muodostaa wurtsiittikiderakenteen. C-tason(0001) suunnasta katsottuna galliumnitridin pinta muodostuu kuusikulmioista, joiden keskellä on atomi. Gallium- ja typpiatomit muodostavat vuorotellen näitä pintoja. Kuvassa 2.1 vasemmalla näkyy kuusikulmainen pintarakenne. Oikealla puolella on sama rakenne sivulta katsottuna, jolloin vuorottelevat typpi- ja galliumkerrokset näkyvät selvästi. Gallium- ja typpiatomien elektronegatiivisuuseroista johtuen galliumpinnalla on erilaiset



Kuva 2.2. Vasemmalla: C-tason (0 0 0 1) GaN c-tason safiirin (0 0 0 1) Al_2O_3 päällä.
Oikealla: Heksagonaalisen galliumnitridihilan yksikkökoppi.

kemialliset ominaisuudet kuin typpipinnalla. Esimerkiksi KOH:n vesiliuoksessa galliumnitridin galliumpinta on inertti, kun taas typpipinta reagoi jo huoneen lämpötilassa [1, 23].

Galliumnitridin alkeiskopissa neljä galliumatomia ja neljä typpiatomia muodostavat kumpikin tetraedrin, jotka ovat hieman kärjistään sisäkkäin toisiinsa nähden. Safiirilla on kolme kidetasoa, r-, a- ja c-taso, joiden päälle galliumnitridiä voidaan kasvattaa epitaksiaalisesti.

R-tason$(1\bar{1}02)$ safiirin päälle kasvaa a-tason$(11\bar{2}0)$ galliumnitridi [22]. R-tason safiirille valmistetun galliumnitridin pinta on karkeaa ja siihen muodostuu [0001] suuntaisia harjannemaisia viisteitä. Karkea pinta tekee komponenttivalmistuksesta hankalampaa. Lisäksi galliumnitridillä on r-tason safiirin päällä huonompi kiderakenne ja sen sähköiset ominaisuudet ovat huonommat, kuin muiden kidesuuntien päälle valmistetulla galliumnitridillä.

Toinen safiirin kidetasoista on a-taso$(11\bar{2}0)$, jonka päälle kasvaa c-tason(0001) galliumnitridi [24]. Tämä rakenne tuottaa 1,7% suhteellisen hilavakioeron

galliumnitridin $[11\overline{2}0]$ suuntaan ja 0,5% suhteellisen hilavakioeron $[1\overline{1}00]$ suuntaan. Pienestä epäsovituksesta huolimatta kiderakenteen laatu ja galliumnitridin sähköiset ominaisuudet ovat huonommat kuin c-tason safiirin päälle valmistetulla galliumnitridillä.

Yleisin galliumnitridin kasvualusta on c-tason(0001) safiiri. Galliumnitridi kasvaa c-tason suuntaisesti, mutta on kiertynyt 30° safiiriin nähden. Tämä kiertymä näkyy kuvassa 2.2 vasemmalla. C-tason safiirin päällä suhteellinen hilavakioero $(\alpha_{epi} - \alpha_{sub})/\alpha_{sub}$ on 16%, ja tämä aiheuttaa kaksisuuntaista puristusjännitystä galliumnitridiin.

2.2.2 Valmistuksen aiheuttamat kidevirheet

Galliumnitridillä on pienempi lämpölaajenemiskerroin kuin safiirilla. HVPE-reaktorissa GaN-epitaksiaalikerros valmistetaan yli tuhannen asteen lämpötilassa. Kun valmistus lopetetaan ja syntynyt kide jäähdytetään huoneenlämpötilaan syntyy lisää puristusjännitystä, koska alustana oleva safiiri kutistuu enemmän. Tämän takia safiiri ja sen päälle valmistettu galliumnitridi taipuu kuperaksi [25]. Jos GaN-kerros irrotetaan safiirialustasta, jännitys laukeaa, ja itsekantava GaN-kide taipuu koveraksi. Jännitys aiheuttaa GaN-kiteessä halkeilua. Yli 500 µm paksu GaN-kerros ei välttämättä halkea jäähdytyksen aikana, koska niin paksu kerros galliumnitridiä on kestävämpää, kuin alustana oleva safiiri.

Galliumnitridin kriittinen kerrospaksuus safiirin päällä on vain muutamia nanometrejä [1]. Kriittistä kerrospaksuutta ohuemmat GaN-kerrokset jäävät jännittyneenä mukailemaan safiirin kiderakennetta. Kriittistä paksuutta paksummat kerrokset laukeavat jännityksestä muodostaen viivavirheitä ja halkeamia. Halkeamat vähentävät kiteessä olevaa jännitystä halkeaman lähellä. Kerrospaksuuden kasvaessa viivavirheiden ja halkeamien määrä vähenee, koska viivavirheet ja halkeamat pysähtyvät ja yhdistyvät kohdatessaan toisensa. Tämän takia GaN-kerroksen kiderakenne paranee kerrospaksuuden kasvaessa. Tutkimuksessa on osoitettu, että yli 150 µm paksu GaN-kerros

safiirin päällä on lähes kokonaan vapautunut jännityksestä viivavirheiden ja halkeamien ansiosta [26]. Kohtuullisena viivavirhemääränä galliumnitridin taloudelliselle valmistamiselle on arvioitu olevan noin 10^4 cm^{-2} [18].

Galliumnitridikerroksen kasvun alkuvaiheet safiirin päälle ovat kriittisen tärkeitä hyvän kiderakenteen saamiseksi. Yksi keino parantaa GaN-kerroksen kasvua on safiirin käsitteleminen typellä ennen GaN-kerroksen valmistusta. Safiirin typpikäsittely HVPE-reaktorissa tehdään korkeassa lämpötilassa laskemalla ammoniakkia (NH_3) kantajakaasun kanssa safiirin pinnalle. Safiirin typpikäsittelystä HVPE-reaktorissa on vähän kokemusta, mutta MOVPE-reaktoreissa typpikäsittely on muodostanut joko amorfisen alumiinihappinitridikerroksen (AlN_xO_{1-x}) safiirin päälle tai pelkän jännityksestä purkautuneen AlN-kerroksen.

Galliumnitridin pinnalle on havaittu syntyvän myös erikokoisia kuoppia (engl. pit). Pienet kuopat syntyvät joko pinnalle saakka ulottuvien viivavirheiden läheisyydessä tai pinnalle laskeutuvat partikkelit synnyttävät niitä. Safiirin pinnalta lähtevät pylväsmäiset kidevirheet GaN-kerroksessa päättyvät suuriin kuoppiin galliumnitridin pinnalla [25]. Kuoppien muodostumista voidaan estää safiirin pinnalle valmistettavien puskurikerrosten avulla. Puskurikerros valmistetaan matalassa lämpötilassa, jolloin se muodostaa amorfisen kerroksen safiirin päälle. Varsinainen galliumnitridin valmistaminen korkeassa lämpötilassa saa puskurikerroksen kiteytymään ennen kasvun alkua. Safiirin päällä on käytetty amorfisia GaN-, AlN- ja ZnO-puskurikerroksia.

2.3 Kemialliset reaktiot ja reaktiokinetiikka

Tässä kappaleessa esitetyt reaktioyhtälöt ovat yleispäteviä kaikissa HVPE-reaktoreissa. Galliumnitridin valmistamiseen HVPE-reaktorissa tarvitaan lähtöaineiksi III-ryhmän metallihalidi (GaCl, $GaCl_3$) ja V-ryhmän hydridi NH_3. Nämä lähtöaineet tuodaan reaktorikammioon inertin kantajakaasun (He, N_2 tai H_2) avulla. Galliumkloridikaasun joukkoon jää valmistuksen yhteydessä pieni määrä vetykloridikaasua (HCl) ja vetykaasua (H_2), jotka tulevat myös reaktorikammioon kantajakaasujen lisäksi. Lähtöaineet reagoivat safiirin pinnalla muodostaen galliumnitridiä reaktioyhtälön

$$GaCl_{(g)} + NH_{3(g)} \Leftrightarrow GaN_{(s)} + HCl_{(g)} + H_{2(g)} \tag{2.1}$$

mukaisesti. Ammoniakki on yleinen teollisuuskemikaali ja se on lähtöaineena teollisesti valmiiksi valmistettu. Galliumkloridin tuottamisessa reaktorikammioon on kaksi vaihtoehtoa. Galliumkloridia on saatavissa valmiiksi syntetisoituna kiinteässä muodossa ($GaCl_3$). Kiinteä galliumtrikloridi on erillisessä lähtöainesäiliössä, josta se sublimaation avulla kuljetetaan reaktorikammioon. Reaktorikammioon vievä putki täytyy lämmittää ~100°C riittävän höyrynpaineen saavuttamiseksi, jotta galliumkloridikaasu ei tiivisty putken pintaan.

Toinen ja yleisempi tapa tuottaa galliumkloridia on vetykloridikaasun ja nestemäisen galliumin reaktio esikammiossa galliumkloridikaasuksi. Valmiiksi syntetisoitu kiinteä galliumkloridi on yleensä epäpuhtaampaa kuin alkuaine-gallium. Lisäksi kiinteän galliumkloridin säilytys ja prosessointi valmiiseen muotoon on hankalampi toteuttaa kuin galliumkloridin valmistaminen esikammiossa. Tästä syystä seuraavaksi käsitellään laajemmin galliumkloridin valmistamista esikammiossa. Tässä opinnäytetyössä ei simuloida erikseen galliumkloridin valmistamista esikammiossa vaan on oletettu, että galliumklo-

ridi valmistetaan esikammiossa ja tuodaan sieltä kaasumaisessa muodossa reaktorin sisääntuloputkeen.

2.3.1 Galliumkloridin valmistaminen esikammiossa

Galliumkloridin valmistaminen esikammiossa vaikuttaa reaktorikammioon tulevien kaasujen HCl, Ga, GaCl, $GaCl_3$, H_2, N_2 määriin ja reaktorin hyötysuhteesen siinä määrin, että esikammion suunnittelu on otettava huomioon tärkeänä osana HVPE-reaktorin suunnittelua. Kempisty kollegoineen on tutkinut ja mallintanut galliumkloridin valmistamista esikammiossa [27] ja pyrkinyt optimoimaan vetykloridin käytön esikammiossa.

Esikammion lämpötila on yleensä noin 800-1000°C ja tässä lämpötilassa gallium on nestemäisenä. Esikammion korkean lämpötilan ansiosta reaktoriin johtavia sisääntuloputkia ei tarvitse lämmittää erikseen, jotta galliumkloridikaasu ei tiivistyisi sisääntuloputkiin.

Esikammioon tuotavan vetykloridin täytyy olla erittäin puhdasta, koska vesi ja happijäämät hapettavat galliumia, mikä heikentää galliumkloridin muodostusta. Vetykloridia (HCl) pidetään vetybromidia (HBr) ja vetyjodidia (HI) parempana halidina, koska metallikloridilla on bromideja ja jodideja korkeampi höyrynpaine. Erityisesti metallikloridilla on huomattavasti korkeampi termodynaaminen pakotevoima muodostaa nitridiyhdisteitä kerroksia kuin bromideilla tai jodideilla [1]. Kaasumainen vetykloridi reagoi nestemäisen galliumin kanssa muodostaen GaCl- ja $GaCl_3$-lähtöaineita reaktioyhtälöiden

$$Ga_{(l)} + HCl_{(g)} \Rightarrow GaCl_{(g)} + H_{(a)} \tag{2.2}$$

ja

$$Ga_{(l)} + 3HCl_{(g)} \Rightarrow GaCl_{3(g)} + 3H_{(a)} \tag{2.3}$$

mukaisesti. Merkintä (a) reaktioyhtälöissä 2.2 ja 2.3 tarkoittaa nestemäiseen galliumiin adsorboituneita atomeita. Vetyatomit diffusoituvat galliumin pinnalle tai nesteen sisälle, jossa ne reagoivat muodostaen vetykaasumolekyylejä, reaktioyhtälön

$$2H_{(a)} \Rightarrow H_{2(g)} \tag{2.4}$$

mukaisesti. Nestemäisen galliumin pinta toimii katalyyttinä alentaen vetyatomin energiaa, jolloin vakaan vetymolekyylin syntyminen on helpompaa. Molekyylimuodossa oleva vety voi irrota galliumin pinnalta kaasuksi ja poistua muiden kaasujen mukana esikammiosta [27].

Esikammiossa galliumia höyrystyy hieman, mutta galliumin höyrynpaine ($4 \cdot 10^{-8}$ bar) jää suhteellisen matalaksi 800°C lämpötilassa. Höyrynpaine nousee kuitenkin jyrkästi lähestyttäessä 1000°C lämpötilaa [27]. Kempistyn mallinnuksen mukaan galliumkaasun ja galliumkloridikaasun konsentraatioiden suhde jää kuitenkin alle 10^{-4} lukemaan alle 1050°C lämpötiloissa. Galliumkaasu voisi reagoida esikammiossa vetykloridin kanssa reaktioyhtälön

$$HCl_{(g)} + Ga_{(g)} \Rightarrow GaCl_{(g)} + H_{(g)} \tag{2.5}$$

mukaisesti, mutta reaktio tuottaisi korkeaenergisen vetyatomin. Reaktio 2.5 on energeettisesti epätodennäköinen. Vastaavasti reaktio

$$2HCl_{(g)} + 2Ga_{(g)} \Rightarrow 2GaCl_{(g)} + H_{2(g)} \tag{2.6}$$

vaatisi neljän molekyylin (tai atomin) törmäyksen. Galliumin ja vetykloridin konsentraatiot ovat niin pienet, että reaktio 2.6 on erittäin epätodennäköinen. Galliumin ja vedyn sidokset (Ga–H) ovat taas niin heikkoja, että 1000°C lämpötilassa ne ovat epävakaita [27]. Lisäksi galliumin ja typen reaktioita ei tapahdu kaasussa.

Tämän tarkemmin esikammion kemiallisia reaktioita ei tässä opinnäytetyössä käsitellä vaan lähdetään siitä oletuksesta, että vetykloridi reagoi yhtälöiden 2.2, 2.3 ja 2.4 mukaisesti muodostaen galliumkloridi- ja vetykaasua.

Kempistyn mallinnuksessa tulee hyvin esille, että vetykloridin reaktiohyötysuhde galliumkloridiksi on suoraan verrannollinen vetykloridin virtausnopeuteen ja elinaikaan esikammiossa. Lähes kaikki vetykloridi reagoi esikammiossa, kun virtausnopeus on riittävän pieni ja vetykloridi ei ehdi virtaamaan suoraan esikammion ulostuloon. Vastaavasti vetykloridin tarttumiskerroin nestemäisen galliumin pinnalle määrää onko reaktiohyötysuhde virtauksen rajoittamaa vai pintaprosessin rajoittamaa. Korkean tarttumiskertoimen tapauksessa massavirtaus rajoittaa hyötysuhdetta ja matalan tarttumiskertoimen kohdalla reaktiohyötysuhde on kineettisesti rajoittunutta.

2.3.2 Termodynamiikka ja reaktiokinetiikka

Varsinaiseen reaktorikammioon syötetään ammoniakkia kantajakaasun (N_2) kanssa erillisestä sisääntuloputkesta kuin esikammiosta tuleva galliumkloridi. Näin pyritään välttämään reaktorissa ennenaikaiset kaasufaasireaktiot. Ammoniakin ja galliumkloridin kaasufaasireaktioista on melko vähän tietoa, ja niitä ei ole otettu mukaan tässä opinnäytetyössä. Lisäksi kaasufaasireaktioiden mallintaminen ei ole mahdollista tässä työssä käytetyssä simulaatiomallissa. Toinen galliumnitridin kasvua heikentävä tekijä on lähtöaineiden

reaktio galliumnitridiksi reaktorin sisääntuloputkissa [25]. Sisääntuloputkista irtoilevat galliumnitridipartikkelit aiheuttavat kasvupinnalle joutuessaan kuoppia ja häiritsevät paikallisesti kasvuprosessia. Partikkelien aiheuttamia kuoppia voi vähentää nostamalla reaktoriin tulevien kaasujen virtausnopeutta. Samalla myös kaasufaasireaktioille jää vähemmän aikaa.

Ammoniakkia käytetään V-ryhmän lähtöaineena typpikloridin (NCl_3) sijaan, koska typpikloridi on epävakaa ja herkästi räjähtävä aine. Ammoniakin pitäisi termodynamiikan perusteella hajota N_2 ja H_2 molekyyleiksi jo noin 200–300°C lämpötilassa. Näin ei kuitenkaan tapahdu, koska ammoniakin hajoaminen on hidas prosessi [1, 28, 29]. Hidas hajoaminen johtuu typpivetysidoksen (N-H) korkeasta reaktiokynnyksestä. Typpivetysidoksen hajoaminen edellyttää kantajakaasun ja ammoniakkimolekyylin törmäystä. Ammoniakista ehtii hajota reaktorissa olon aikana vain joitakin prosentteja [1, 28, 29], mikä ei vaikuta merkittävästi galliumnitridin kasvuprosessiin.

Galliumnitridin muodostuminen on reaktioyhtälön 2.1 mukaisesti kaksisuuntainen reaktio. Vetykloridi voi syövyttää myös itsestään GaN-pintaa reaktioyhtälön

$$GaN_{(s)} + HCl_{(g)} \Leftrightarrow GaCl_{(g)} + \frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}N_{2(g)} \tag{2.7}$$

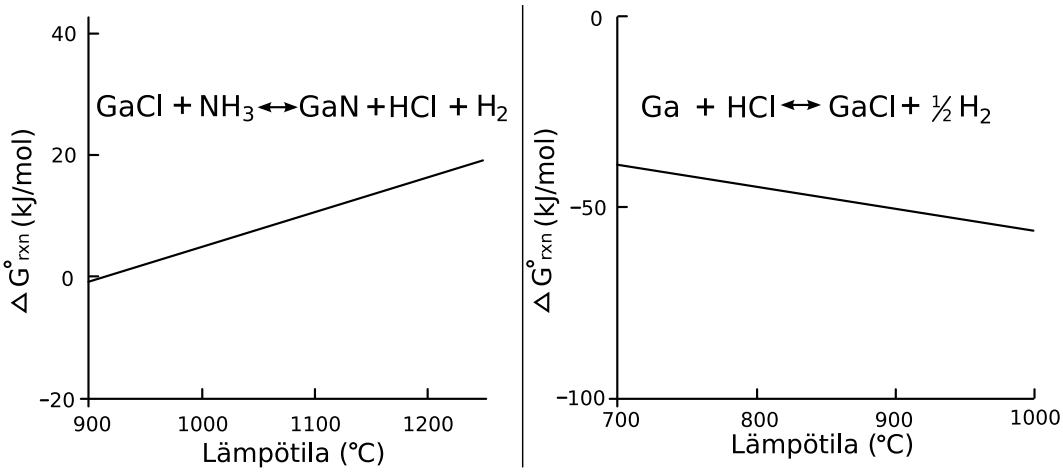
mukaisesti. Gibbsin ja Helmholzin yhtälön

$$\Delta G_{T,pakotevoima} = \Delta G_T^0 + RTln\left(\frac{(P_{HCl})^n(P_{H_2})^m}{P_{GaCl} \cdot P_{NH_3}}\right) \tag{2.8}$$

mukaisesti termodynaaminen pakotevoima määrää sen kumpaan suuntaan reaktiot tapahtuvat kaksisuuntaisissa reaktioissa. Yhtälössä 2.8 T on kaasun lämpötila, ΔG_T^0 on kasvavan kerroksen Gibbsin vapaaenergia, R on yleinen kaasuvakio, n (=1) on vetykoridin (HCl) stoikiometrinen kerroin, m (=1) on

vetykaasun (H_2) stoikiometrinen kerroin ja P_{HCl}, P_{H_2}, P_{GaCl} ja P_{NH_3} ovat kaasujen paineita.

Galliumnitridin muodostumiselle reaktioyhtälöstä 2.1 on yhtälön 2.8 mukainen termodynaaminen pakotevoima. Kun termodynaaminen pakotevoima $\Delta G_{T,pakotevoima}$ on negatiivinen, kulkee reaktio vasemmalta oikealle ja galliumnitridiä syntyy reaktioyhtälön vasemmalla puolella olevista lähtöaineista. Pakotevoima koostuu kahdesta tekijästä. Ensimmäinen tekijä on lämpötilaan verrannollinen Gibbsin vapaaenergia ja toinen tekijä muuttuu reaktioyhtälön stoikiometrian ja kaasujen paineiden mukaan. Kuvassa 2.3 on esitet-



Kuva 2.3. Gibbsin vapaaenergia galliumnitridin ja galliumkloridin muodostumiselle [1].

ty Gibbsin vapaaenergiat galliumnitridin ja galliumkloridin muodostumiselle reaktioyhtälöissä 2.1 ja 2.2. Yli 900°C lämpötiloissa Gibbsin vapaaenergia galliumnitridin muodostumiselle on positiivinen, minkä perusteella galliumnitridiä ei pitäisi muodostua. Kun kasvupinta on ylikyllästetty lähtöaineista, tulee pakotevoimayhtälön viimeisestä termistä suuri negatiivinen luku. Tällöin galliumnitridin muodostumisen termodynaaminen pakotevoima on kokonaisuudessaan negatiivinen ja reaktio on termodynaamisesti mahdollinen. Galliumkloridin muodostumiselle Gibbsin vapaaenergia on sitä vastoin negatiivinen lämpötilavälillä 700–1000°C. Yli 700°C lämpötilassa galliumkloridin muodostumisen reaktiohyötysuhde onkin lämpötilasta riippumaton [1, 30].

Aiemmin mainittiin, että esikammiossa syntyy reaktioyhtälön 2.3 mukaisesti galliumtrikloridia. Käytännössä kuitenkin kaikki galliumtrikloridi reagoi vetykaasun kanssa hajoten galliumkloridiksi yhtälön

$$GaCl_{3(g)} + H_{2(g)} \Rightarrow GaCl_{(g)} + 2HCl_{(g)} \tag{2.9}$$

mukaisesti. Tätä reaktiota ovat Koukitu ja Lee tutkimusryhmineen mallintaneet saaden samanlaisia tuloksia [31–34]. Myöhemmin esitettävässä tasapainopainemallissa on reaktioyhtälöistä 3.41 ja 3.42 jätetty galliumtrikloridi pois mallin yksinkertaistamiseksi. Galliumtrikloridin hajoaminen suoraan galliumkloridiksi ei ole termodynaamisesti mahdollista [34], mutta reaktorissa ja esikammiossa olevan vetykaasun ansiosta reaktio 2.9 on mahdollinen.

