

# 氨热法生长氮化镓晶体中传热传质的研究

姜燕妮 陈启生 李 炜 颜君毅

(中国科学院力学研究所国家微重力实验室, 北京 100190)

**摘 要** 本文利用基于非正交网格的二阶精度有限体积法, 对氨热法生长过程中温度场和流场进行了模拟, 其中隔板开孔率分别为 10% (中心开孔 5%, 侧壁与隔板边缘开孔 5%) 和 20% (中心开孔 10%, 侧壁与隔板边缘开孔 10%)。通过对流场和温度场的分析, 了解了高压釜内部营养素的运输及溶液结晶的本质。结果显示在釜底的多孔介质层流动较弱, 在流体层流动较强。在多孔介质层热量的运输主要通过热传导; 在流体层中, 流体与原料的分界处以及流体和高压釜的侧壁出现了大的温度梯度。

**关键词** 氨热法; 氮化镓; 温度场和流场

**中图分类号:** TK124 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253 231X(2009)09-1552-03

## INVESTIGATION ON HEAT AND MASS TRANSFER IN AMMONO-THERMAL GROWTHS OF SINGLE GaN CRYSTALS

JIANG Yan-Ni CHEN Qi-Sheng LI Wei YAN Jun-Yi

(National Microgravity Laboratory, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences,  
15 Beisihuanxi Road, Beijing 100190, China)

**Abstract** In this paper, we employ a finite-volume program based on the non-orthogonal grid and the 2nd-order space discretization to investigate the temperature and flow fields in the ammonothermal growths of single GaN crystals, with the baffle openings of 10% (central opening of 5% and ring opening of 5%) and 20% (central opening of 10% and ring opening of 10%) in the cross-sectional area. By analyzing the flow and temperature fields, we can understand the mechanism of the nutrient transport inside the autoclave and crystal growth from solution. The simulation results show that, the flow in the porous layer is weak, while that is strong in the fluid layer. The heat transfer in the porous layer is mainly through conduction. In the fluid layer, a large temperature gradient exists at the fluid/charge interface and the fluid/autoclave interface.

**Key words** ammonothermal; GaN; temperature and flow fields

## 0 引 言

氮