Reaktorikammiossa voi lisäksi syntyä ammoniakin ja galliumtrikloridin kaasuyhdiste $GaCl_3$:NH_3, mutta tätä tuotetta on havaittu vain erittäin pieniä määriä [35]. Ammoniakki ja vetykloridi sen sijaan reagoivat keskenään muodostaen merkittäviä määriä ammoniumkloridia [1, 36, 37] reaktioyhtälön

$$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \Rightarrow NH_4Cl_{(g)} \tag{2.10}$$

mukaisesti. Ammoniumkloridi on reaktorikammiossa yli 300°C lämpötilassa kaasuna eikä ota osaa galliumnitridin kasvuprosessiin. Tästä syystä ammoniumkloridin muodostumista ei ole otettu huomioon tässä opinnäytetyössä. Jäähtyessään alle 300°C ammoniumkloridi voi muodostaa suuria määriä kiinteää jauhetta reaktorin ulostuloputkissa. Ammoniumkloridijauheen tiivistymistä voi estää alentamalla reaktorin kaasunpainetta.

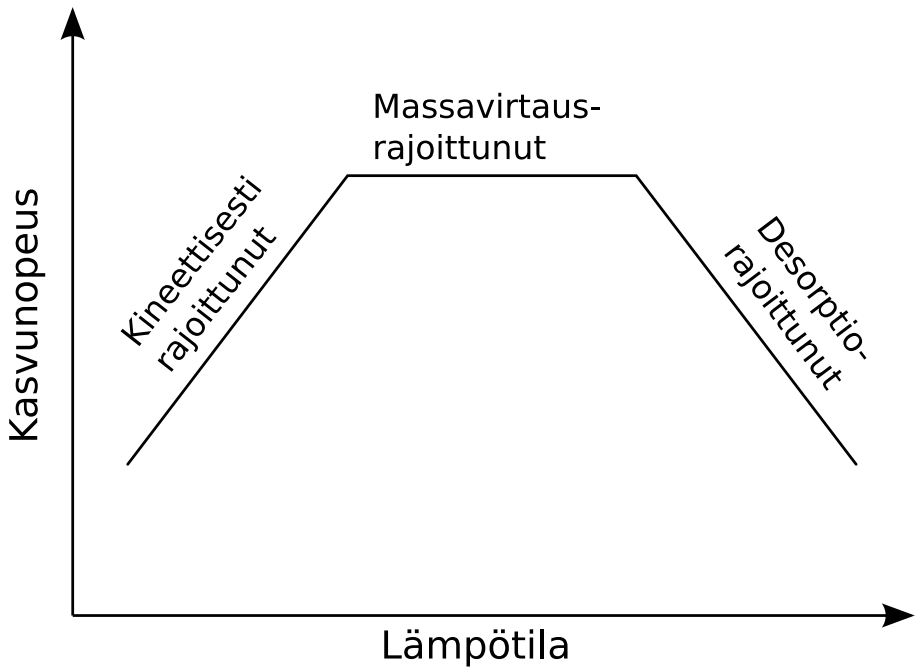
Kemiallisten reaktioiden lisäksi galliumnitridin kasvunopeuteen vaikuttaa reaktorin lämpötila. Galliumnitridin kasvunopeus jakautuu lämpötilan mu-

kaan kolmeen alueeseen, jotka nähdään kuvasta 2.4 [1, 38]. Kasvunopeutta rajoittavat eri tekijät kussakin lämpötila-alueessa.

Ensimmäisessä alueessa alle 900°C kasvunopeus suurenee lämpötilan noustessa. Tässä vaiheessa kasvua rajoittavat lähtöaineiden pintareaktiot kiteen pinnalla. Tätä vaihetta kutsutaan kineettisesti rajoittuneeksi kasvuksi.

Toisessa lämpötila-alueessa noin 900 ja 1100°C välillä pintareaktiot ovat niin nopeita, että ne eivät enää rajoita kasvunopeutta. Tässä vaiheessa kasvua rajoittaa lähtöaineiden massavirta reaktiopinnalle. HVPE-reaktorin lämpötila pyritään pitämään tällä alueella, koska kaasujen massavirta ei riipu merkittävästi lämpötilasta ja kasvunopeus on siten vakaampaa kuin kahdella muulla alueella. Kasvunopeus on lisäksi kaikkein suurin massavirtausrajoittuneella alueella noin 1050°C lämpötilassa. Toimittaessa massavirtausrajoittuneella alueella reaktorin kasvunopeuteen vaikuttavat eniten lähtöaineiden V/III-suhde ja reaktorin geometria, joka vaikuttaa kaasujen virtaukseen. Tässä opinnäytetyön simulaatiomallissa on suskeptorin lämpötila asetettu tästä syystä vakioksi kasvunopeuden mallinnuksen helpottamiseksi.

Korkeimmassa lämpötila-alueessa kasvunopeus alkaa pienentyä, koska kaasufaasireaktioiden lisääntyminen ja lähtöaineiden desorptio kasvupinnalta vähentää kasvunopeutta. Tätä kasvualuetta kutsutaan desorptiorajoittuneeksi kasvuksi.

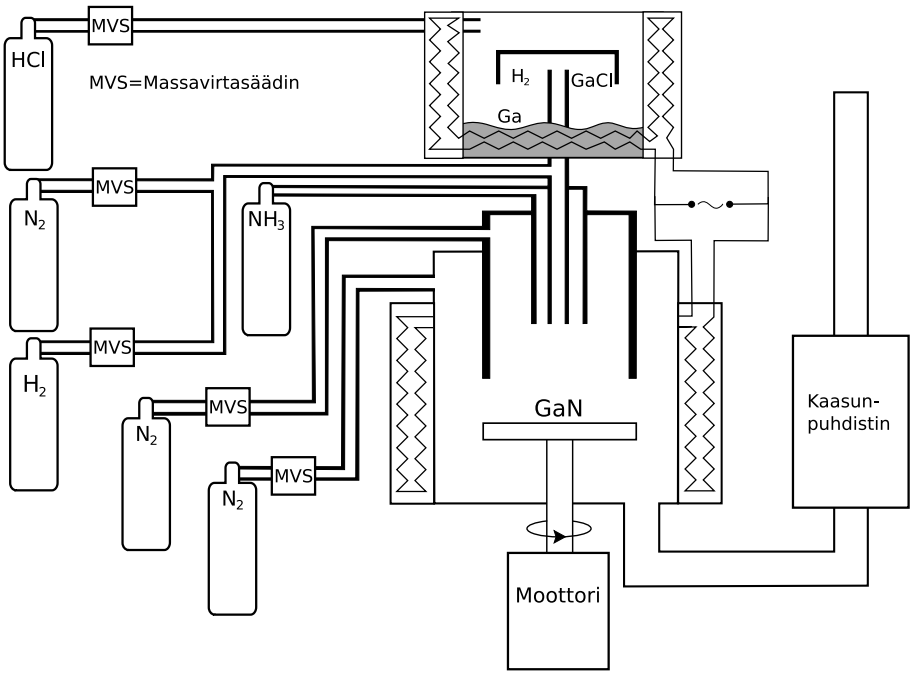


Kuva 2.4. Kasvunopeuden kolme lämpötila-aluetta.

2.4 Reaktorisysteemi

Kuvassa 2.5 on esitetty yleinen pystyreaktorin kaavakuva, jonka perusteella tähän opinnäytetyöhön on tehty reaktorigeometria. Reaktorin suunnittelu on tärkein osa onnistuneen epitaksiaprosessin löytämisessä yhdessä fysikaalisten ilmiöiden kanssa. Kaasufaasireaktoreita on olemassa vaaka- ja pystymalleja. Olennainen ero näiden kahden reaktorimallin välillä on maan vetovoiman vaikutuksen suunta virtaaviin kaasuihin. Pystyreaktoreissa voidaan tämän lisäksi määrittää kaasun virtaussuunta alhaalta ylös vetovoiman vastaisesti tai ylhäältä alas vetovoiman suuntaisesti, kuten tässä mallissa on tehty. Vaakareaktoreissa voimakkaat kaasufaasireaktiot ovat olleet ongelmana. Toisaalta vaakareaktoreiden kohdalla on raportoitu tasaisemmista kaasunvirtauksista [1].

Kaasufaasireaktoreiden täytyy kestää jopa 1300°C lämpötiloja ja siksi reaktorikammioiden materiaalina käytetään yleensä kvartsia. Jos galliumnitridiä halutaan seostaa jollain toisella metallilla tai reaktoria halutaan käyttää esimerkiksi alumiininitridin kasvatukseen, voidaan toisena reaktorimateriaalina



Kuva 2.5. Havainnekuva HVPE-laitteistosta.

käyttää aluminaa Al_2O_3. Alumiininitridiä kasvatettaessa reaktorikammion seinät voidaan suojata aluminasta tehdyllä suojalla, joka estää alumiinitrikloridin ($AlCl_3$) reagoimisen reaktorin kvartsiseinän kanssa [39]. Esikammion metalliupokas voidaan valmistaa galliumin tapauksessa kvartsista, mutta alumiinin kohdalla voidaan joutua käyttämään aluminasta valmistettua upokasta.

Reaktorikammiossa saatetaan käyttää useampaa kuin yhtä lämpötila-aluetta, ja sen takia reaktorin lämpöjakauma pitää ottaa huomioon reaktoria suunniteltaessa. Esikammion lämpötila on tämän lisäksi yleensä 200-300°C matalampi kuin varsinainen reaktorikammio, joten lämpötilan säätely tulee tältäkin osin esille.

Reaktorikammion geometria määrää kaasujen virtauksen reaktorissa ja vaikuttaa sitä kautta kasvun nopeuteen ja epitaksiaalikerroksen laatuun. Reaktorikammion kokoa skaalattaessa täytyy geometrisen samanlaisuuden lisäksi ottaa huomioon virtausten dynaaminen samanlaisuus. Reaktorikammion oikeanlaisella suunnittelulla voidaan estää kaasufaasireaktioiden synty. Esikammion muodolla on suuri vaikutus lähtöaineiden muodostumisen hyöty-

suhteeseen. Esikammio pitää suunnitella niin, että kaasulla on mahdollisimman pitkä aika reagoida nestemäisen metallin kanssa, kun lähtöaineita muodostetaan.

Pystyreaktoreissa on yleensä mahdollista pyörittää suskeptoria kasvatuksen aikana. Pyörityksen avulla voidaan tasoittaa lähtöaineiden epätasaisesta jakautumisesta johtuvaa pinnan epätasaista kasvua.

Kuvaan 2.5 ei ole piirretty suskeptorin alle erillistä putkea, jonka sisään suskeptori voidaan vetää ennen varsinaista kasvatusta. Reaktorikammioon voidaan johtaa ammoniakkia ennen varsinaista kasvatusta, kun suskeptori ja safiirialustakide on vedetty putken sisään. Tällä menetelmällä saadaan safiirin pintaan kasvatettua typestä sovituskerros, joka parantaa galliumnitridin laatua.

Lopuksi HVPE-reaktoriin kuuluu kaasujen puhdistusjärjestelmä reaktorin ulostuloon. Reaktorisysteemiin pitää lisäksi rakentaa automatiikka, joka säätää kaasujen virtaukset halutuksi esikammioon ja varsinaiseen reaktoriin.

Reaktorisysteemin pitää olla ilmatiivis jottei lähtöaineiden joukkoon joudu vieraita aineita. Reaktorin paineensäätely vaatii myös ilmatiiviin rakenteen. Galliumin ja muiden metallisten lähtöaineiden takia pitää esikammioissa olevia upokkaita pystyä täyttämään.

Luku 3

HVPE-reaktorin simulointi

Tietokoneiden laskentatehon kasvaessa on alettu kaasufaasireaktoreiden (CVD, MOVPE, HVPE) suunnittelussa käyttää fysiikkaan perustuvia matemaattisia yhtälöitä [40], joita on tietokoneiden avulla ratkottu. Jo 1980-luvun lopulla on julkaistu tieteellisiä artikkeleita, joissa on käytetty tietokonetta apuna reaktorin mallintamisessa [41].

Virtausmallin yhtälöitä ei pystytä ratkomaan tällä hetkellä analyyttisesti, koska ne ovat epälineaarisia ja keskenään kytkettyjä. Tämän takia joudutaan käyttämään numeerisia ratkaisumenetelmiä ja tietokoneita. Tietokoneella tehtävään numeeriseen laskentaan löytyy paljon kirjallisuutta [42]. Oman koodin kehittäminen numeeriseen mallinnukseen on valtava urakka. Markkinoilta on saatavissa valmiita kaupallisia sovelluksia, joissa on kehittyneet laskenta-algoritmit ja käyttöliittymät. Tällaisia ovat mm. PROCOM, CFD-ACE+, FLUENT ja COMSOL Multiphysics. Tässä diplomityössä on käytetty COMSOL Multiphysicsin versiota 3.4. COMSOL Multiphysics on aiemmin tunnetu nimellä Femlab ja se on ollut osana MATLAB-ohjelmistoa.

Kaupallisten mallinnusohjelmien käyttö on melko helppoa, mutta niissä olevien valmiiden fysiikkamallien kehittäminen voi olla hankalaa tai mahdotonta tekijänoikeudellisista syistä. Mallinnusohjelmistot tarvitsevat aina ratkaistaviin yhtälöihin fysiikkaan perustuvia materiaaliparametrejä vastatakseen to-

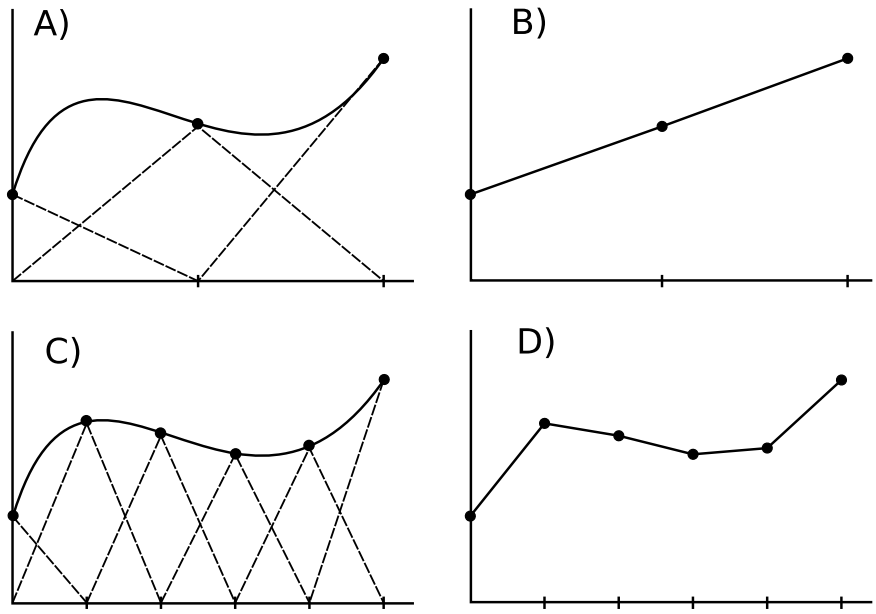
dellisia ilmiöitä. Näiden saaminen tieteellisistä julkaisuista tai julkisista tietokannoista ei aina onnistu, koska parametrejä ei ole välttämättä mitattu. Materiaaliparametrit eivät ota huomioon muita parametrejä, kuten lämpötila ja paine, tai ovat vain väärältä mittausalueelta. Monissa kaupallisissa ohjelmistoissa on valmiiksi omia materiaalikirjastoja, mutta ne eivät ole aina täysin kattavia. Kemiallisten reaktioiden määrä ja suunta voi olla hyvinkin monimutkainen kokonaisuus, kun reagoivia aineita on useita. Reaktiokinetiikan huomioon ottava ohjelmisto voi olla osana kaupallista sovellusta tai erillisenä ohjelmistona kuten CHEMKIN.

3.1 Elementtimenetelmä

Elementtimenetelmä (engl. finite-element method, FEM) on tehokas tapa ratkaista monimutkaisia osittaisdifferentiaaliyhtälöryhmiä numeerisesti. Elementtimenetelmässä ratkaistava alue eli määrittelyjoukko jaetaan elementtiverkkoon (engl. mesh). Kuvan 3.1 2-ulotteinen elementtiverkko koostuu kolmionmuotoisista elementeistä. Jokaisen elementin alueella pyritään ratkaisemaan yhtälöissä esiintyviä muuttujia reunaehtojen ja yhtälöiden asettamissa rajoissa. Merkitään tällaista arvioitavaa muuttujaa u:lla, joka voi kuvata esimerkiksi kaasun nopeutta elementin alueella. Lähdetään 1-ulotteisesta esimerkistä, jossa yhden elementin alueena on $0 \leq x \leq 2$ x-akselilla. Muuttujalle u täytyy saada jokin arvo jokaisessa määritysalueen pisteessä x. Tätä varten muuttujaa

$$u = \sum_i U_i \phi_i \tag{3.1}$$

arvioidaan kantafunktioden ϕ_i ja vapausasteiden U_i avulla. Jokaisella elementillä on oma paikalliskoordinaatisto, joka jaetaan vielä laskentapisteisiin. Jaetaan esimerkin alue kolmeen pisteeseen, $x_1 = 0$, $x_2 = 1$ ja $x_3 = 2$. Vapausasteet ovat arvioita muuttujasta elementin laskentapisteissä (engl. node point), $U_1 = u(x_1)$, $U_2 = u(x_2)$ ja $U_3 = u(x_3)$. Mitä enemmän laskentapisteitä on elementissä, sitä tarkemmaksi muuttujasta tehty arvio tulee elementin



Kuva 3.1. A) Muuttujaa arvioidaan kolmella lineaarisella kantafunktiolla. B) Arvio muuttujasta eli kantafunktioiden summa. C) Muuttujaa arvioidaan kuudella lineaarisella kantafunktiolla. D) Kuuden kantafunktion summa.

sisällä, ks. kuva 3.1. Kantafunktioita ϕ_i on olemassa monenlaisia sovelluksesta riippuen. Lagrangen elementeissä muuttujaa kuvataan polynomeilla, jolloin myös kantafunktiot ovat polynomeja. Kantafunktiot saavat omassa laskentapisteessä arvon 1 ja muissa laskentapisteissä arvon nolla.

Ensimmäisen asteen kantafunktioiden tapauksessa voidan valita esimerkiksi

$$\phi_1(x) = \begin{cases} 1-x & \text{, kun } 0 \leq x \leq 1 \\ 0 & \text{, kun } 1 \leq x \leq 2 \end{cases},$$

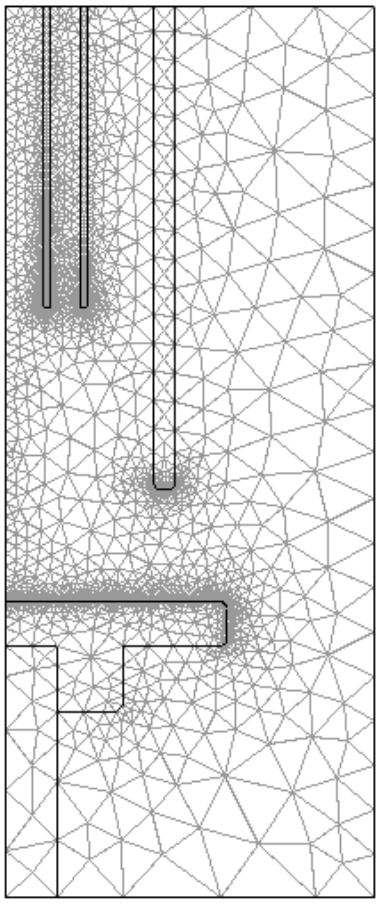
$$\phi_2(x) = \begin{cases} x & \text{, kun } 0 \leq x \leq 1 \\ 2-x & \text{, kun } 1 \leq x \leq 2 \end{cases} \text{ ja}$$

$$\phi_3(x) = \begin{cases} 0 & \text{, kun } 0 \leq x \leq 1 \\ x-1 & \text{, kun } 1 \leq x \leq 2 \end{cases}.$$

Tällöin muuttujalle u saadaan lauseke

$$u(x) = U_1(x_1)\phi_1(x) + U_2(x_2)\phi_2(x) + U_3(x_3)\phi_3(x).$$

Elementin sisäistä tarkkuutta voi parantaa myös kantafunktioiden avulla. Edellä esitettyjä lineaarisia kantafunktioita ei yleensä käytetä niiden epätarkkuuden takia. Lineaariset kantafunktiot tarvitsevat paljon laskentapisteitä ollakseen tarkkoja. Tällöin myös tietokoneen muistia kuluu enemmän ja prosessori joutuu laskemaan enemmän.



Kuva 3.2. Laskennassa käytetty elementtiverkko.

Koko ongelman ratkaisun tarkkuutta säädellään elementtien sisäisen tarkkuuden lisäksi elementtien määrällä. Kuvassa 3.2 on tässä työssä käytetty elementtiverkko. Muuttujien suuri muutosnopeus pienellä alueella aiheuttaa epätarkkuutta, jos elementtejä ei ole tarpeeksi. Kuvassa 3.1 muuttuja vaihtelee määrittelyalueen vasemmassa laidassa niin paljon että ratkaisu ei pysy

mukana. Oikean laidan pienempi muutosnopeus antaa tarkemman arvion. Elementtiverkkoa tehdessä täytyy tasapainotella käytettävissä olevan muistin määrän, laskentanopeuden ja ratkaisun tarkuuden välillä. Reaktorin elementtiverkko on tiheä sisääntuloputkien päässä ja suskeptorin päällä. Putkien päissä kaasut sekoittuvat nopeasti ja muutosnopeus on suuri. Suskeptorin päällä verkko on tiheä, koska ratkaisun täytyy olla tarkka tällä alueella.

Tarkempi laskenta-algoritmien kuvaaminen ei ole tämän työn puitteissa tarpeellista. Lisää elementtimenetelmistä voi lukea kirjoista ja laskentaohjelmien käsikirjoista. Tässä työssä on käytetty hankittua Pentiumin tuplaydinprosessoria ja 4 gigatavua muistia. Elementtien määrä on välillä 5000-7000 ja vapausasteita on noin 70000-80000. Laskentakapasiteetin rajallisuuden takia käytetään sylinterisymmetristä 2D-mallia. Laskentaohjelman versiolla 3.3 mallin ratkaisuun meni noin yksi tunti. Versioon 3.4 oli kehitetty uusi laskenta-algoritmi, joka vähensi laskenta-ajan noin 10 minuuttiin. Juuri laskenta-algoritmien nopea kehittyminen on vienyt tietokoneella tehtävää mallinnusta viime vuosina eniten eteenpäin. Myös tietokoneiden nopeutuminen ja muistin määrän lisääntyminen nopeuttavat ja tarkentavat mallinnusta.

Kappaleissa 3.2–3.4 johdetaan yleiset virtausyhtälöt, jotka ovat perustana tässä työssä käytettävälle simulaatiomallille. COMSOL Multiphysics -laskentaohjelmassa on valmiit yhtälöt konvektiiviselle virtaukselle, kaasujen monikomponenttidiffuusiolle, lämmön virtaukselle ja muille kaasujen virtauksiin liittyville ilmiöille. Ohjelman käyttäjän tehtävänä on valita malliin oikeat yhtälöt, lisätä niihin mallin tarvitsemat materiaaliparametrit, piirtää mallinnettava kohde ja asettaa mallin yhtälöille mahdollisimman tarkat reunaehdot. Kaupallista ohjelmistoa käytettäessä ei virtausyhtälöiden fysikaalisia malleja pysty aina muuttamaan haluamallaan tavalla. Aina kaupallinen ohjelmisto ei pysty mallintamaan kaikkia tarvittavia ilmiöitä. Tällöin voidaan joutua tekemään koko laskentaohjelma itse.

3.2 Liikeyhtälö

3.2.1 Viskositeetti ja molekyylinen liikemäärävuotensori

Liikemäärä voi välittyä fluidissa (= vapaasti liikkuvista molekyyleistä koostuva väliaine, joka on lämpötilasta ja paineesta riippuen joko nestettä tai kaasua) joko molekyylien satunnaisen liikkeen kautta tai suoraan virtauksen kautta. Viskositeetti ja paine liittyvät molekyylien satunnaiseen liikkeeseen. Kuvassa 3.3 nesteen aiheuttama viskositeetti saa aikaan laminaarisen virtausjakauman kahden levyn välissä, kun alempaan levyyn kohdistetaan voima F.

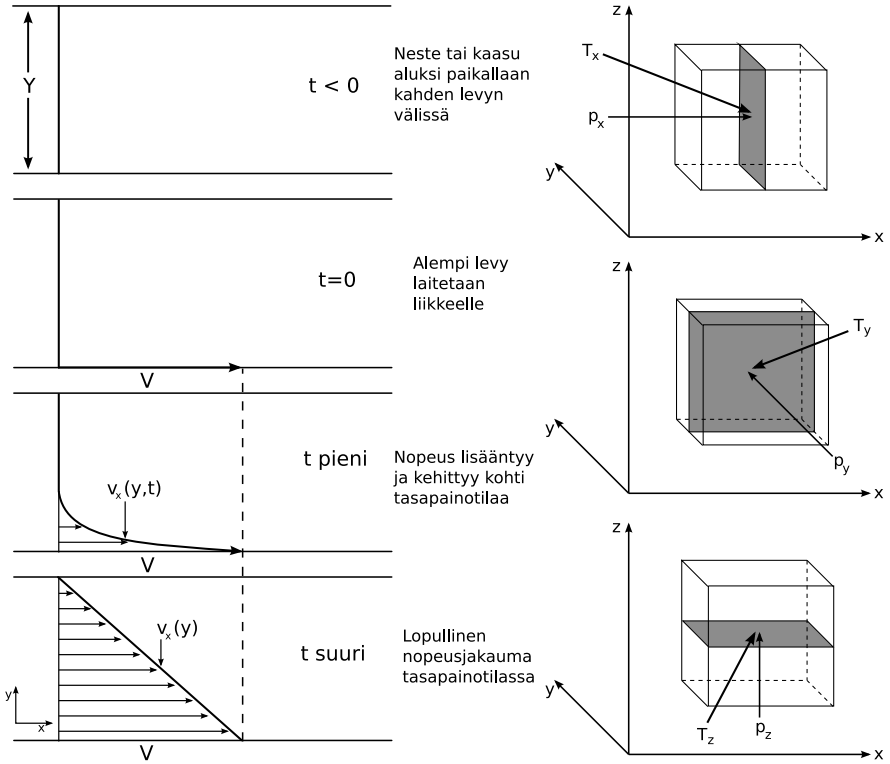
$$\frac{F}{A} = \mu \frac{V}{Y} \tag{3.2}$$

Tarvittavan voiman suuruuteen vaikuttaa alemman levyn vauhti V, levyjen pinta-ala A ja etäisyys Y yhtälön 3.2 mukaisesti. Suhteellisuuskerroin μ riippuu väliaineesta ja sitä kutsutaan viskositeetiksi. Viskoosinen jännitys F/A korvataan symbolilla $\boldsymbol{\tau}_{xy}$, jossa x tarkoittaa voiman suuntaa ja y tason suuntavektoria, johon voima vaikuttaa. Lisäksi V/Y korvataan merkinnällä $-dv_x/dy$, jolloin saadaan yhtälö

$$\boldsymbol{\tau}_{xy} = -\mu \frac{dv_x}{dy}, \tag{3.3}$$

jota kutsutaan Newtonin viskositeettilaiksi [40]. Kyseessä on empiirinen kaava, jonka on todettu olevan voimassa nesteille ja kaasuille, joiden molekyylimassa on alle 5000 u (1 u = 1 g/mol). Tällaista fluidia kutsutaan virtausmekaniikassa Newtonilaiseksi fluidiksi. Polymeeriset nesteet, lietteet, tahnat,

liejut ja muut monimutkaiset fluidit eivät kuulu tähän joukkoon ja niitä kutsutaan ei-Newtonilaisiksi fluideiksi.



Kuva 3.3. Vasemmalla: viskositeetin vaikutus fluidin virtauksessa. Oikealla: paine p ja viskoosinen voima T vaikuttavat koordinaattiakselien suuntaisiin tasoihin eri suunnilta.

Molekyylinen liikemäärävuotensori $\boldsymbol{\pi_{ij}}$ on paineen p ja viskoosisen jännityksen $\boldsymbol{\tau}$ summa yhtälön 3.4 mukaisesti. Kuvassa 3.3 fluidista erotetaan pieni tilavuusalkio ja se halkaistaan kahtia, jolloin syntyy taso. Paine vaikuttaa aina kohtisuoraan tätä tasoa vastaan, kun taas viskoosisella jännityksellä voi olla myös tason suuntainen komponentti

$$\boldsymbol{\pi}_{ij} = p\boldsymbol{\delta}_{ij} + \boldsymbol{\tau}_{ij}, \tag{3.4}$$

missä $\boldsymbol{\delta}_{ij}$ on Kroneckerin delta. Yhtälössä j osoittaa voiman suunnan ja i tason suuntavektorin, johon voima vaikuttaa.

Viskoosinen jännitys voi olla kaikkien nopeusgradienttien lineaarikombinaatio, jolloin se voidaan esittää muodossa: $\boldsymbol{\tau}_{ij} = -\sum_k \sum_l \boldsymbol{\mu}_{ijkl} \frac{\partial v_k}{\partial x_l}$, missä i, j, k ja l saavat arvoja 1, 2 ja 3. Tällöin x_1, x_2 ja x_3 vastaavat akseleita x, y ja z ja v_1, v_2 ja v_3 vastaavat nopeuksia v_x, v_y ja v_z.

Viskoosiset voimat eivät vaikuta, kun fluidi on puhtaassa pyörimisliikkeessä. Tällöin ainoat mahdolliset jäljelle jäävät nopeusgradienttien lineaarikombinaatiot ovat muotoa, $\left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j}\right)$ ja $\left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}\right)$. Tästä saadaan viskoosiselle jännitykselle yhtälö

$$\boldsymbol{\tau}_{ij} = A\left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j}\right) + B\left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}\right)\boldsymbol{\delta}_{ij}, \tag{3.5}$$

missä A on -μ ja B on $(\frac{2}{3}\mu - \kappa)$. Vektori–tensori -merkintätavalla viskoosiselle jännitykselle saadaan yhtälö

$$\boldsymbol{\tau} = -\mu(\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^{\dagger}) + (\frac{2}{3}\mu - \kappa)(\nabla \cdot \mathbf{v})\boldsymbol{\delta}, \tag{3.6}$$

missä κ on laajentumisviskositeetti (engl. dilatational viscosity), joka on nolla yksiatomisille kaasuille matalassa tiheydessä. Kokoonpuristumattomille nesteille pätee $\nabla \cdot \mathbf{v}$=0, jolloin laajentumisviskositeetistä ei tarvitse välittää. Laajentumisviskositeettia tarvitaan, kun esimerkiksi halutaan laskea äänen vaimenemista moniatomisissa kaasuissa tai kun fluidi sisältää kaasukuplia [40]. Tässä työssä tehdyissä simulaatiossa κ=0.

Liikemäärävuotensorin selvittämiseksi tarvitaan siis ainoastaan fluidin viskositeetti, kun virtaus $\mathbf{v}$ tunnetaan. Kaasuseoksen viskositeetti voidaan laskea puoliempiirisestä yhtälöstä 3.7 [43], kun yksittäisten komponenttien viskositeetit ja mooliosuudet tunnetaan

$$\mu_{mix} = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{x_\alpha \mu_\alpha}{\sum_\beta x_\beta \Phi_{\alpha\beta}}. \tag{3.7}$$

Yhtälössä 3.7 esiintyvälle painokertoimelle $\Phi_{\alpha\beta}$ pätee

$$\Phi_{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{8}}\left(1 + \frac{M_\alpha}{M_\beta}\right)^{-1/2}\left[1 + \left(\frac{\mu_\alpha}{\mu_\beta}\right)^{1/2}\left(\frac{M_\beta}{M_\alpha}\right)^{1/4}\right]^2, \tag{3.8}$$

missä M_α ja M_β ovat aineiden α ja β molekyylimassoja. Tässä diplomityössä yhtälöitä 3.7 ja 3.8 ei ole käytetty simulaatiossa, koska kaikkien sisääntulokaasujen viskositeeteistä ei ole riittävää tietoa halutulla paineen ja lämpötilan alueella. Esimerkiksi ammoniakin viskositeetti on määritelty kokeellisesti vain 680 K saakka [44]. Kaasun viskositeettiä voidaan arvioida empiiristen kaavojen avulla eri lämpötiloissa ja paineissa, kun kaasun kriittinen viskositeetti, paine ja lämpötila tunnetaan [40]. Yksinkertaisuuden vuoksi tähän ei ole kuitenkaan lähdetty tässä työssä. Kaasujen kokonaisviskositeettinä on käytetty typen viskositeettiä, koska se löytyy Comsolin parametrikirjastosta valmiina. Typen mooliosuus reaktorissa on keskimäärin yli 50% ja sen viskositeetti on hieman korkeampi kuin ammoniakilla[1], joten se on yksittäisenä kaasuna lähinnä koko seoksen viskositeettiä.

3.2.2 Virtauksen liikemäärävuotensori

Edellisessä kappaleessa käsiteltiin molekyylien satunnaisen liikkeen aiheuttamaa liikemäärän muutosta. Liikemäärä $\rho\mathbf{v}$ välittyy myös suoraan fluidin virtauksen välityksellä ja sitä kutsutaan konvektiiviseksi kuljetukseksi. Tilavuusalkion koordinaattiakselien suuntaisten tasojen läpi virtaava liikemäärä voidaan laskea samalla lailla kuin kuvassa 3.3. Nämä liikemäärät merkitään

[1] NIST Chemistry WebBook, http://webbook.nist.gov/chemistry

$\rho v_x \mathbf{v}$, $\rho v_y \mathbf{v}$ ja $\rho v_z \mathbf{v}$. Tästä saadaan konvektiiviselle liikemäärävuotensorille yhtälö [40]

$$\rho \mathbf{v}\mathbf{v} = (\Sigma_i \boldsymbol{\delta}_i \rho v_i)\mathbf{v} = (\Sigma_i \boldsymbol{\delta}_i \rho v_i)(\Sigma_j \boldsymbol{\delta}_j v_j) = \Sigma_i \Sigma_j \boldsymbol{\delta}_i \boldsymbol{\delta}_j \rho v_i v_j. \tag{3.9}$$

3.2.3 Reynoldsin luku ja standardivirtausnopeus

Tässä työssä virtausyhtälöitä on tarkasteltu vain ajasta riippumattomassa muodossa. Tulokset eivät ole siis voimassa muuttuville ilmiöille, kuten turbulenssille tai von Karman -pyörrevanoille, joissa virtausviivat muuttuvat ajan mukana.

Jos reaktorin geometria halutaan skaalata ylös- tai alaspäin ilman, että virtaukset muuttuvat, täytyy geometrisen samanlaisuuden lisäksi säilyttää dynaaminen samanlaisuus. Reynoldsin luku ja reunaehdot määräävät dynaamisen samanlaisuuden systeemille. Reynoldsin luku on yksikötön mittaluku, joka kertoo hitausvoimien ja viskoosisten voimien suhteen systeemissä. Reynoldsin luvun laskemiseksi täytyy systeemiä kuvaavat muuttujat muuttaa suhteellisiksi yksiköttömiksi muuttujiksi

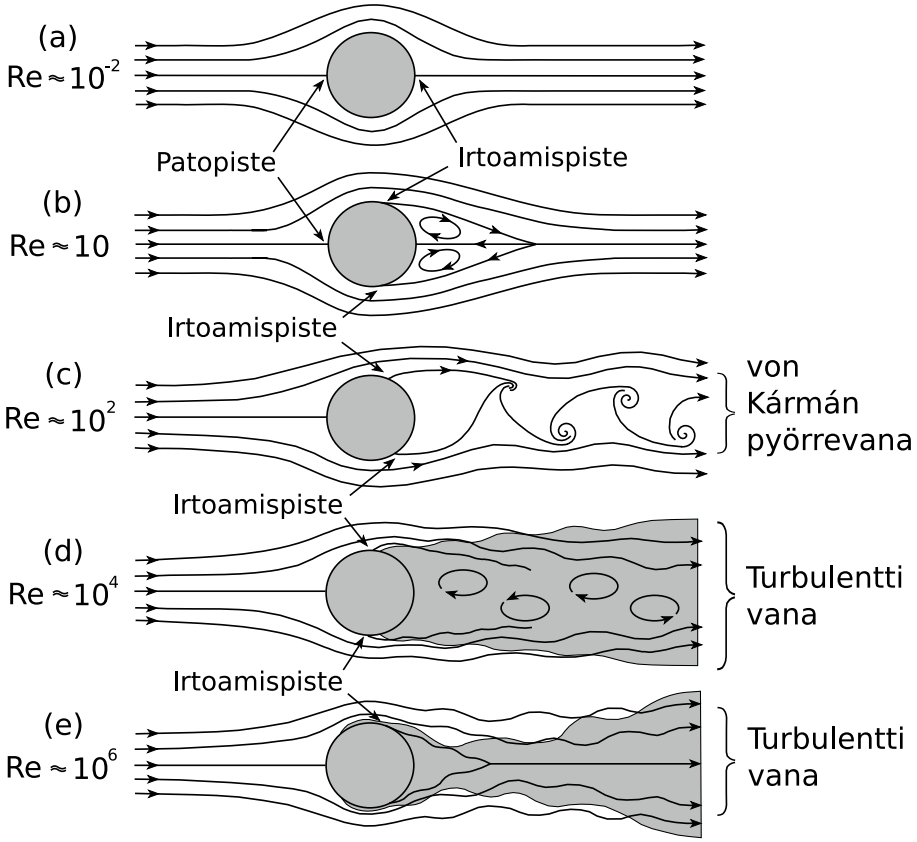
$$\check{x} = \frac{x}{l_0}, \quad \check{y} = \frac{y}{l_0}, \quad \check{z} = \frac{z}{l_0} \quad \text{ja} \quad \check{\mathbf{v}} = \frac{\mathbf{v}}{v_0}, \tag{3.10}$$

missä skaalaustekijöiksi on valittu putken halkaisija l_0 ja keskimääräinen virtausnopeus v_0. Käyttämällä suhteellisia muuttujia voidaan kuvan 3.4 kaltaiselle systeemille laskea Reynoldsin luku yhtälöstä

$$Re = \left[\frac{l_0 v_0 \rho}{\mu}\right]. \tag{3.11}$$

Comsol Multiphysics virtauslaskentaohjelma laskee Reynoldsin luvun jokaiselle laskentaelementille erikseen. Tällä tavalla nähdään, missä kohtaa sys-

teemin virtaus muuttuu epävakaaksi ja onko tuloksiin luottamista. Karkeana arviona virtauksen epävakauden rajana voidaan pitää Reynoldsin lukua 40 [40]. Tämän rajan yläpuolella alkaa virtaukseen syntyä ajasta riippuvia pyörteitä tai turbulenssia.



Kuva 3.4. Reynoldsin luvun vaikutus virtauksen dynamiikkaan.

Toinen dynaamiseen samanlaisuuteen liittyvä tekijä on reaktorikammioon syötettävän kaasun määrä ja sen vaikutus virtausnopeuteen. Ideaalikaasun tilavuuteen vaikuttaa kaasun lämpötila ja paine. Ideaalikaasulain mukaan sama moolimäärä kaasua vie eri lämpötilassa ja paineessa eri tilavuuden. Tämän takia esimerkiksi paineen pienetessä kaasun virtausnopeus kasvaa, jos reaktoriin syötetään sama moolimäärä kaasua. Tässä opinnäytetyössä reaktoriin syötettävän kaasun määrä aikayksikköä kohden ilmoitetaan standardikuutiosenttimetreinä minuutissa (= sccm = standard cubic centimeter per minute). Vastaavasti yksi standardilitra minuutissa (= SLM = standard liter

per minute) on 1000 sccm. Standardiyksiköt voidaan muuttaa SI-yksiköihin yhtälöllä

$$1 \quad \text{SLM} = 1000 \quad \text{sccm} = 1 \cdot 10^{-3} \frac{P_{standard} T}{60 \cdot P T_{standard}} m^3/s, \tag{3.12}$$

jossa $P_{standard}$= 760 torr ja $T_{standard}$= 273 K. Tästä saadaan yhtälö 3.13 kaasun virtausnopeudelle

$$v = \frac{virtaus}{ala} = \frac{f}{\pi R^2} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \frac{760 T[\text{K}]}{60 \cdot 273 P[\text{torr}]}, \tag{3.13}$$

jossa f kaasun määrä standardilitroissa minuutissa ja R on sisääntuloputken säde.

3.3 Jatkuvuusyhtälö

3.3.1 Binäärinen diffuusio

Saman tapaisesti kuin kappaleessa 3.2.1 johdettiin yhtälö liikemäärän siirtymiselle molekyylien satunnaisesta liikkeestä johtuen, voidaan massan siirtymiselle johtaa Fickin laki binääriselle diffuusiolle [40]. Aineen B läpi diffusoituvalle aineelle A voidaan esittää hyvällä tarkkuudella yhtälö (3.14)

$$\frac{w_{Ay}}{S} = \rho D_{AB} \frac{\omega_{A0} - \omega_{AY}}{Y}, \tag{3.14}$$

jossa w_{Ay} on massan A virtaus y suuntaan, S on aineen B poikkipinta-ala, ρ on aineyhdistelmän AB tiheys, ω_A on aineen A massaosuus ja D_{AB} on

aineen A diffuusiokerroin aineessa B. Vaihdetaan w_{Ay}/S molekyylisen massavuon merkintään j_{Ay}, jolloin saadaan differentiaaliselle tilavuusalkiolle yksiulotteinen Fickin laki diffuusiolle

$$j_{Ay} = -\rho D_{AB} \frac{\partial \omega_A}{\partial y}. \tag{3.15}$$

Vektorimuodossa Fickin laki binääriselle diffuusiolle kolmessa ulottuvuudessa on

$$\boldsymbol{j}_A = -\rho D_{AB} \nabla \omega_A \tag{3.16}$$

tai

$$\boldsymbol{J}_A^* = -c D_{AB} \nabla x_A. \tag{3.17}$$

Yhtälö 3.17 esittää diffuusion mooliosuuden x avulla lausuttuna, josta lisää seuraavassa kappaleessa. Fickin lakia binääriselle diffuusiolle ei voida soveltaa sellaisenaan useammalle kuin kahdelle kaasulle. Monikomponenttisille kaasuille on kehitetty sitä varten Maxwellin ja Stefanin yhtälö, josta lisää myöhemmin.

3.3.2 Konvektiivinen massavuo ja yhdistetty massavuovektori

Fluidin α konvektiivinen massavuo [40] tilavuusalkion läpi on

$$\rho_\alpha \mathbf{v} = \rho_\alpha v_x \boldsymbol{\delta}_x + \rho_\alpha v_y \boldsymbol{\delta}_y + \rho_\alpha v_z \boldsymbol{\delta}_z, \tag{3.18}$$

jossa $\boldsymbol{\delta}$ on koordinaattiakselin suuntainen yksikkövektori ja nopeusvektori $\mathbf{v}$ on kaikkien lajien massakeskiarvoistettu nopeusvektori

$$\mathbf{v} = \frac{\sum_{\alpha=1}^{N} \rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha}{\sum_{\alpha=1}^{N} \rho_\alpha} = \frac{\sum_{\alpha=1}^{N} \rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha}{\rho} = \sum_{\alpha=1}^{N} \omega_\alpha \mathbf{v}_\alpha. \tag{3.19}$$

Keskiarvoistettu nopeusvektori voidaan määritellä massaosuuden $\omega_\alpha = \rho_\alpha/\rho$ sijaan mooliosuuden $x_\alpha = c_\alpha/c$ avulla, jolloin nopeusvektori on

$$\mathbf{v}^* = \frac{\sum_{\alpha=1}^{N} c_\alpha \mathbf{v}_\alpha}{\sum_{\alpha=1}^{N} c_\alpha} = \frac{\sum_{\alpha=1}^{N} c_\alpha \mathbf{v}_\alpha}{c} = \sum_{\alpha=1}^{N} x_\alpha \mathbf{v}_\alpha. \tag{3.20}$$

Mooliosuuksia tarvitaan, kun eri lähtöaineet reagoivat keskenään. Mooliosuuksilla laskeminen on tällöin helpompaa. Erityisesti Maxwellin ja Stefanin yhtälössä on kätevämpää käyttää mooliosuuksia. Konvektiivinen moolivuo on nopeusvektorin avulla lausuttuna

$$c_\alpha \mathbf{v}^* = c_\alpha v_x^* \boldsymbol{\delta}_x + c_\alpha v_y^* \boldsymbol{\delta}_y + c_\alpha v_z^* \boldsymbol{\delta}_z. \tag{3.21}$$

Diffuusion ja konvektion aiheuttamat massavuot yhdistämällä saadaan yhdistetty massavuovektori

$$\mathbf{n}_\alpha = \boldsymbol{j}_\alpha + \rho_\alpha \mathbf{v} \tag{3.22}$$

tai moolivuovektori

$$\mathbf{N}_\alpha = \boldsymbol{J}_\alpha^* + c_\alpha \mathbf{v}^*. \tag{3.23}$$

3.3.3 Maxwellin ja Stefanin yhtälö ja diffuusiokertoimet

Kuten aikaisemmin todettiin, ei Fickin lakia voida käyttää kuin kahden kaasun yhdistelmille, joille on määrätty binäärinen diffuusiokerroin $D_{\alpha\beta}$. Monikomponenttisille kaasuille matalissa tiheyksissä pätee hyvällä tarkkuudella yhtälö [40]

$$\nabla x_\alpha = -\sum_{\beta=1}^{N} \frac{x_\alpha x_\beta}{D_{\alpha\beta}}(\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}_\beta) = -\sum_{\beta=1}^{N} \frac{1}{cD_{\alpha\beta}}(x_\beta \mathbf{N}_\alpha - x_\alpha \mathbf{N}_\beta), \quad \alpha = 1,2,3,\ldots,N. \tag{3.24}$$

Yhtälöä 3.24 kutsutaan Maxwellin ja Stefanin yhtälöksi. Binäärisen diffuusion ja monikomponenttisen diffuusion välillä on selkeä ero. Binäärisessä diffuusiossa lajin A kaasu virtaa aina lajin A negatiivisen konsentraation suuntaan. Monikomponenttiset kaasut voivat käyttäytyä toisin ja niillä voi esiintyä mm. seuraavia ilmiöitä: käänteinen diffuusio, jossa kaasu liikkuu omaa konsentraatiogradienttiansa vastaan, osmoottinen diffuusio, jossa kaasu diffusoituu, vaikka sen oma konsentraatiogradientti on nolla tai estynyt diffuusio, jossa kaasu ei diffusoidu, vaikka sen konsentraatiogradientti on nollasta poikkeava. Lisäksi monikomponenttidiffuusio ei ole välttämättä suoraan verrannollinen kaasun konsentraatiogradienttiin.

Yhtälössä 3.24 kertoimet $D_{\alpha\beta}$ ovat binäärisiä diffuusiokertoimia, joita on yhteensä $\frac{1}{2}$N(N-1) kappaletta. Kokeellisten arvojen puuttuessa tässä työssä diffuusiokertoimet lasketaan Chapmanin ja Enskogin kineettisen kaasuteorian mukaan [45–47]. Diffuusiokertoimet saadaan yhtälöstä

$$D_{\alpha\beta} = 0{,}0018583\sqrt{T^3\left(\frac{1}{M_\alpha}+\frac{1}{M_\beta}\right)}\frac{1}{p\sigma_{\alpha\beta}^2\Omega_{D,\alpha\beta}}. \tag{3.25}$$

Chapmanin ja Enskogin diffuusiokertoimet pätevät 5% tarkkuudella ei-polaarisille kaasuille matalissa tiheyksissä. Vakioiden ja muuttujien yksiköt ovat $[D_{\alpha\beta}]$=cm^2/s, $[\sigma_{\alpha\beta}]$=Å, $[T]$=K ja $[p]$=atm. Törmäyshalkaisija $\sigma_{\alpha\beta}$ tulee Lennardin ja Jonesin potentiaalista

$$\varphi_{\alpha\beta}(r) = 4\varepsilon_{\alpha\beta}\left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r}\right)^{6}\right], \tag{3.26}$$

jossa $\varepsilon_{\alpha\beta}$ on molekyylin $\alpha\beta$ vetovoiman maksimienergia. Mikäli molekyyleille ei ole saatavissa kokeellista mitattua dataa törmäyshalkaisijasta $\sigma_{\alpha\beta}$ ja vetovoiman maksimienergiasta $\varepsilon_{\alpha\beta}$, voidaan yhtälöiden

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\sigma_\alpha + \sigma_\beta); \quad \varepsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta} \tag{3.27}$$

yhdistämissääntöjä käyttää arviona ei polaarisille kaasupareille. Yhtälössä 3.25 on vielä lisäksi yksikötön törmäysintegraali $\Omega_{D,\alpha\beta}$, joka ottaa huomioon molekyylin geometrian vaikutuksen törmäyshalkaisijaan lämpötilan funktiona. Törmäysintegraalia voidaan arvioida kokeellisiin tuloksiin sovitetulla yhtälöllä

$$\Omega_{D,AB} = \frac{1{,}06036}{(T^*)^{0{,}15610}} + \frac{0{,}19300}{\exp(0{,}47635T^*)} + \frac{1{,}03587}{\exp(1{,}52996T^*)} + \frac{1{,}76474}{\exp(3{,}89411T^*)}. \tag{3.28}$$

Törmäysintegraali on yksiköttömän lämpötilan $T^* = k_B T/\varepsilon_{\alpha\beta}$ funktio, missä k_B on Boltzmannin vakio. Yhtälöitä 3.24–3.28 on käytetty tässä työssä monikomponenttisten kaasujen diffuusion mallintamiseen.

3.3.4 Fourierin laki lämmön johtumiselle

Samalla periaatteella kuin yhtälöissä 3.2 ja 3.3 voidaan lämmön johtumiselle kirjoittaa ns. Fourierin laki

$$\mathbf{q} = -k_B \nabla T, \tag{3.29}$$

missä $\mathbf{q}$ on lämpövirta yksikköalan läpi. Fourierin laki kuvaa molekyylien kuljettamaa lämmön johtumista isotrooppisessa aineessa. Lämmön konvektiivista virtausta ei ole erikseen mallinnettu, koska kaasujen konvektiivinen virtaus kuljettaa samalla myös lämpöenergiaa ja ottaa siten huomioon lämmön konvektiivisen virtauksen. Lisäksi vielä voitaisiin ottaa huomioon yhtälöt lämpösäteilylle, mitä ei tässä työssä käsitellä enempää. Lämpösäteilyn pois jättäminen mallista aiheuttaa pientä epätarkkuutta tuloksissa. Lämpösäteilyn aiheuttamia vaikutuksia on pyritty minimoimaan mallissa pitämällä lämpötilaerot mahdollisimman pieninä ja asettamalla reaktorin ulkoseinä ja suskeptori vakiolämpötilaan.

3.4 Fysikaalinen malli

Kappaleissa 3.2 ja 3.3 on johdettu Navierin ja Stokesin yhtälöt fluidin virtaukselle ja Fourierin laki lämmön johtumiselle, joista tässä yhteenveto. Lisäksi tässä työssä käytetyssä mallissa otetaan huomioon massan säilyminen. Massan säilymisen yhtälössä r_α kuvaa massan syntymistä ja häviämistä. Mallin pääyhtälöt on koottu taulukkoon 3.1.

Yksinkertaistettuna virtausyhtälöt jakautuvat kolmeen osaan: massan säilyminen, liikemäärän säilyminen ja energian säilyminen. Virtauslaskentaohjelma ratkaisee nämä yhtälöt numeerisesti edellä esitellyllä FEM-menetelmällä, jolloin saadaan kaikki haluttu fysikaalinen tieto reaktorin sisällä. Edellä ku-

Taulukko 3.1. Mallissa käytetyt yhtälöt.

Jatkuvuusyhtälö: massan säilyminen	$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} = -(\nabla \cdot \mathbf{n}_\alpha) + r_\alpha \quad \alpha = 1,2,3,...,N$
Newtonin laki viskositeetille eli viskoosinen jännitys: $\boldsymbol{\tau}$	$\boldsymbol{\tau} = -\mu(\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^\dagger) + (\frac{2}{3}\mu - \kappa)(\nabla \cdot \mathbf{v})\boldsymbol{\delta}$
Liikeyhtälö: liikemäärän säilyminen	$\frac{\partial}{\partial t}\rho \mathbf{v} = -[\nabla \cdot \rho \mathbf{v}\mathbf{v}] - \nabla p - [\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}] + \mathbf{F}$
Painovoiman aiheuttama ulkoinen voima: $\mathbf{F}$	$\mathbf{F} = \rho \mathbf{g}$
Fourierin laki lämmön johtumiselle: $\mathbf{q}$	$\mathbf{q} = -k\nabla T$

vatut yhtälöt mallintavat kaasujen virtaukset ja lämpötilan reaktorin sisällä. Lisäksi simulaatioon tarvitaan vielä reaktorin pinnoilla tapahtuva reaktiotuotteiden kasvaminen. Tämä malli johdetaan seuraavassa kappaleessa. Pinnoilla tapahtuva kasvun mallintaminen on koko simulaation tärkein osa-alue ja sen yhdistäminen Navierin ja Stokesin yhtälöihin tämän työn oleellisin asia.

3.5 Tasapainopainemalli

3.5.1 Adsorptio

Kaasufaasista tarttuvien molekyylien tai atomien kiinnittymistä kiinteän aineen pintaan kutsutaan adsorptioksi. Adsorptio jaetaan sidoksen voimakkuuden mukaan kemisorptioksi tai fysisorptioksi. Kemisorptiossa atomi kiinnittyy lopullisesti aineen pinnalla olevaan vapaaseen adsortiopaikkaan. Fysisorptiossa atomi voi tarttua edeltäjätilaan (prekursoritilaan) [48], jossa se on vapaa liikkumaan pinnalla, kunnes löytää vapaan adsorptiopaikan. Fysisorptiossa pinnan ja atomin vuorovaikutus johtuu dynaamisesta dipoli-dipoli

vuorovaikutuksesta (van der Waals) ja sen vuorovaikutuspotentiaali on muotoa $-1/z^3$, jossa z on etäisyys pinnasta.

Taulukko 3.2. Kemisorption ja fysisorption ominaisuuksia.

Kemisorptio	Fysisorptio
Kemiallinen sidos:	Fysikaalinen sidos:
varauksen siirto	polarisaatiovuorovaikutus (van der Waals)
Sidosenergia ≈ 0,5-5 eV	Sidosenergia ≈ 0,001-0,5 eV
Sidospituus ≈ 1-3 Å	Sidospituus ≈ 3-10 Å

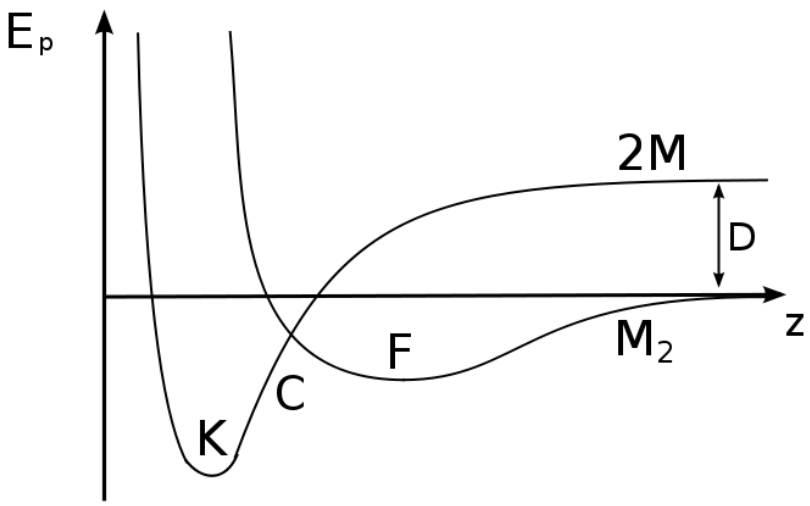
Kidemateriaalien muodostaessa tiheästi pakattuja pintoja pyrkii materiaali minimoimaan pintajännityksen ja pintaenergian (energia pinta-alayksikköä kohden). Vastaavasti, jotta atomi tai molekyyli voi kiinnittyä pintaan, pitää sen menettää energiaa. Tarttumisen ehtona voi olla myös tyhjä adsorptiopaikka. Adsorptio on dissosiatiivista, jos molekyyli hajoaa pinnalla, ja muuten assosiatiivista.

Kuvassa 3.5 on esitetty kaksiatomisen molekyylin energia etäisyyden funktiona pinnasta. Lähestyessään pintaa molekyyli M_2 jää yleensä fysisorptiominimiin F. Jos kahden erillisen atomin 2M kemisorptiominimi K on alempana kuin fysisorptiominimi voi molekyyli hajota pinnalla. Pisteen C oikealla puolella molekyylin hajoamiseen tarvitaan dissosiaatioenergian D verran energiaa.

Desorptio on adsorption vastakohta ja siinä atomi tai molekyyli irtoaa pinnalta. Desorptioon vaikuttaa voimakkaimmin lämpötila [48].

3.5.2 Adsorptiokinetiikka ja kasvumalli

Tätä diplomityötä varten kehitetyssä simulaatiomallissa ei ole voitu mallintaa pinnan kasvua molekyylitasolla johtuen pääosin kahdesta syystä. En-



Kuva 3.5. Lennardin ja Jonesin energiadiagrammi kahden atomin molekyylille M_2 ja kahdelle erilliselle atomille 2M. Kuvaan on merkitty fysisorptiominimi (F), kemisorptiominimi (K), kemisorption ja fysisorption rajapiste (C) ja dissosiaatioenergia (D).

simmäiseksi virtausyhtälöt ovat makroskooppinen teoria kaasujen virtauksille. Virtausyhtälöt ovat voimassa suurilla molekyylimäärillä, joille voidaan mitata tilanmuuttujia kuten paine, lämpötila ja kaasun tilavuus. Kaasujen makroskooppisessa teoriassa yksittäiset hiukkaset eivät vuorovaikuta keskenään. Toiseksi elementtimenetelmässä käytettyjen laskentaelementtien määrä joudutaan rajoittamaan muutamiin tuhansiin muistin rajallisuuden takia. Laskentaelementti on kuitenkin paljon suurempi kuin yksittäiset kaasun molekyylit. Esim. suskeptorin 29 millimetrin säde on jaettu 125 osaan, jolloin yksi elementti vastaa 232 mikrometrin pituista aluetta kasvupinnalla. Tällä menetelmällä ei siten voida tarkastella mikroskooppisia ilmiöitä.

Kasvumallin perustana on Hertzin ja Knudsenin yhtälö 3.30, jota on käytetty makroskooppisena mallina III-nitridi yhdisteiden kasvun mallinnuksessa [49].

$$J_i = \alpha_i \beta_i (p_i - p_i^0), i = GaCl, NH_3, HCl, H_2, N_2. \tag{3.30}$$

Yhtälö 3.30 määrittää törmäystaajuuden pinnan läpi pinta-alayksikköä ja aikayksikköä kohden. Yhtälössä α_i on kaasumolekyylin tarttumistodennäköisyys, $\beta_i = (2\pi m_i k_B T)^{-1/2} = (2\pi M_i RT)^{-1/2}$ on Hertz-Knudsen tekijä ja $(p_i - p_i^0)$ on vallitsevan paineen ja termodynaamisen tasapainopaineen erotus. Vallitseva paine muuttuu ajan kanssa termodynaamiseksi tasapainopaineeksi. Yhtälöä 3.30 voidaan käyttää makroskooppisessa mallinnuksessa tekemällä yksinkertaistuksia. Seuraavaksi käydään tarkemmin läpi yhtälöä ja miten sitä on sovellettu tässä simulaatiossa.

Kasvumalli pohjautuu kahdelle olettamukselle [49]. Ensinnäkin adsorptiopinnalla olevat atomit ovat lähes termodynaamisessa tasapainossa kiteen kanssa. Tämä tarkoittaa sitä, että adsorptiokerroksesta kiteeseen liittyvien atomien kiteytymisnopeus ja kiteestä adsorptiokerrokselle irtoavien atomien irtoamisnopeus on paljon suurempi kuin näiden kahden tekijän erotus eli kiteen nettokasvunopeus. Toinen oletus on, että kineettiset ilmiöt (mikroskooppiset ei tasapainomallin mukaiset ilmiöt) adsorption ja desorption aikana voidaan ottaa huomioon yksittäisten kaasulajien tarttumiskertoimilla. Nämä kertoimet riippuvat lämpötilasta ja kaasujen osapaineesta.

Jotta galliumnitridiä voi muodostua, täytyy kaasumaisten lähtöaineiden adsorboitua kiteen pinnalle. Todennäköisyyttä, että atomi tarttuu pinnalle törmäyksessä kutsutaan tarttumiskertoimeksi, joka on sama asia kuin tarttumistodennäköisyys α_i [48]

$$\alpha = S = S_0 f(\theta), \tag{3.31}$$

missä S_0 on tarttumiskerroin puhtaaseen pintaan ja f on peitosta θ riippuva funktio. Peitolla tarkoitetaan pinnalle tarttuneiden atomien määrän suhdetta puhtaan pinnan kaikkiin adsorptiopaikkoihin. Peitto vaihtelee siis välillä 0–1. Peittofunktiolle pidetään hyvänä approksimaationa yhtälöä

$$f(\theta) = (1 - \theta)^n, \tag{3.32}$$

missä eksponentti n on adsorptioreaktion kertaluku. Nollannen kertaluvun prosessissa atomi tarttuu pinnalla edeltäjätilaan, joka ei riipu peitosta. Edeltäjätila on yleensä fysisorptiotila. Ensimmäisen asteen prosessissa täytyy törmäyskohdassa olla vapaa adsorptiopaikka. Toisen asteen prosessissa täytyy myös yhden törmäyskohdan viereisen adsorptiopaikan olla vapaana, jne. Adsorptioreaktion kertaluvun ei tarvitse olla välttämättä kokonaisluku. Tässä työssä on adsorptioprosessi oletettu nollannen kertaluvun prosessiksi, koska malli ei pysty ottamaan huomioon mikroskooppisia ilmiöitä.

Atomin adsorboitumiseen pinnalle voi myös liittyä aktivaatioenergia (ks. kuva 3.5 kohta C), jolloin S_0 voidaan kirjoittaa muotoon

$$S_0 = \sigma_0 e^{-E_a/k_B T}, \tag{3.33}$$

jossa σ_0 on kondensaatiokerroin. Yhtälöstä 3.33 nähdään, että adsorptiokerroin muuttuu lämpötilan mukaan. A. S. Segal käsittelee artikkelissaan [29] adsorptiotodennäköisyyksien suuruutta HVPE-reaktorin lähtöaineille. Artikkelin mukaan typpimolekyyli toimii lähes inerttinä kaasuna ja sen aktivaatioenergia on hyvin korkea. Myös muille lähtöainelle on arvioitu adsorptiotodennäköisyyksiä. Koska tarkkaa lämpötilasta riippuvaa tietoa lähtöaineiden tarttumistodennäköisyyksistä ei ole, joudutaan ne arvioimaan tässä opinnäytetyössä ja se lisää hieman mallin epätarkkuutta. Kokeellisia tuloksia vertailtaessa voidaan tarttumiskertoimille antaa tarkempia arvioita. Lisäksi joudutaan ottamaan huomioon reaktion kulkusuunta. Malli ei myöskään ota huomioon pinnalla olevia vapaita adsorptiopaikkoja. Viimeisenä epätarkkuustekijänä tekijänä virtauslaskentaohjelma ei pysty ottamaan huomioon kaasun tiivistymistä kiinteäksi aineeksi. Tämän takia kasvureaktiossa tiivistyvät kaasut joudutaan kompensoimaan toisella kaasulla. Tässä simulaatiossa inerttinä kaasuna toimiva typpi tasapainottaa reaktioyhtälön. Typpikaasua siis synnytetään yhtä paljon kuin ammoniakkia ja galliumkloridia häviää. Näin ei tietenkään todellisuudessa tapahdu. Pinnalla tapahtuvaa galliumnitridin desorptiota suolahapon vaikutuksesta ei myöskään oteta huomioon, kos-

ka tämä edellyttäisi tarkkaa tarttumistodennäköisyyksien tuntemista ja mikroskooppista mallintamista. Kasvumallin yksinkertaistamiseksi ammoniakille on annettu tarttumiskertoimeksi 1, vaikka se Segalin artikkelissa on arvioitu 0,04:ksi. Segal mainitsee artikkelissaan, että tietokonelaskelmien tulosten perusteella ammoniakin tarttumiskertoimella ei ole merkitystä lopputulokseen, jos tarttumiskerroin on yli 10^{-5}. Vastaavasti reaktioyhtälöiden stoikiometria on helpompi ottaa huomioon, kun tarttumiskerroin on tasan 1. Tarkempaa mallia kehitettäessä tätä kannattaa tutkia enemmän.

Taulukko 3.3. Käytetyn kasvumallin tarttumistodennäköisyydet.

Reagoiva aine	Tarttumistodennäköisyys α_i
GaCl	1
NH_3	1
HCl	0
H_2	0
N_2	0

Adsorptionopeus R_a määritellään tarttumiskertoimen ja törmäystaajuuden Z tulona

$$R_a = SZ \quad . \tag{3.34}$$

Törmäystaajuudelle Z on johdettu kineettisessä kaasuteoriassa paineesta p ja kaasuatomien (tai molekyylien) massasta m riippuva yhtälö

$$Z = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \tag{3.35}$$

Jos kasvumalli tehtäisiin suoraan törmäystaajuuden mukaan ja siinä ei otettaisi huomioon kaasujen tasapainopaineita, olisi kasvu liian kiivasta reagoivilla pinnoilla. Tämä oli aluksi kasvumallia kehiteltäessä ongelma. Lähtöainei-

ta ei riittänyt suskeptorille, koska ne reagoivat välittömästi sisääntuloputkien suulla.

3.5.3 Tasapainopaine

Kasvumallin ensimmäisen oletuksen mukaan kasvunopeus on paljon pienempi kuin pinnalle saapuva adsorptionopeus. Tasapainopainemalli ottaa tämän huomioon. Tässä työssä käytetty tasapainopainemalli on yksinkertaistettu versio Akinori Koukitun ja S. Karpovin esittämistä malleista [29, 31–33, 49]. Tasapainopainemalli ottaa huomioon lämpötilasta riippuvan reaktionopeuden ja reaktioyhtälön

$$GaCl + NH_3 \Leftrightarrow GaN(s) + HCl + H_2 \tag{3.36}$$

stoikiometrian. Reaktioyhtälöstä saadaan reaktionopeudelle ja tasapainopaineille lauseke [31]

$$K_1 = \frac{P^0_{HCl} P^0_{H_2}}{P^0_{GaCl} P^0_{NH_3}} = 10^{-2.01+3100/T-0.311\log_{10}(T)}. \tag{3.37}$$

Toinen kaasujen tasapainopaineet yhdistävä tekijä on reaktorin kokonaispaine

$$C_1 = \sum P^0_i = P^0_{GaCl} + P^0_{NH_3} + P^0_{HCl} + P^0_{H_2} + P^0_{N_2}. \tag{3.38}$$

Kolmas yhtälö 3.39 saadaan, kun galliumkloridin ja ammoniakin kulutus tasataan reaktioyhtälön stoikiometrian mukaan. Koska reaktioyhtälön 3.36 mukaan molempia molekyylejä kuluu reaktiossa yhtä monta, ei nettopaineerotkaan voi erota toisistaan eli

$$P_{GaCl} - P^0_{GaCl} = P_{NH_3} - P^0_{NH_3}. \tag{3.39}$$

Jotta tasapainopaineet eli viisi tuntematonta muuttujaa voidaan ratkaista, tarvitaan vielä kaksi yhtälöä, jotka saadaan reaktioyhtälöstä seuraavasti:

$$A = \frac{N(Cl)}{N(H) + N(N)} \Rightarrow A = \frac{P^0_{GaCl} + P^0_{HCl}}{3P^0_{NH3} + 2P^0_{H_2} + P^0_{HCl} + 2P^0_{N_2}} \quad \text{ja} \tag{3.40}$$

$$F = \frac{N(H)}{N(H) + N(N)} \Rightarrow F = \frac{3P^0_{NH_3} + P^0_{HCl} + 2P^0_{H_2}}{3P^0_{NH_3} + 2P^0_{H_2} + P^0_{HCl} + 2P^0_{N_2}}. \tag{3.41}$$

A kertoo klooriatomien määrän suhteessa vetyatomien ja inertin kaasun atomien (typpi) määrään systeemissä. F kiinnittää vetyatomien määrän vakioksi suhteessa systeemin vetyatomeihin ja inertin kaasun atomeihin (typpi). Todellisuudessa kloori- tai vetyatomien määrä suhteessa kaikkiin inertteihin atomeihin ja vetyatomeihin ei muutu, koska A ja F eivät sisällä sellaisia atomeita, jotka kiteytyvät reaktiossa. Käytännössä ei nimittäjässä oleva typpi ole täysin vakio. Typpikaasu ei osallistu reaktioon, mutta ammoniakissa oleva typpi kylläkin poistuu kaasufaasista. Lisäksi massan säilymisen takia typpeä on laitettu keinotekoisesti syntymään reaktiossa. Näistä kahdesta syystä A ja F eivät ole aivan vakioita. A:n ja F:n epätarkkuuden takia on mallin tasapainopaineessa hieman epätarkkuutta. Vastaavasti typpikaasun keinotekoinen syntyminen reaktiopinnoilla synnyttää hieman epätarkkuutta mallin tuloksiin. Tarkempaa mallia kehitettäessä näihin asioihin kannattaa perehtyä tarkemmin.

Näistä viidestä yhtälöstä voidaan ratkaista tasapainopaineet analyyttisesti. Se on tässä simulaatiossa tehty nopeuttamaan ja helpottamaan systeemin ratkaisua. Analyyttiset ratkaisut on esitetty taulukossa 3.4. Kun tasapainopaineille, lämpötilalle ja tarttumistodennäköisyyksille on saatu arviot, voidaan kasvua mallintaa ilman tarkempaa tietoa pinnan fysiikasta.

Taulukko 3.4. Tasapainopaineiden analyyttinen ratkaisu. Navierin ja Stokesin yhtälöistä saadut painesuureet syötetään X-muuttujien alkuarvoiksi ja niistä lasketaan kertoimet C, joiden avulla lasketaan painesuureiden seuraavat arvot Navierin ja Stokesin yhtälöiden seuraavaan iterointiin.

$X_1 = P^0_{GaCl}$	$X_2 = P^0_{NH_3}$	$X_3 = P^0_{HCl}$	$X_4 = P^0_{H_2}$
$X_5 = P^0_{N_2}$	$C_1 = \sum P_i = P_{tot}$	$C_2 = P_{GaCl}$	$C_3 = P_{NH_3}$
$C_4 = C_2 - C_3$		$C_5 = \frac{(C_1 - C_2 + C_3)}{2}$	
$C_6 = \frac{(F+3)(2C_1 - C_2 + C_3)}{2(A+1)}$		$C_7 = \frac{(F-1)(2C_1 - C_2 + C_3)}{4(A+1)}$	
$C_8 = 4C_5^2 + (1/4)C_6^2 + C_7^2 - 2C_4C_5 + (1/2)C_4C_6 + C_4C_7 - 2C_5C_6 - 4C_5C_7 + C_6C_7$			
$C_9 = -C_4 + 4C_5 - C_6 - 2C_7$		$K_1 = \frac{X_4^2 + (6C_5 - C_6)X_4}{X_4^2 + C_9X_4 + C_8}$	
$C_{10} = K_1C_9 + C_6 - 6C_5$		$C_{11} = K_1 - 1$	
$X_1 = X_2 + C4$	$X_2 = -(1/2)(X_3 + X_4 + X_5) + C_5$	$X_3 = X_4 + \frac{(F+3)}{(F-1)}X_5 + 6C_5$	
$X_4 = \frac{-C_{10} \pm \sqrt{C_{10}^2 - 4C_{11}C_8K_1}}{2C_{11}}$		$X_5 = \frac{(1-F)(2C_1 - C_2 + C3)}{2(A+1)}$	

Luku 4

Mallinnuksesta saadut tulokset ja havaitut ilmiöt

4.1 Yleisiä asioita mallista ja tuloksista

Tässä luvussa käsitellään tuloksia ja ilmiöitä, jotka on saatu simuloimalla yleistä pystyreaktorimallia. Käytetty reaktorin muoto muistuttaa muissa lähteissä esiteltyjä pystyreaktoreita, joissa lähtöaineet tulevat reaktorin yläpäästä ja poistuvat reaktorin pohjalta kaasunpuhdistusjärjestelmään. Simuloinnin avulla voidaan optimoida eri muuttujia niin, että galliumnitridin kasvu suskeptorilla on mahdollisimman tasaista ja nopeaa. Lisäksi optimointi auttaa parantamaan hyötysuhdetta, jolloin mahdollisimman suuri osa lähtöaineista reagoi substraatilla ja niitä ei mene hukkaan kaasun poistoon tai reaktorin seinille.

Ensimmäinen ja eniten kasvun nopeuteen ja tasaisuuteen vaikuttava tekijä on reaktorin geometria eli muoto. Muita optimoitavia muuttujia ovat lähtöaineiden virtausnopeudet ja niiden keskinäiset suhteet, kuten V/III-suhde, joka on V-ryhmän hydridin eli ammoniakin ja III-ryhmän halidin eli galliumkloridin suhde. Lisäksi reaktorin painetta ja lämpötilaa voidaan säätää. Koska moni muuttuja vaikuttaa toiseen, ei optimiratkaisua ole helppo saavuttaa

vaan monesti joudutaan tekemään kompromisseja tai hakemaan paikallista minimiä tai maksimia. Esimerkiksi tasainen kasvu voidaan saavuttaa usealla eri geometrialla. Kaikkien eri vaihtoehtojen läpi käyminen on loputon tehtävä ja siksi simulaatiotuloksista pitääkin pyrkiä löytämään muuttujien takana olevia yleispäteviä ilmiöitä. Käytännössä yhdellä kertaa voidaan muuttaa vain yhtä tekijää ja katsoa, miten se vaikuttaa, kun muut muuttujat pidetään vakioina. Tällöin ei tule sitä ongelmaa, että ei tiedetä mikä tekijä johti haluttuun lopputulokseen. Tällainen yritä ja erehdy taktiikka onkin aluksi hidasta, mutta nopeutuu, kun huomataan, miten muuttujat vaikuttavat lopputulokseen.

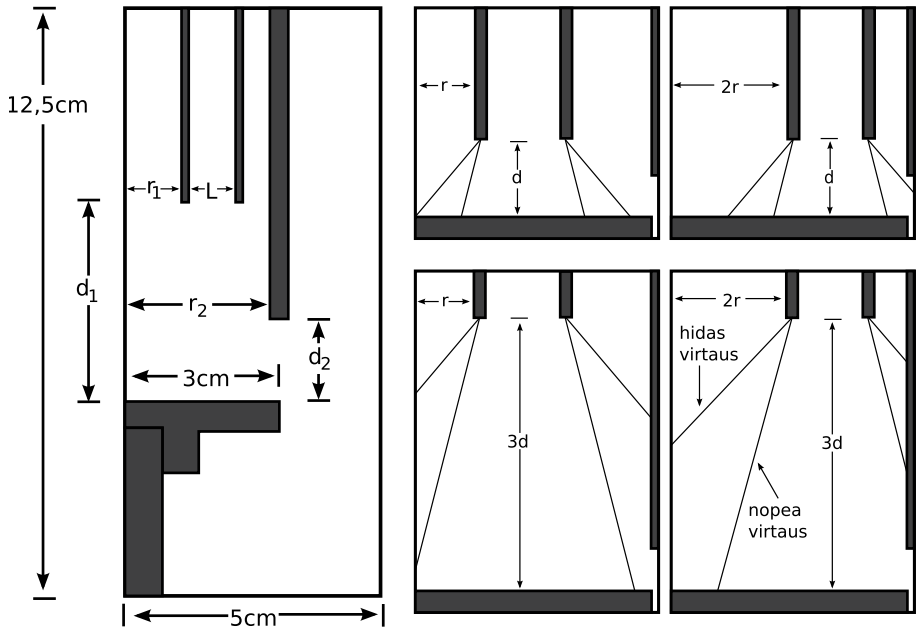
Pääasiassa simulaatioiden avulla on pyritty saamaan muuttujille sellaiset arvot, että kasvu kiekolla on tasaista. Jos kasvu ei ole tasaista, on kasvunopeuksien vertaileminen hankalaa. Käytännössä siis haetaan asetuksia muuttujille annettujen reunaehtojen puitteissa, joilla kasvu on tasaista, ja tämän jälkeen valitaan näistä paras. Reunaehtoina voisi olla esimerkiksi ammoniakkikaasupullosta saatava maksimivirtaus tai lämpötila-alue, jossa reaktio pitää tapahtua.

Kuvassa 4.1 vasemmalla on nimetty mallissa käytetyt muuttujat. Kuvassa on esitetty malli on pyörähdyssymmetrinen. Tästä syystä kuvan vasen reuna on avoin ja se toimii symmetria-akselina. Reaktorin sisin putki, jonka säde on r_1, on galliumkloridin sisääntuloputki. Tästä seuraava sisääntuloputki, jonka säde on L:n verran suurempi, on ammoniakin sisääntuloputki. Kolmas putki, jonka säde on r_2, on sisääntulokaasujen kuristinputki. Galliumkloridi- ja ammoniakkiputkien etäisyys suskeptorista on d_1 ja kuristinputken etäisyys suskeptorista vastaavasti d_2. Kuvan oikea reuna on reaktorikammion seinä. Kaasut virtaavat reaktoriin kuvan yläreunasta ja reaktorista ulos kuvan alareunasta.

Koska mikään simulaatiomalli ei ole täydellinen, pitää aina tuloksien yhteydessä miettiä, mikä on jäänyt pois ja miten se vaikuttaa saatuun tulokseen. Tässä simulaatiomallissa ei oteta huomioon kaasufaasireaktioita, jolloin ei ole järkevää tehdä geometriaa jossa lähtöaineet viettävät pitkän aikaa sisääntu-

loputken ja suskeptorin välissä sekoittuen. Tämä onkin otettu huomioon tuomalla sisääntuloputket lähelle suskeptoria (<7 cm) sekä pitämällä virtausnopeudet suurina. Suuri etäisyys suskeptorin ja sisääntulon välillä voi lisätä myös reaktorin seiniltä tulevien epäpuhtaushiukkasten määrää kiekolla [9]. Toinen ilmiö, jota tämä simulaatio ei mallinna, on kiteen laatu ja kiderakenne. Kiteen laatua on tutkittu sisääntuloputken funktiona ja on huomattu, että kiderakenne muuttuu monikiteiseksi kiekon keskellä etäisyyden d_1 (ks. kuva 4.1) ollessa 2 cm [9]. Monikiteisyys vähenee etäisyyden kasvaessa. Monikiteisyyden ajatellaan johtuvan pienestä V/III-suhteesta kiekon keskellä, koska ammoniakki ei ehdi diffusoitua reunalta keskelle. Tätä on havainnollistettu kuvassa 4.1 oikeassa yläkulmassa. Tämän takia pienillä etäisyyden d_1 arvoilla on riski, että galliumnitridi on monikiteistä. Käytännössä tällä mallilla kasvusta tulee hyvin epätasaista, kun sisääntuloputket ovat lähellä suskeptoria.

Kasvunopeuskuvaajissa on muistettava ottaa huomioon se seikka, että kasvua tapahtuu koko suskeptorilla, jonka säde on 30 mm, mutta 2 tuuman alustakiekon säde on vain yksi tuuma eli 25,4 mm. Mallissa kasvu tapahtuu siis samalla tavalla kaikille pinnoille.



Kuva 4.1. Vasemmalla reaktorin geometriaan liittyvät muuttujat. Oikealla ammoniakin diffuusio eri virtausnopeuksilla ja geometrioilla.

4.2 Kaasujen sisääntuloputkien säteiden vaikutus kasvuprofiiliin

Reaktorin parametrien optimoiminen on hyvä aloittaa tilanteesta, jossa sisääntuloputket ja kuristinputki ovat lähellä suskeptoria kuten kuvassa 4.2. Tällöin parametrien muutokset näkyvät selkeästi kasvunopeudessa ja sen tasaisuudessa ja kaasufaasireaktiot ovat vähäisiä. Koska galliumkloridi- ja ammoniakkiputket ovat vain 12 millimetrin päässä suskeptorista (d_1=0,012 m ja $d_2 \leq$ 0,012 m), tulisi GaN-kerroksesta todennäköisesti monikiteistä ja siksi tässä osiossa kokeiltua reaktorin geometriaa ei kannata soveltaa käytäntöön.

4.2.1 Galliumkloridiputken koon muuttaminen

Ensimmäiseksi on muutettu sisimmän putken sädettä r_1, kun ammoniakkiputki (toiseksi sisin putki, jonka säde on r_1+L ja etäisyys suskeptorista sama kuin sisemmällä pukella) on lähellä kuristinputkea, jonka säde r_2=26 mm.

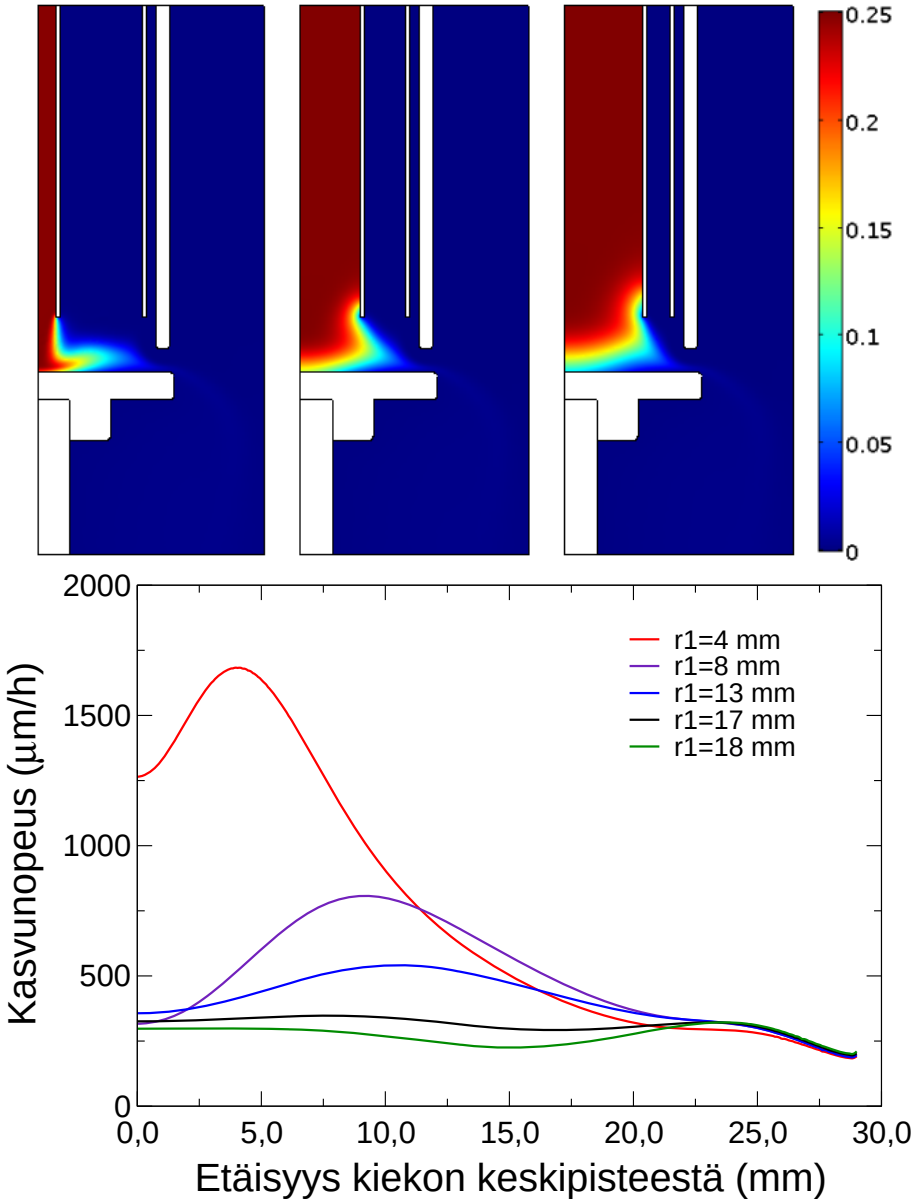
Taulukossa 4.1 on listattu kaikki mallin parametrit ja niiden arvot, kun galliumkloridiputken sädettä muutetaan.

Taulukko 4.1. Taulukko mallissa käytettävistä parametreistä.

parametri	arvo	parametri	arvo
r_1	muuttuu	$F_{GaCl\ putki1}$	50 sccm
d_1	12 mm	$F_{HCl\ putki1}$	$=F_{GaCl\ putki1}=50$ sccm
$r_1 + L$	23 mm	$F_{H2\ putki1}$	$=0.5*F_{GaCl\ putki1}=25$ sccm
r_2	26 mm	$F_{N2\ putki1}$	$=10*F_{GaCl\ putki1}=500$ sccm
d_2	5 mm	$F_{NH3\ putki2}$	$=V/III*F_{GaCl\ putki1}=4000$ sccm
paine	100 torr	V/III	80
T_kaasu	1223,15 K	$F_{N2\ putki2}$	$=F_{NH3\ putki2}/50=80$ sccm
T_seinä	1423,15 K	$F_{N2\ putki3}$	$=2*(F_{putki\ 1ja2})=9410$ sccm
ω	100 kierrosta/min	$F_{N2\ putki4}$	$=(F_{putki\ 1,2ja3})/3=4705$ sccm

Taulukosta 4.1 voidaan nähdä, että galliumkoridiputkessa vetykloridin, vedyn ja typen virtaukset on kiinnitetty galliumkloridin virtaukseen. Vastaavasti ammoniakkiputkessa ammoniakin määrä riippuu V/III-suhteesta ja reunimmaisissa putkissa typen määrä saadaan vakiokertoimella muiden putkien kokonaisvirtaamista.

Kuvassa 4.2 näkyy miten galliumkloridiputken säde vaikuttaa kasvun tasaisuuteen. Säteen ollessa pieni galliumkloridi jakautuu suskeptorille epätasaisesti ja kasvua tapahtuu enemmän kiekon keskellä. Sädettä kasvatettaessa galliumkloridi jakautuu tasaisemmin ja kasvukin on tasaisempaa. Galliumkloridin virtausnopeus pienenee säteen kasvaessa, jolloin se ei estä ammoniakin diffusoitumista kohti kiekon keskustaa. Lisäksi korkea V/III-suhde takaa, että ammoniakin määrä ei rajoita kasvua kiekon keskellä edes suurilla r_1:n arvoilla. Sisääntuloputkien ollessa näin lähellä suskeptoria ei pyörteitä pääse syntymään kiekon päälle. Tasaisin kasvu saadaan r_1:n ollessa 17 mm.



Kuva 4.2. Ylhäällä: geometria kolmella eri galliumkloridiputken säteellä: 4 mm, 13 mm ja 17 mm. Oikean reunan asteikko kertoo GaCl:n massaosuuden kaasussa.
Alhaalla: galliumkloridiputken säteen r_1 vaikutus kasvunopeuteen.

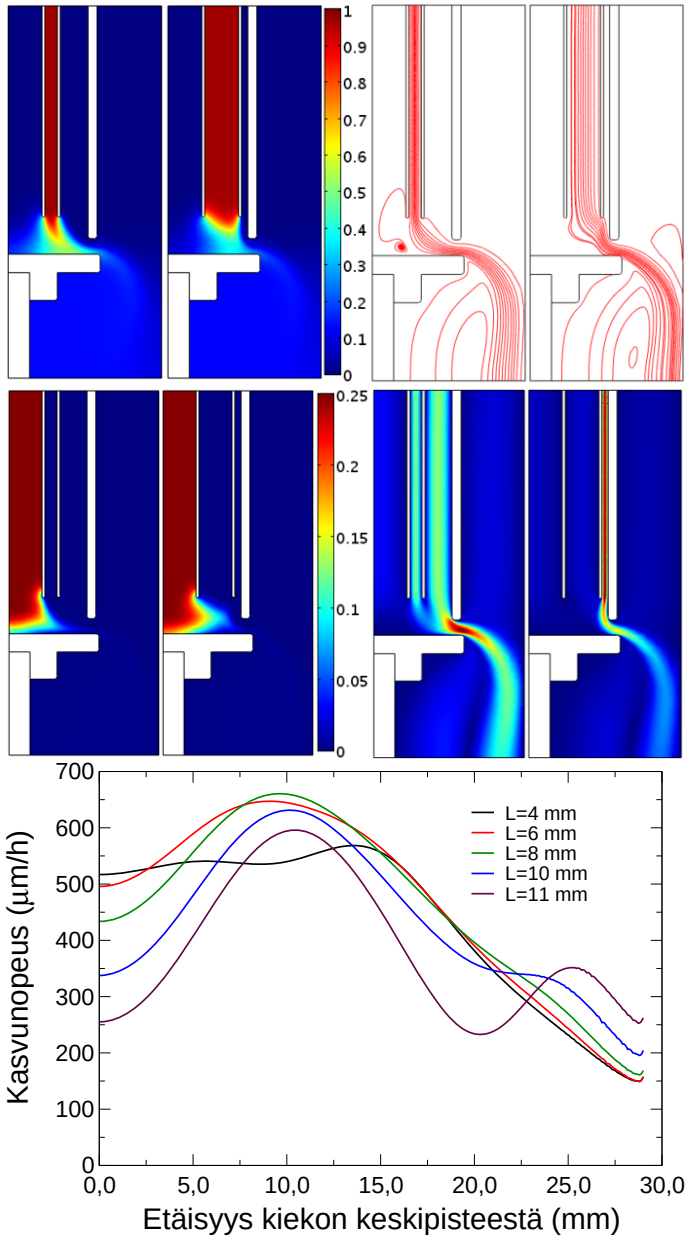
4.2.2 Ammoniakkiputken koon vaikutus kasvuun

Edellisessä kappaleessa huomattiin, että sisimmän putken säteen olisi hyvä olla 17 mm. Tällöin ammoniakkiputken kokoa ei voi kovin paljon muuttaa, joten kompromissina on laitettu sisimmän putken säteeksi r_1=11 mm.

Kasvukäyrästä nähdään kuvassa 4.3, että paras muoto saadaan pienimmällä putken säteellä L=4 mm. Kasvuprofiili on tällöin melko tasainen 15 millimetriin saakka ja laskee kiekon reunaa kohti mentäessä. Kun putken sädettä kasvatetaan, alkaa kasvu hidastua keskellä kiekkoa. Tähän on syynä ammoniakin väheneminen kiekon keskellä, joka näkyy kuvassa 4.3 ylhäällä massaosuus- ja virtausviivakuvista. Virtausnopeuskuvasta nähdään, että pienellä putken koolla ammoniakin virtaus on selkeästi nopeampaa sisäputkesta tuleviin kaasuihin verrattuna. Suuri virtausnopeus pyrkii painamaan sisäputkesta tulevia kaasuja lähemmäs kiekon keskustaa, jolloin ammoniakkikin pääsee diffusoitumaan paremmin kohti keskustaa. Suurella L:n arvolla ammoniakin nopeus pienenee ja galliumkloridin leviää nopeammin ja epätasaisemmin kohti reunaa, mikä näkyy kuvassa 4.3 keskellä.

Ammoniakkiputken lähestyessä kuristinputkea, alkaa typen virtausnopeus kolmannesta putkesta kasvaa merkittävästi. Oikean puoleisessa virtausnopeuskuvaajassa maksimivirtausnopeus on noin kaksi kertaa suurempi kuin vasemmanpuoleisessa kuvaajassa. Tätä ei kuvaajista näe, koska ne eivät ole samassa skaalassa. Maksimi sijoittuu juuri kuristinputken kohdalle. Typpivirtaus painaa ammoniakkia ja galliumkloridia kohti kiekkoa kuristimen kohdalla ja sen takia kasvukäyrässä on nähtävissä kohoama kuristimen kohdalla L:n ollessa suuri. Vastaavaa ilmiötä on nähty muuallakin [38].

Yleisesti putkien ollessa lähellä suskeptoria kannattaa sisäputken säde pitää suurena, jotta galliumkloridi jakautuu tasaisesti ja virtaus pienenä, jotta ammoniakkia pääsee kiekon keskelle. Vastaavasti ammoniakkiputken pieni säde lisää ammoniakin virtausnopeutta ja helpottaa ammoniakin diffuusiota kiekon keskelle.



Kuva 4.3. Ylhäällä: ammoniakin massaosuudet ja virtausviivat kahdella eri putken koolla. Kuvien välissä keskellä on yksikötön massaosuusasteikko.
Keskellä: galliumkloridin massaosuudet ja kaasujen kokonaisvirtausnopeudet.
Alhaalla: ammoniakkiputken koon vaikutus kasvuprofiiliin.

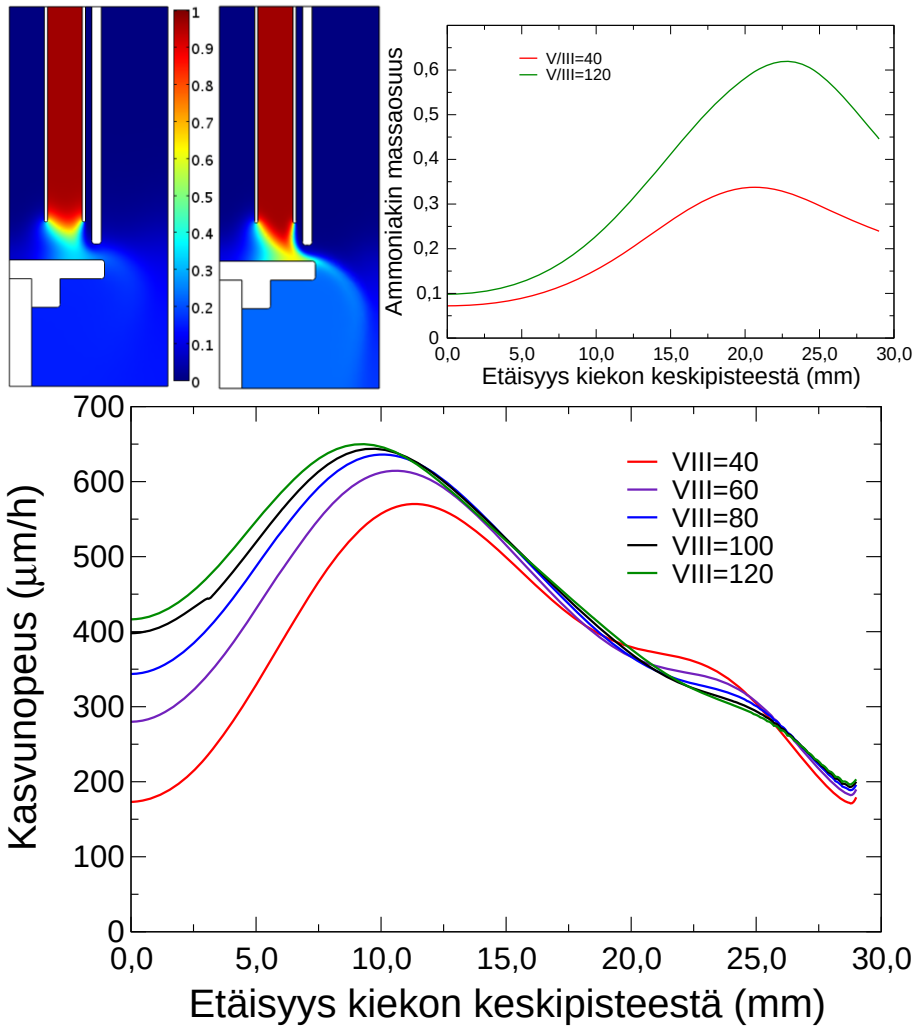
4.3 V/III-suhde

V/III-suhde kuvaa reaktoriin tulevan ammoniakin määrää suhteessa galliumkloridiin. Reunaehdoissa kaasujen virtausnopeudet ovat suoraan verrannollisia kaasujen määrään. V/III-suhteella voidaan siis säätää merkittävästi kaasujen virtauksia reaktorissa, kun kaasujen virtausnopeudet on kiinnitetty toisiinsa. Jos virtausnopeuksia haluaa muuttaa ilman, että galliumkloridin tai ammoniakin määrä muuttuu, täytyy kantajakaasuna toimivan typen (tai vedyn sisäputkessa) määrää muuttaa. Näissä esimerkeissä on typen määrä suhteessa muihin kaasuihin pidetty vakiona taulukon 4.1 mukaisesti ellei toisin mainita.

Virtausnopeudet vaikuttavat kasvunopeuteen ja -profiiliin reaktorin eri geometrioilla tai lämpötilagradientin arvoilla eri lailla, joten optimaalinen V/III-suhde on aina tapauskohtainen. Tässä kappaleessa käsitellään V/III-suhdetta eri sisääntuloputken etäisyyksillä d_1 ja galliumkloridin määrillä, joka siis myös säätää virtauksien määrää reaktorissa ja vaikuttaa kasvun suuruuteen.

4.3.1 Sisääntuloputket lähellä suskeptoria pienellä GaCl-virtauksella

V/III-suhdetta tutkitaan kolmella eri geometrialla, joista tässä kappaleessa käsitellään V/III-suhdetta sisääntuloputkien ollessa lähellä suskeptoria (d_1=12 mm ja galliumkloridin virtaus 50 sccm). Tilanne on esitetty kuvassa 4.4. Kuvasta nähdään heti, että suuri V/III-suhde lisää ammoniakin määrää kiekon keskellä ja näin ollen lisää myös galliumnitridin kasvua keskellä kiekkoa. Toisaalta suuri V/III-suhde pienentää hieman kasvua reunalla. Tähän saattaa olla syynä galliumkloridin väheneminen reunalla, koska galliumkloridin kulutus on keskellä kiekkoa suurempi. Kuvaajia tarkasteltaessa pitää aina muistaa, että kasvu ei riipu pelkästään lähtöaineiden paineesta tai massaosuudesta kiekolla vaan myös lähtöaineiden tasapainopaineesta, jota käsiteltiin luvussa 3.5. Tasapainopainetta on kuitenkin lähes mahdoton



Kuva 4.4. Ylhäällä vasemmalla: ammoniakin massaosuus reaktorissa kahdella V/III-suhteella 40 (vasen) ja 120 (oikea).
Ylhäällä oikealla: ammoniakin massaosuus kiekolla.
Alhaalla: V/III-suhteen vaikutus kasvunopeuteen sisääntuloputkien ollessa 12 millimetrin etäisyydellä kiekosta.

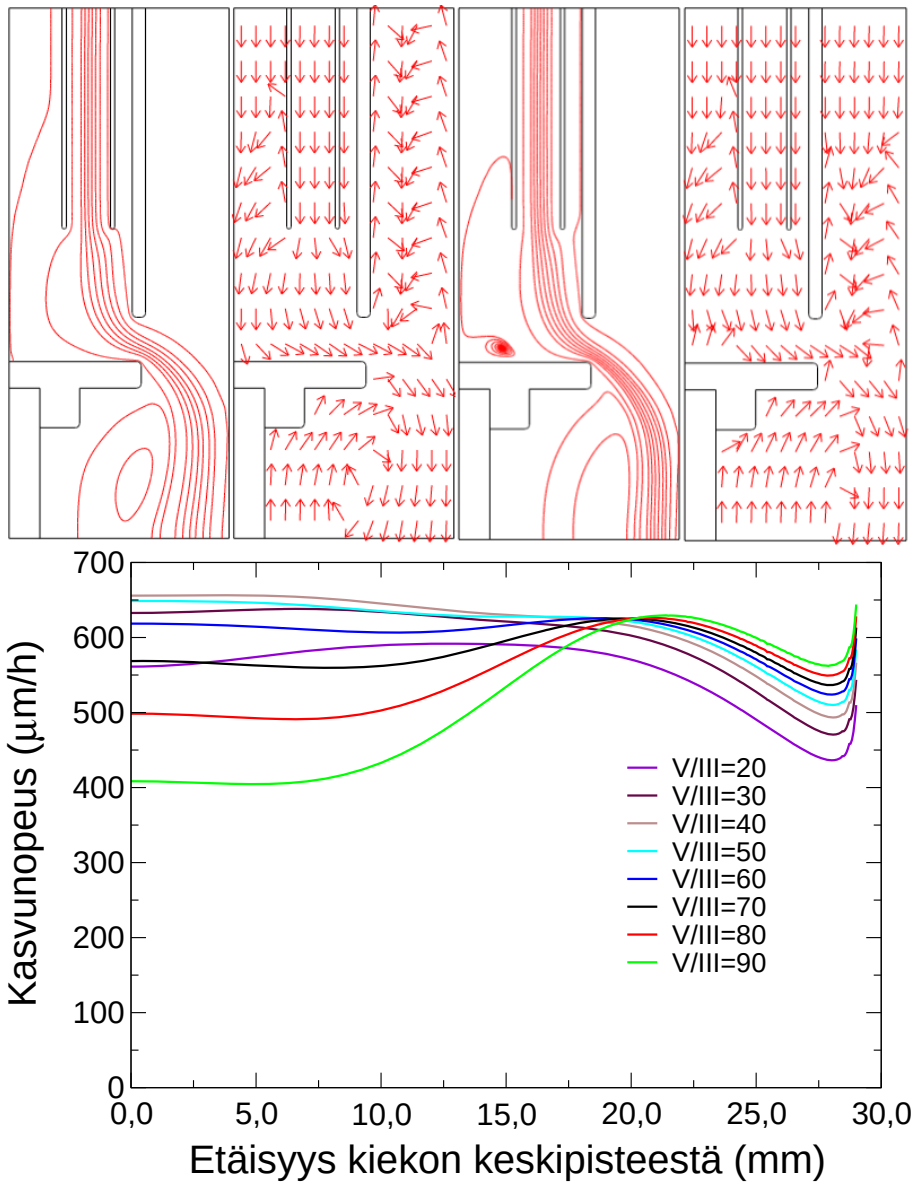
määrittää intuitiivisesti reaktorin eri paikoissa. Suuri V/III-suhde ei välttämättä ole paras ratkaisu tässäkään tapauksessa, koska selkeästi suurempi osa ammoniakista menee tällöin hukkaan reagoimatta kiekolla ollenkaan. Tämä näkyy ammoniakin suurempana osuutena suskeptorin alla.

4.3.2 Sisääntuloputket säätövälin puolessa välissä keskisuurella virtauksella

Seuraavaksi sisääntuloputket laitetaan 3 cm:n päähän suskeptorista ja galliumkloridin virtausta nostetaan 100 sccm:iin. Lisäksi muita parametrien muutoksia ovat d_2=10 mm ja r_1= 12 mm. Putkien etäisyyttä lisättäessä tulee heikosti esille uutena ilmiönä pyörteiden synty kiekon päälle. Galliumkloridin virtauksen kasvattaminen lisää ammoniakin pyörteilyä suurella V/III-suhteella, mutta vähentää sitä pienellä V/III-suhteella. Pyörteily on hankalasti nähtävissä virtauskuvaajista, mutta nuolikuvaaja kuvassa 4.5 ylhäällä oikealla paljastaa, että ammoniakin virtauksen suunta kääntyy ylöspäin keskellä kiekkoa. Pyörteily on niin pientä, että kokonaisvirtauksia tai galliumkloridin virtausta se ei muuta. Tästä huolimatta pyörteily vaikuttaa selkeästi galliumnitridin kasvunopeuteen. Kasvuprofiilissa on havaittavissa selkeä kuoppa kiekon keskellä V/III-suhteen ollessa yli 70. Tällöin ammoniakkiputkesta tulevan kaasun virtausnopeus on paljon suurempi kuin sisäputkesta tulevan kaasun virtausnopeus. Osa alaspäin suuntautuvasta ammoniakista kääntyy tämän takia kiekolla kohti keskustaa. Pyörteilyn voisi mahdollisesti poistaa lisäämällä kuristinputken etäisyyttä d_2 kiekosta, jolloin ammoniakin poistuminen helpottuu. Tämä olisi kuitenkin lähtöaineiden tuhlaamista. Toinen keino on pienentää sisäputken sädettä, jolloin sisäputken kaasujen virtausnopeus kasvaa. Paras tapa poistaa pyörre on pienentää V/III-suhdetta, jolloin virtausnopeudet muuttuvat ja lähtöaineiden käyttö tehostuu.

4.3.3 Sisääntuloputket ylhäällä suurella virtauksella

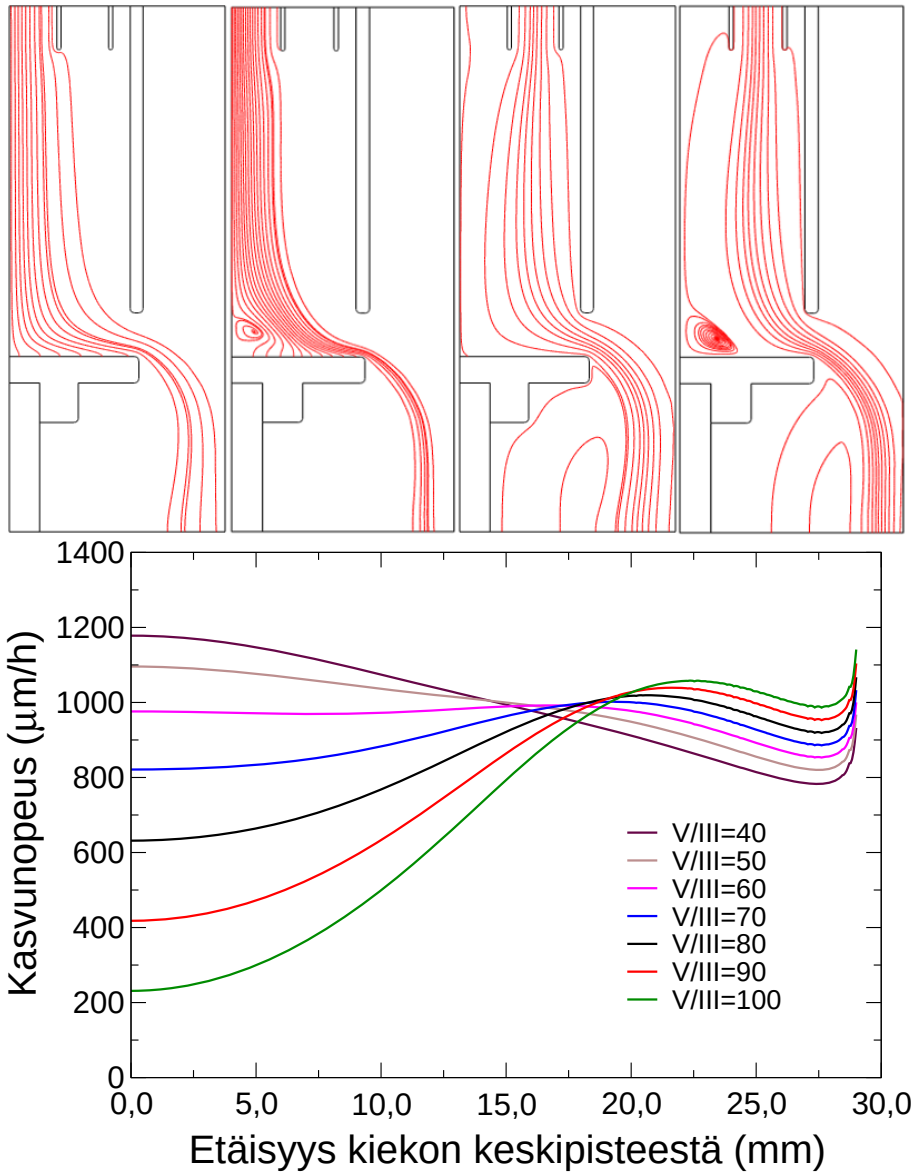
Viimeisenä esimerkkinä sisääntuloputket on nostettu 70 milimetrin etäisyydelle suskeptorista ja galliumkloridin virtaukseksi on asetettu 200 sccm. Lisäksi kuristinputken sädettä on kasvatettu 28 millimetriin. Taas havaitaan kuvassa 4.6 pieni pyörre kiekon keskellä suurilla V/III-suhteilla. Nyt myös galliumkloridi alkaa muodostaa pyörrettä. Tämä vähentää kasvua entisestään ja kasvuprofiiliin syntyy entistä suurempi kuoppa keskelle kiekkoa.



Kuva 4.5. Ylhäällä vasemmalta oikealle: ammoniakin virtausviivat V/III-suhteella 40, ammoniakin virtauksen suuntavektorit V/III-suhteella 40, ammoniakin virtausviivat V/III-suhteella 90 ja ammoniakin virtauksen suuntavektorit V/III-suhteella 90.
Alhaalla: galliumnitridin kasvunopeus eri V/III-suhteilla sisääntuloputkien etäisyydellä 30 mm ja galliumkloridin virtausnopeudella 100 sccm.

Yhteenvetona voidaan todeta, että sisääntuloputkien ollessa lähellä suskeptoria kannattaa käyttää suurta V/III-suhdetta, jotta ammoniakkia ehtii diffusoitua keskelle kiekkoa. Pienillä etäisyyksillä galliumkloridin virtauksen pitää olla riittävän pieni, jotteivät virtausnopeudet kasva liian suuriksi suurilla

V/III-suhteilla, jolloin virtauksesta alkaa tulla turbulenttia. Sisäputkien ollessa kauempana ammoniakkia ehtii hyvin diffusoitumaan keskelle kiekkoa pienilläkin V/III-suhteilla. Tällöin ongelmaksi syntyy pyörre, joka vähentää kasvua. Tämän takia suurilla sisäputken etäisyyksillä kannattaa käyttää vähän pienempää V/III-suhdetta, koska sillä on vaikutusta pyörteen syntyyn.



Kuva 4.6. Ylhäällä vasemmalta oikealle: GaCl:n virtausviivat V/III-suhteella 40, GaCl:n virtausviivat V/III-suhteella 100, ammoniakin virtausviivat V/III-suhteella 40 ja ammoniakin virtausviivat V/III-suhteella 100.
Alhaalla: galliumnitridin kasvunopeus eri V/III-suhteilla sisääntuloputkien etäisyydellä 70 mm ja galliumkloridin virtausnopeudella 200 sccm.

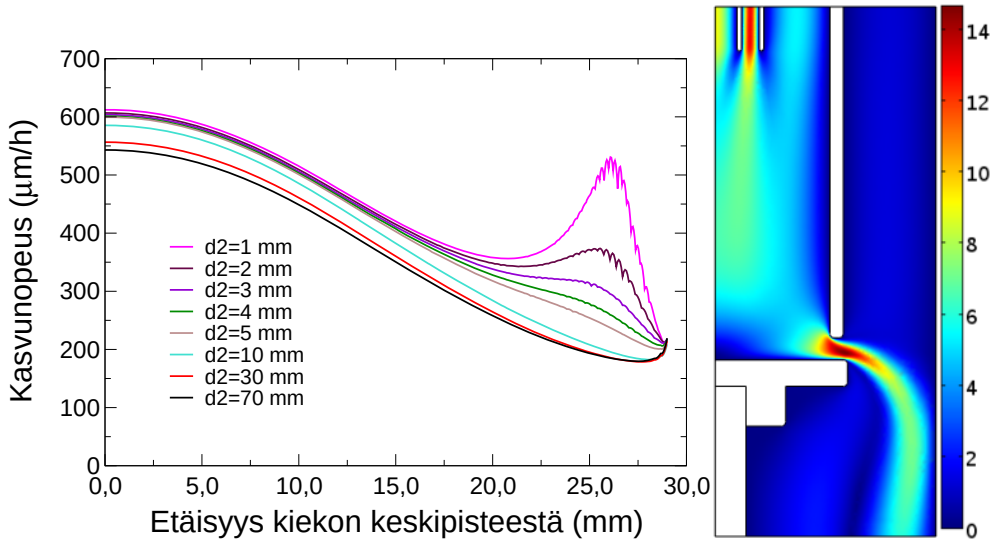
4.4 Kuristinputken sijainti

Kuristinputken ideana on ohjata lähtöaineet kohti kiekkoa ja estää niiden suora ohivirtaus poistoon. Kuristinputken vaikutusta on tutkittu MOVPE-reaktorin yhteydessä [38, 50]. Tällöin sisääntulossa ei erotella lähtöaineita eri putkiin, jolloin lähtöaineiden jakautuminen kiekolle on tasaisempaa. MOVPE:n yhteydessä kuristinputken hyöty on helposti havaittavissa, koska ilman kuristinta lähtöaineet virtaavat suskeptorista ohi toisin kuin HVPE:ssä jossa galliumkloridi ja ammoniakki tulevat omista putkistaan. HVPE:ssä lähtöaineet on siis jo reaktoriin tulessa jonkin verran keskitetty virtaamaan kohti suskeptoria.

4.4.1 Etäisyys suskeptorista

Simulaatiotuloksissa on havaittavissa yhteneväisyyksiä MOVPE:n ja HVPE:n välillä. Molemmissa tapauksissa kasvu nopeutuu, kun kuristinputki tuodaan lähemmäksi kiekkoa, mikä näkyy kuvassa 4.7. Tämä johtuu siitä, että pienempi osa lähtöaineista virtaa suoraan kiekon ohi ulostuloon. MOVPE-simulaatioissa [50] kasvunopeus lähes kaksinkertaistuu kuristimen ollessa lähellä kiekkoa. HVPE:ssä kasvunopeuden lisääntyminen on vain noin 10–20 %:n luokkaa, koska reunimmaisista putkista tulee vain kantajakaasuna toimivaa typpeä, joka myös ohjaa lähtöaineiden virtausta kohti kiekkoa.

Kuristimen ollessa hyvin lähellä kiekkoa (d2 $\leq$ 5 mm) virtaus kasvaa merkittävästi kuristimen alla ja kasvu nopeutuu tällä kohdalla. Tämä on nähtävissä erittäin selkeästi kuvan 4.7 ylemmässä kuvaajassa. Alemmassa kuvaajassa tulee hyvin esille kuinka kasvu lisääntyy kuristimen vaikutuksesta enemmän kiekon reunalla kuin keskellä. Tästä on selkeää hyötyä HVPE-reaktorissa, koska galliumnitridin kasvu on nopeampaa kiekon keskellä kuin reunoilla niin kauan kuin lähtöaineet eivät ole jakautuneet tasaisesti. Kuristimen avulla voidaan siis tasoittaa kasvuprofiilia. MOVPE:ssa vastaava hyöty on pienempi, koska lähtöaineet ovat jakautuneet tasaisesti sisääntulevassa kaasussa.

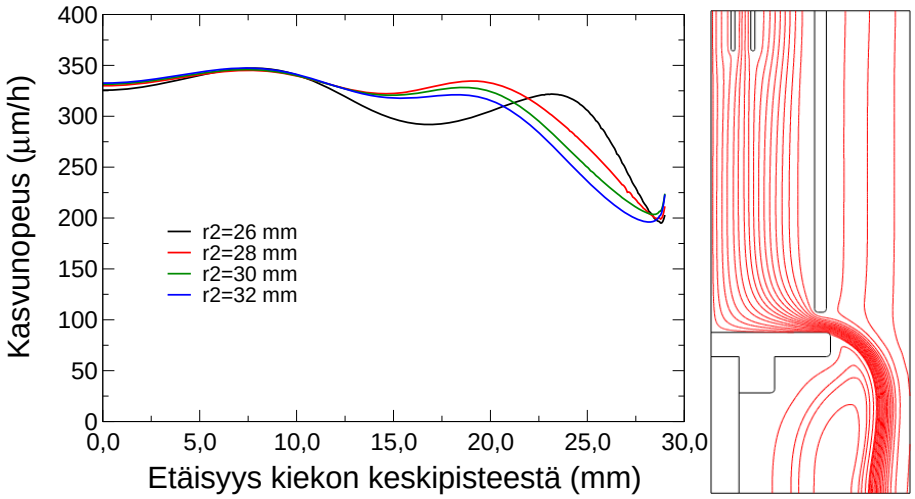


Kuva 4.7. Vasemmalla: kasvunopeus kuristinputken etäisyyden muuttuessa suskeptorista.
Oikealla: virtausnopeudet reaktorissa. Asteikon yksikkö on m/s.

4.4.2 Säde

Kuristinputken säteellä r_2 ei ole kovin paljon liikkumavaraa, koska sen sisällä on galliumkloridi- ja ammoniakkiputket. Säteen r_2 pienetessä kasvu nopeutuu kiekon keskellä ja jää pienemmäksi reunoilla. Navierin ja Stokesin yhtälöissä kuristinputken reunaehdoksi on asetettu "no-slip", jolloin kuristinputki hidastaa kaasun virtausta putken lähellä. "No-slip" -reunaehto tarkoittaa sitä, että kaasumolekyylit eivät pysty liukumaan tai liikkumaan rajapinnalla. Tämä ilmiö näkyy kuvassa 4.8. Kaasut virtaavat nopeammin keskellä putkea, joka lisää kasvua kiekon keskellä. Kuristinputken sädettä ei kannata tehdä tämän takia kiekkoa pienemmäksi ja hyvänä miniminä säteelle r_2 on 26 mm.

Vastaavasti kuristimen säteen kasvattaminen paljon yli kiekon leveyden 25,4 mm ei tuota parannusta. Osa kaasuista ohjautuu tällöin suoraan ohi kiekon, mikä hidastaa kasvua. Säteen kasvattaminen saattaa hieman tasoittaa kasvuprofiilia, mutta kasvunopeuden kustannuksella. Jatkossa säde r_2 on 28 mm, joka on hyvä kompromissi.



Kuva 4.8. Vasemmalla: kuristinputken säteen vaikutus kasvuprofiiliin sisääntuloputkien ollessa 12 mm:n etäisyydellä kiekosta. Oikealla: kaasun virtausviivat kuristinputken säteellä 26 mm, mistä nähdään kuristinputken reunan vaikutus kaasun virtaukseen.

4.5 Paineen vaikutus

Reaktorissa paineen vaihtelut paikan funktiona ovat suhteellisen pieniä ja tästä johtuen painegradientin vaikutus lopputuloksiin on häviävän pieni (taulukko 3.1, liikeyhtälö). Kaikki muut simulaatiot on tehty 100 torrin paineessa tämän kappaleen kokeita lukuun ottamatta, jolloin pienimmän ja suurimman paineen erotus on alle prosentin luokkaa keskimääräiseen paineeseen verrattuna. Vasta alle 10 torrin paineessa painegradientin erottaa selkeästi, mutta tällöinkin suurimmat paineen muutokset ovat sisääntuloputkissa ja suskeptorin reunoilla, mikä näkyy kuvassa 4.9. Lisäksi kuvasarjasta voi huomata, että maksimipaineen ja minimipaineen paikka muuttuu paineen kasvaessa.

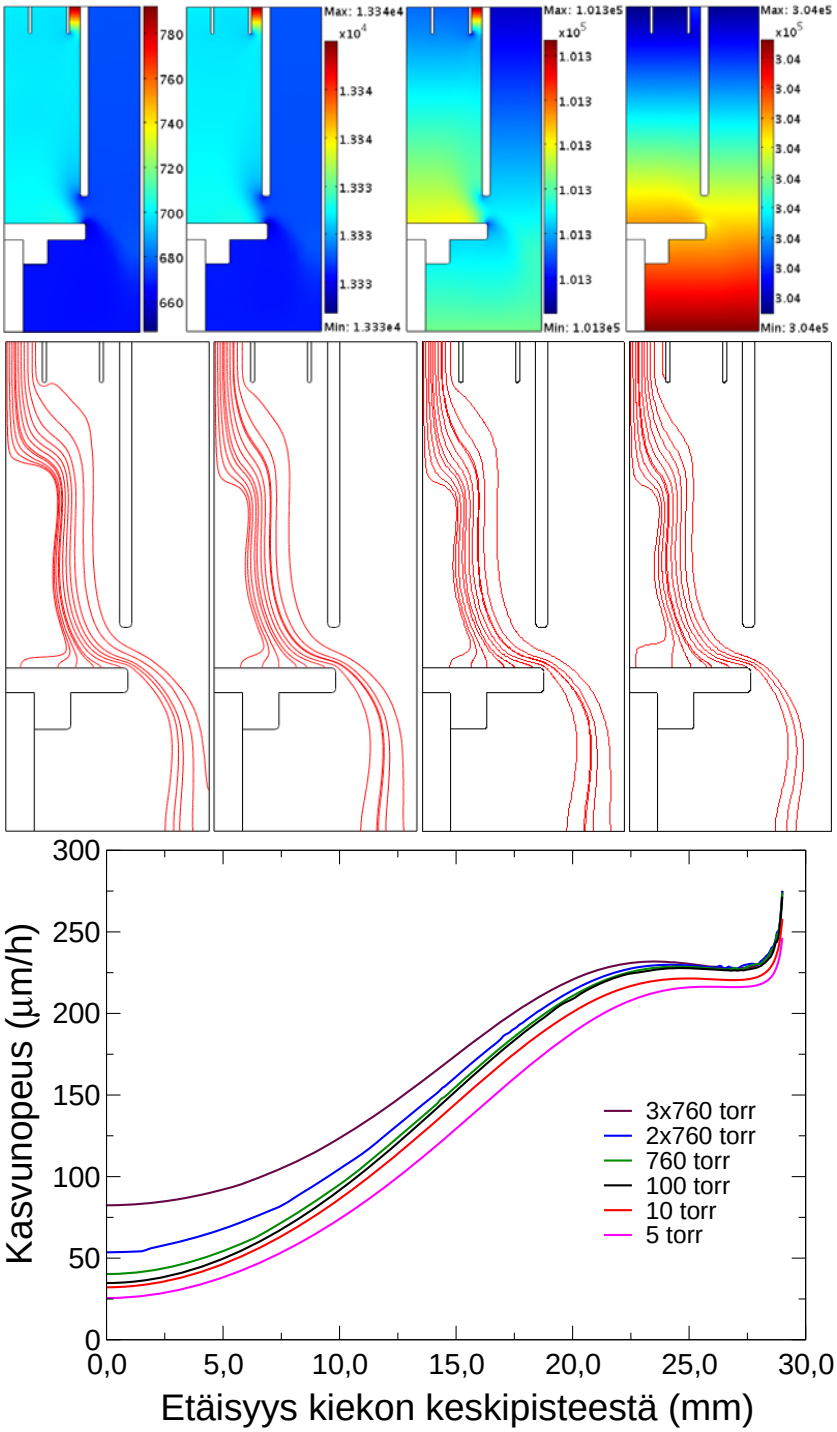
Reaktorin kokonaispaine sen sijaan vaikuttaa kahteen tekijään, jotka vuorostaan vaikuttavat galliumnitridin kasvuun kiekolla. Paineella on siis epäsuorasti vaikutusta kasvuprofiiliin. Ensimmäiseksi paine vaikuttaa kaasujen virtausnopeuteen sisääntuloputkissa. Virtausnopeus on suoraan verrannollinen painegradienttiin. Paineen laskiessa kasvava virtausnopeus lisää kiekon päälle syntyvää pyörrettä, mikä puolestaan vähentää kasvua kiekon keskellä kuvassa 4.9.

Kuvassa 4.10 on esitetty reaktorin kokonaispaineen vaikutus virtauksiin ja kasvunopeuteen kuvasta 4.9 poikkeavilla tuloputkien säteiden arvoilla. Kuvasta 4.9 nähdään, että paineen kasvaessa pyörteen säde pienenee. Tällöin kasvunopeus keskellä kasvaa, koska diffuusio ja sekoittuminen tuovat ammoniakkia eli kasvu on ammoniakkirajoitettua. Kuvasta 4.10 nähdään, että näillä virtauksilla pienellä paineella kasvunopeus on tasaista eli GaCl ja NH_3 sekoittuvat sopivasti. Painetta suurennettaessa nähdään kuinka suuri N_2-virtaus siirtää lähdeaineita kohti keskustaa. Tällöin kasvu on galliumkloridirajoitettua, koska se jää vain keskelle.

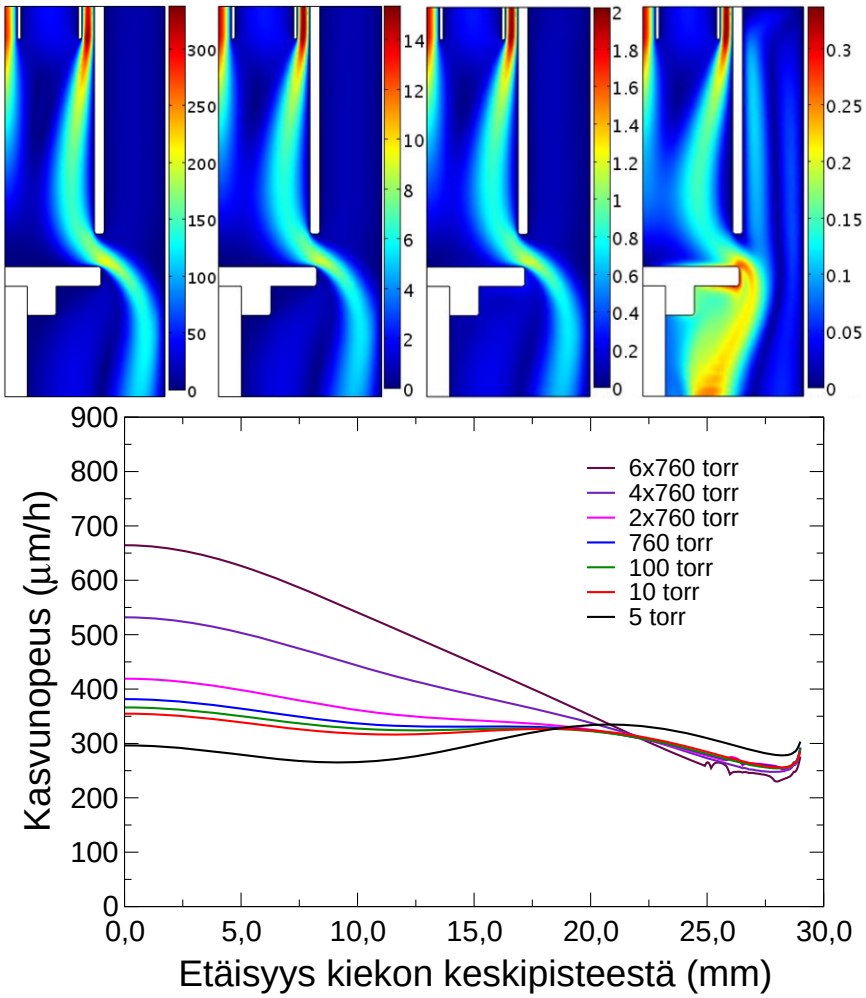
Simulaatioissa on havaittavissa kolme eri painealuetta, joissa kasvuprofiilit käyttäytyvät eri tavalla. Alempi raja on noin 10 torria ja ylempi raja noin 760 torrissa. Alle 10 torrin paineissa tapahtuu selkein muutos, joka johtuu ilmei-

sesti diffuusion paranemisesta. Käytännössä alle 10 torrin painetta saattaa olla hankala ylläpitää, jos reaktoriin virtaa koko ajan lisää lähtöaineita. Kaasujen virtausnopeudet kasvavat näillä kaasujen määrillä jopa satoihin metreihin sekunnissa ja se lisää pyörteiden syntymistä. Virtausnopeuden pienentämiseksi voi tietenkin vähentää reaktoriin tulevien kaasujen määrää, mutta jos galliumkoridin tai ammoniakin määrää pienentää niin se vähentää todennäköisesti myös kasvunopeutta. Painealueella 10–760 torria kasvukäyrät ovat lähes samanlaiset paineesta riippumatta. Vakio-olosuhteita haettaessa paine kannattaakin pitää tällä alueella. Yli 760 torrin paineessa virtausnopeudet ovat pieniä, mikä vähentää pyörteilyä kiekon päällä. Toisaalta diffuusio pienenee, mikä on huono asia, kun sisääntuloputket tuodaan lähelle suskeptoria. Kun virtausnopeudet ovat pieniä, kaasut lämpenevät reaktorissa enemmän ja tämä vaikuttaa kaasun tiheyteen ja sitä kautta virtauksiin. Kaasut pyrkivät hylkimään kuumia seiniä ja siirtymään kohti viileämpää keskustaa, mikä näkyy kuvan 4.10 virtausnopeuskuvaajassa oikeassa yläkulmassa. Tämä osaltaan lisää kasvua kiekon keskellä, mikä huonontaa kasvun tasaisuutta entisestään.

Hyvinä muistisääntöinä kaasujen virtauksille voidaan pitää seuraavia havaintoja: pieni paine parantaa diffuusiota, pieni virtausnopeus tuottaa laminaarisen virtauksen ja suuri virtausnopeus tuottaa turbulentin virtauksen.



Kuva 4.9. Ylhäällä: reaktorin painejakauma neljällä eri lähdön paineella: 5, 100, 760 ja 3x760 torria. Yksiköt ovat pascaleissa.
Keskellä: galliumkloridin virtausviivat neljässä eri paineessa: 5, 100, 760 ja 3x760 torria.
Alhaalla: paineen vaikutus kasvunopeuteen.



Kuva 4.10. Ylhäällä: virtausnopeudet neljässä eri paineessa: 5, 100, 2x760 ja 6x760 torria. Yksikkö kuvissa on m/s.
Alhaalla: paineen vaikutus kasvunopeuteen.

4.6 Reaktorin geometrian aiheuttama pyörre

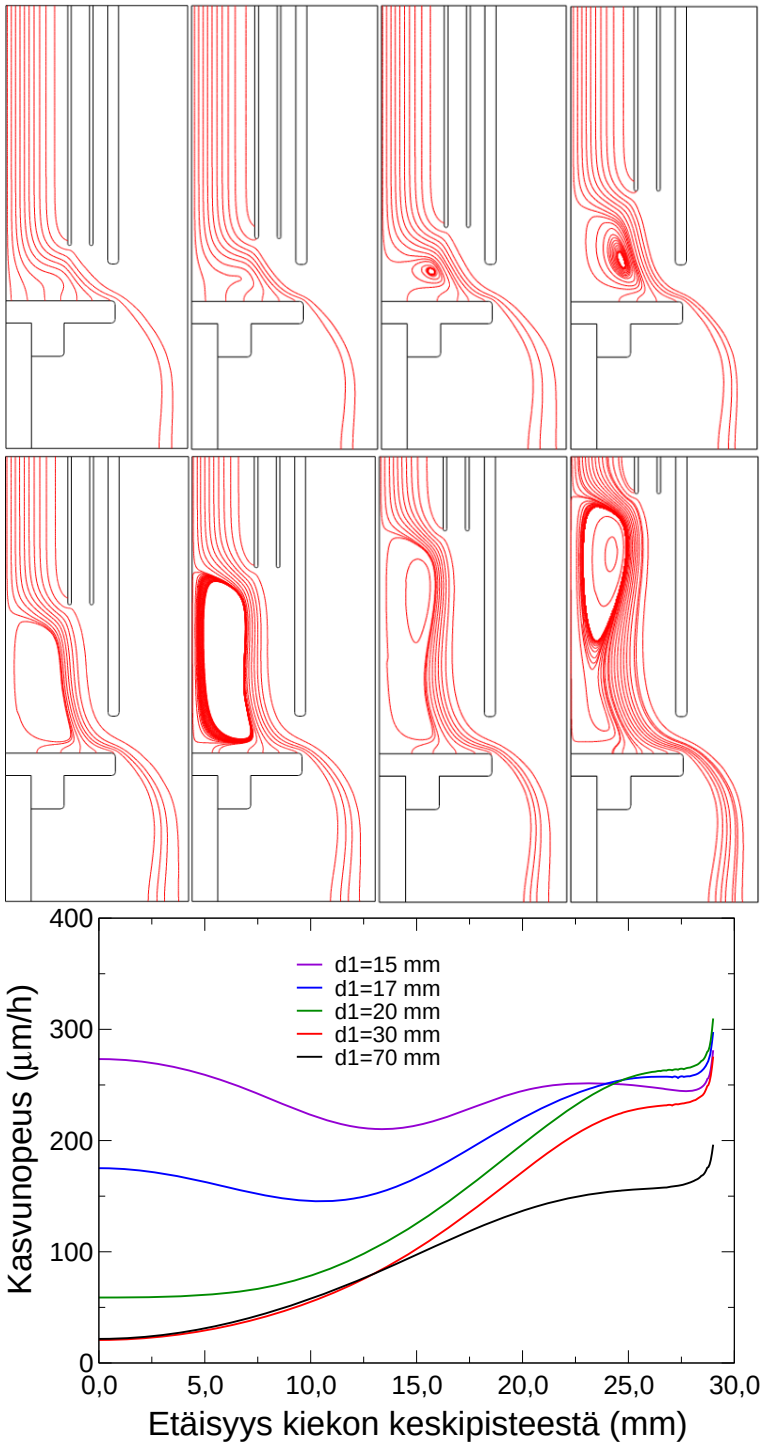
Aiemmin on jo nähty, että kiekon päälle syntyvä pyörre heikentää kasvua selkeästi. Tasaisen kasvuprofiilin edellytyksenä on pyörteetön laminaarinen virtaus kiekon päällä. Tässä osiossa tutkitaan tarkemmin pyörteen syntymiseen vaikuttavia tekijöitä ja niiden suuruutta.

Kahdessa ensimmäisessä kuvasarjassa kuvissa 4.11 ja 4.12 näkyy, kuinka reaktorin geometria vaikuttaa pyörteen syntyyn. Luvussa 4.2.1 todetaan, että sisäputken säteen r_1 pitää olla suuri, jotta kasvuprofiili olisi tasainen, kun sisääntuloputket ovat lähellä suskeptoria. Ensimmäisen kuvasarjan mukaan

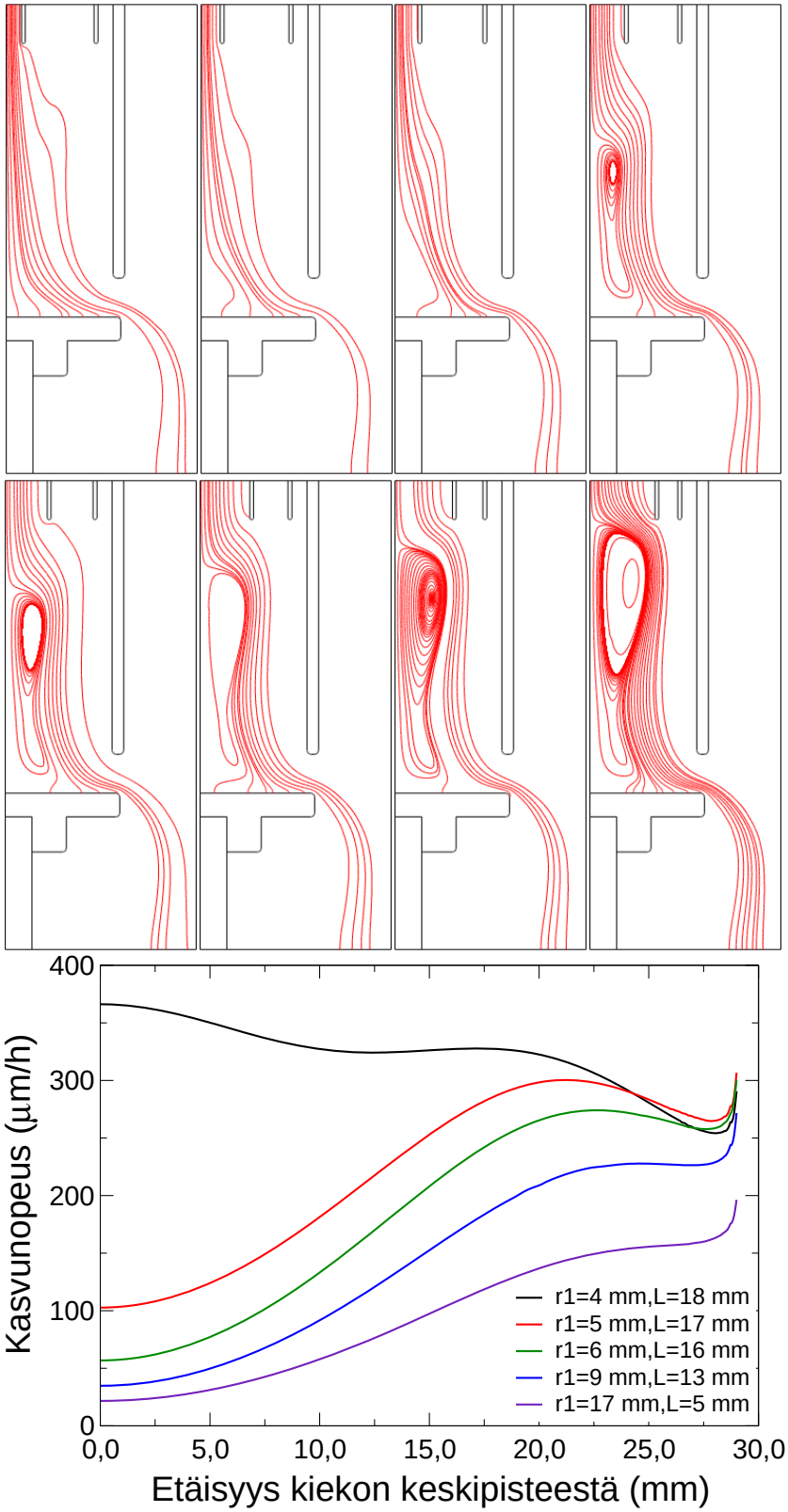
etäisyyden d_1 lisääminen kasvattaa pyörrettä, kun säde r_1 pidetään vakiona. Jo aivan pieni pyörteily vähentää kasvua merkittävästi pyörteen alla. Sisääntuloputkien ollessa ylhäällä ($d_1 \geq 15$ mm) ei säde r_1 voi kuitenkaan olla suuri. Kuvasarja 4.12 näyttää, että pyörre pienenee säteen r_1 pienetessä, kun d_1 on 70 mm.

Pyörteen syntyminen voidaan selittää putkista tulevalla kaasun määrällä. Suuresta V/III-suhteesta johtuen reunimmaisista putkista tulee paljon enemmän kaasua kuin galliumkloridiputkesta. Ilmiö on sama kuin kappaleessa 4.3.2, mutta paljon voimakkaampana. Sisäputkesta tuleva kaasu ei pysty painamaan ammoniakin ja typen virtausta kiekolla kohti ulostuloa vaan osa virtaa kohti keskustaa ja synnyttää pyörteen. Nyt pyörre on niin voimakas, että myös galliumkloridi ja muut sisäputkesta tulevat kaasut liittyvät pyörteeseen.

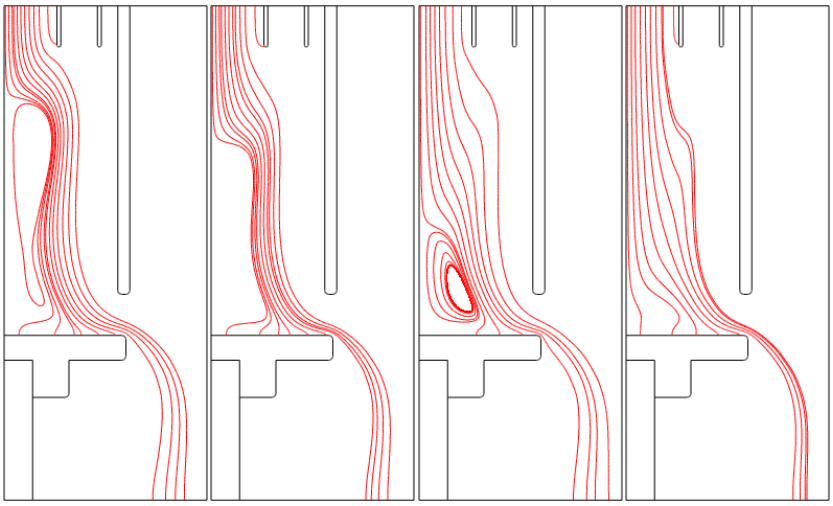
Ratkaisuja pyörteen poistamiseen on kolme. Säteen r_1 pienentäminen kasvattaa sisempien kaasujen virtausnopeutta ja pienentää ammoniakin virtausnopeutta, kunnes virtausnopeudet ovat tasapainossa ja pyörre häviää. Ongelman ratkaisee siis yhtä suuret virtausnopeudet sisääntuloputkissa. Jos geometriaa ei halua muuttaa niin virtausnopeudet voi tasata lisäämällä galliumkloridin määrää ja pienentämällä V/III-suhdetta samaan aikaan. Jos V/III-suhdetta tai geometriaa ei halua muuttaa niin viimeisenä vaihtoehtona on lisätä sisäputkesta tulevan inertin kantajakaasun määrää. Kuvasarjassa 4.13 lisätään ainoastaan sisäputkesta tulevan typen määrää, jolloin virtausnopeudet tasoittuvat ja pyörre häviää.



Kuva 4.11. Ylhäällä ja keskellä: galliumkloridin virtausviivat, kun GaCl-virtaus on 50 sccm ja d_1 saa arvot 15, 17, 20, 30, 40, 50, 60 ja 70 mm.
Alhaalla: kasvunopeus d_1:n eri arvoilla. Kuvasta nähdään kuinka pyörre vähentää kasvua kiekon keskellä, kun galliumkloridivirtaus on 50 sccm ja d_1 on yli 15 mm:n etäisyydellä suskeptorista.



Kuva 4.12. Ylhäällä ja keskellä: galliunkloridin virtausviivat, kun GaCl-virtaus on 50 sccm ja r_1 saa arvot 4, 5, 6, 9, 11, 13, 15 ja 17 mm.
Alhaalla: kasvunopeus r_1:n eri arvoilla. Kuvasta nähdään pyörteen vaikutus kasvunopeuteen.



Kuva 4.13. Galliumkloridin virtausviivat, kun typen määrää muutetaan. Typen suhde galliumkloridiin sisäputkessa vasemmalta oikealle: 10, 20, 40, 60. Kuvasta nähdään kuinka virtausnopeuden kasvattaminen sisäputkessa poistaa pyörteen.

Luku 5

Yhteenveto

Tässä työssä simuloitiin HVPE-kaasufaasireaktoria. Simulaatiota varten tehtiin malli, jossa käytetään Navierin ja Stokesin virtausyhtälöitä mallintamaan kaasujen virtauksia, Maxwellin ja Stefanin diffuusioyhtälöitä mallintamaan monikomponenttikaasujen diffuusiota, Fourierin lakia kuvaamaan lämmönjohtumista sekä Hertzin ja Knudsenin tasapainopaineyhtälöitä mallintamaan galliumnitridin kasvua suskeptorin päällä olevalla safiirikiekolla. Malli ratkaistiin kaupallisella virtauslaskentaohjelmalla, joka käyttää elementtimenetelmää mallin yhtälöiden ratkaisuun. Hertzin ja Knudsenin yhtälöiden vaatimat tasapainopaineet ratkaistiin analyyttisesti tässä opinnäytetyössä, koska laskentaohjelmisto ei tätä pystynyt numeerisesti tekemään. Mallissa oleviin yhtälöihin etsittiin vaadittavat fysikaaliset parametrit ja vakiot tai ne arvioitiin artikkeleiden perusteella.

Mallin avulla simuloitiin HVPE-reaktoria muuttamalla reaktorikammion geometriaa, kaasujen V/III-suhdetta, reaktorin painetta sekä kaasujen virtausnopeutta. Reaktorikammion geometriaa muutettaessa huomattiin, kuinka sisääntuloputkien etäisyys vaikutti kasvuprofiilin tasaisuuteen. Sisääntuloputkien ollessa kaukana suskeptorista kasvuprofiili oli tasaisempi, mutta kaasufaasireaktiot ovat tällöin suurempia. Sisääntuloputkien ollessa lähellä suskeptoria tuli kaasujen diffuusio ja tasainen jakautuminen ongelmaksi. Kaasujen V/III-suhde vaikutti virtausnopeuksiin ja suurin V/III-suhde ei aina

tuottanut parasta kasvuprofiilia. Paineen muuttamisella ei ollut niin suurta vaikutusta kasvunopeuteen kuin muilla muuttujilla, mutta paine vaikuttaa virtauksien laminaarisuuteen. Kaasujen virtausnopeuksilla on suuri vaikutus suskeptorin päälle syntyvään pyörteeseen, joka heikensi kasvunopeutta ja -profiilia.

Tulosten perusteella reaktorin sisääntuloputket kannattaa tuoda lähelle suskeptoria, jotta pyörteilyä ei syntyisi suskeptorin päällä. Kun sisääntuloputket ovat lähellä suskeptoria, pitää kaasujen virtausten olla pieniä, jotta ammoniakkia pääsee diffusoitumaan keskelle kiekkoa. Tästä seuraa matala kasvunopeus. Kasvunopeutta saataisiin kasvatettua, kun sisäkkäisiä ammoniakki- ja galliumkloridiputkia olisi enemmän. Tällöin kaasut saataisiin jakautumaan tasaisemmin kasvualustalle ja virtausnopeuksia voitaisiin nostaa. MOVPE-reaktoreissa käytettyä suihkupäätä, jossa kaasut tulevat vierekkäisistä reijistä, kannattaisi kokeilla tästä syystä. HVPE-reaktorissa saattaisi suihkupään reikien tukkeutuminen olla kuitenkin ongelmana. Sisääntuloputkien pieni etäisyys suskeptorista ja virtausnopeuksien kasvattaminen auttaa pienentämään myös edellä mainittuja kaasufaasireaktioita. V/III-suhteen voi optimoida tarkasti vasta, kun reaktorin tarkka geometria on tiedossa.

Varsinaisen HVPE-reaktorin käyttöönoton jälkeen voidaan simulaatiomallia verrata kokeellisiin tuloksiin. Tämän opinnäytetyön aikana ei reaktori ollut vielä käyttökunnossa. Simulaatiomallissa havaitut ilmiöt ja kasvunopeudet eivät ole määrällisesti täysin tarkkoja vaan niissä voidaan joutua käyttämään korjauskertoimia oikeiden määrällisten tulosten saamiseksi. Tämä edellyttää kuitenkin mallin ja kokeellisten tulosten vertailua. Aiemmissa kappaleissa mainittujen virhelähteiden vaikutusta kannattaa tutkia mallin tarkentamiseksi. Simulaatiomallilla pystytään kuitenkin mallintamaan suhteellista kasvunopeutta ja pinnan kasvuprofiilia siinä määrin, että mallin ja käytännön kokeiden avulla voidaan suunnitella parempia reaktiokammioiden geometrioita ja prosessiasetuksia.

Lähdeluettelo

[1] F. Dwikusuma, *Sapphire Surface Preparation and GaN Nucleation by Hydride Vapor Phase Epitaxy*, väitöskirja, University of Madison, Wisconsin (2003).

[2] J. Sinkkonen, *Puolijohdeteknologian perusteet*, Otakustantamo 1996.

[3] J. I. Pankove, E. A. Miller ja J. E. Berkeyhaiser, RCA Review **32** (1971) 383.

[4] J. I. Pankove, E. A. Miller ja J. E. Berkeyhaiser, Journal of Luminescense **5** (1972) 84.

[5] J. Pankove, M. Duffy, E. Miller ja J. Berkeyhaiser, Journal of Luminescence **8** (1972) 89.

[6] S. Nakamura, T. Mukai ja M. Senoh, *Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostucture blue-light-emitting diodes*, Applied Physics Letters **64** (1994) 1687–1689.

[7] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku ja Y. Sugimoto, *InGaN-Based Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes*, Japanese Journal of Applied Physics **35** (1996) L74–L76.

[8] H. Maruska ja J. Tietjen, *The Preparation and Properties of Vapor-Deposited Single-Crystalline GaN*, Applied Physics Letters **15** (1969) 327–329.

[9] T. Kuech, S. Safvi, N. Perkins, M. Horton ja R. Matyi, *Effect of reactor geometry and growth parameters on the uniformity and material properties of GaN/sapphire growth by hydride vapor-phase epitaxy*, Journal of Crystal Growth **182** (1997) 233–240.

[10] M. Kelly, R. Vaudo, V. Phanse, L. Görgens, O. Ambacher ja M. Stutzmann, *Large Free-Standing GaN Substrates by Hydride Vapor Phase*

Epitaxy and Laser-Induced Liftoff, Japanese Journal of Applied Physics **38** (1999) L217–L219.

[11] C. Dam, A. Grzegorczyk, P. Hageman, R. Dorsman, C. Kleijn ja P. Larsen, *The effect of HVPE reactor geometry on GaN growth rate–experiments versus simulations*, Journal of Crystal Growth **271** (2004) 192–199.

[12] Y. Andre, A. Trassoudaine, J. Tourret, R. Cadoret, E. Gil, D. Castelluci, O. Aoude ja P. Disseix, *Low dislocation density high-quality thick hydride vapour phase epitaxy (HVPE) GaN layers*, Journal of Crystal Growth **306** (2007) 86–93.

[13] K. Lee ja K. Auh, *Dislocation Density of GaN Growth by Hydride Vapor Phase Epitaxy*, MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research **6**.

[14] W. Utsumi, H. Saitoh, H. Kaneko, T. Watanuki, K. Aoki ja O. Shimomura, *Congruent melting of gallium nitride at 6 GPa and its application to single-crystal growth*, Nature Materials **2** (2003) 735–738.

[15] M. Boćkowski, I. Grzegory, S. Krukowski, B. Lucznik, M. Wróblewski, G. Kamler, J. Borysiuk, P. Kwiatkowski, K. Jasik ja S. Porowski, *Deposition of bulk GaN from solution in gallium under high N_2 pressure on silicon carbide and sapphire substrates*, Journal of Crystal Growth **270** (2004) 409–419.

[16] M. Boćkowski, I. Grzegory, S. Krukowski, B. Lucznik, M. Wróblewski, G. Kamler, J. Borysiuk, P. Kwiatkowski, K. Jasik ja S. Porowski, *Gallium nitride growth on sapphire/GaN templates at high pressure and high temperatures*, Journal of Crystal Growth **274** (2005) 55–64.

[17] M. D'Evelyn, H. Hong, D.-S. Park, H. Lu, E. Kaminsky, R. Melkote, P. Perlin, M. Lesczynski, S. Porowski ja R. Molnar, *Bulk GaN crystal growth by the high-pressure ammonothermal method*, Journal of Crystal Growth **300** (2007) 11–16.

[18] D. Ehrentraut ja T. Fukuda, *Prospects for the ammonothermal growth of large GaN crystal*, Journal of Crystal Growth **305** (2007) 304–310.

[19] D. Yoon, T. Shin, H. Lee, K. Chung ja M. Kang, *Bulk GaN single crystal growth for substrate by solvent-thermal method*, Physica Status Solidi (c) **1** (2004) 2441–2444.

[20] P. Baranov, E. Mokhov, A. Ostroumov, M. Ramm, M. Ramm, V. Ratnikov, A. Roenkov, Y. Vodakov, A. Wolfson, G. Saparin, S. Karpov,

D. Zimina, Y. Makarov ja H. Juergensen, *Current status of GaN crystal growth by sublimation sandwich technique*, MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research **3**.

[21] B. Meyer ja W. Zhang, *Growth of GaN quasi-substrates by hydride vapor phase epitaxy*, Physica Status Solidi (c) (2003) 1571–1582.

[22] A. Melton ja J. Pakove, *GaN growth on sapphire*, Journal of Crystal Growth **178** (1997) 168–173.

[23] J. Weyher, S. Muller, I. Grzegory ja S. Porowski, *Chemical polishing of bulk and epitaxial GaN*, Journal of Crystal Growth **182** (1997) 17–22.

[24] T. Moustakas, T. Lei ja R. Molnar, *Growth of GaN by ECR-assisted MBE*, Physica B: Condensed Matter **185** (1993) 36–49.

[25] B. Monemar, H. Larsson, C. Hemmingsson, I. Ivanov ja D. Gogova, *Growth of thick GaN layers with hydride vapour phase epitaxy*, Journal of Crystal Growth **281** (2005) 17–31.

[26] T. Detchprohm, K. Hiramatsu, K. Itoh ja I. Akasaki, *Relaxation Process of the Thermal Strain in the GaN/Al_2O_3 Heterostructure and Determination of the Intrinsic Lattice Constants of GaN Free from the Strain*, Japanese Journal of Applied Physics **31** (1992) 1454–1456.

[27] P. Kempisty, B. Lucznik, B. Pastuszka, I. Grzegary, M. Bockowski, S. Krukowski ja S. Porowski, *CFD and reaction computational analysis of the growth of GaN by HVPE method*, Journal of Crystal Growth **296** (2006) 31–42.

[28] S. Liu ja D. Stevenson, *Growth Kinetics and Catalytic Effects in the Vapor Phase Epitaxy of Gallium Nitride*, Journal of Electrochemical Society **125** (1978) 1161–1169.

[29] A. Segal, A. Kondratyev, S. Karpov, D. Martin, V. Wagner ja M. Ilegems, *Surface chemistry and transport effects in GaN hydride vapor phase epitaxy*, Journal of Crystal Growth **270** (2004) 384–395.

[30] V. Ban, *Mass Spectrometric Studies of Vapor-Phase Crystal Growth*, Journal of Electrochemical Society **119** (1972) 761–765.

[31] A. Koukitu, S. Hama, T. Taki ja H. Seki, *Thermodynamic Analysis of Hydride Vapor Phase Epitaxy of GaN*, Japanese Journal of Applied Physics **37** (1998) 762–765.

[32] A. Koukitu ja K. Yoshinao, *Thermodynamic analysis of group III nitrides grown by metal-organic vapour-phase epitaxy (MOVPE), hydride (or halide) vapour-phase epitaxy (HVPE) and molecular beam epitaxy (MBE)*, Journal of Physics: Condensed Matter **13** (2001) 6907–6934.

[33] A. Koukitu, J. Kikuchi, Y. Kangawa ja Y. Kumagai, *Thermodynamic analysis of AlGaN HVPE growth*, Journal of Crystal Growth **281** (2005) 47–54.

[34] H. Lee ja J. Harris, *Vapor phase epitaxy of GaN using $GaCl_3/N_2$ and NH_3/N_2*, Journal of Crystal Growth **169** (1996) 689–696.

[35] S. Karpov, D. Zimina, Y. Makarov, B. Beaumont, G. Nataf, B. Gibart, M. Heuken, H. Jurgensen ja A. Krishnan, *Modeling Study of Hydride Vapor Phase Epitaxy of GaN*, Physica Status Solidi (a) **176** (1999) 439–442.

[36] M. Meyyappan, *Modeling of GaN hydride vapor phase epitaxy*, Journal of Vacuum Science Technology A **16** (1998) 685–688.

[37] R. Molnar, W. Götz, L. Romano ja N. Johnson, *Growth of gallium nitride by hydride vapor-phase epitaxy*, Journal of Crystal Growth **178** (1997) 147–156.

[38] Y. Guo, *Reactor Design Optimization Based on Computational Modeling of the OMVPE Process*, diplomityö, Simon Frazer university (2006).

[39] A. Nikolaev, Y. Melnik, N. Kuznetsov, A. Strelchuk, A. Kovarsky, K. Vassilevski ja V. Dmitriev, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **482** (1998) 251.

[40] R. Bird, W. Stewart ja E. Lightfoot, *Transport Phenomena*, John Wiley et Sons 2002, 2. painos.

[41] C. Kleijn, T. van der Meer ja C. Hoogendoorn, *A Mathematical Model for LPCVD in a Single Wafer Reactor*, Journal of Electrochemical Society **136** (1989) 3423–3433.

[42] W. Cheney ja D. Kincaid, *Numerical Mathematics and Computing*, Brooks/Cole Publishing Company 1999.

[43] C. Wilke, *A Viscosity Equation for Gas Mixtures*, Journal of Chemical Physics **18** (1950) 517–519.

[44] A. Fenghour, W. Wakeham, V. Vesovic, J. Watson, J. Millat ja E. Vogel, *The Viscosity of Ammonia*, Journal of Physical and Chemical Reference Data **24** (1995) 1649–1667.

[45] J. Ferziger ja H. Kaper, *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases*, North-Holland 1972.

[46] S. Chapman ja T. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, Cambridge University Press 1970.

[47] J. Hirschfelder, C. Curtiss ja R. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley 1964.

[48] M. Manninen ja R. Nieminen, *Pintafysiikka*, Gummerus OY 1988.

[49] S. Karpov, V. Prokofyev, E. Yakovlev, R. Talalaev ja Y. Makarov, *Novel approach to simulation of group-III nitrides growth by MOVPE*, MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research **4** (1999) 1–7.

[50] Y. Guo, O. Pitts, W. Jiang ja S. Watkins, *Numerical optimization of an optical showerhead reactor design for organometallic vapor phase epitaxy*, Journal of Crystal Growth **297** (2006) 345–351.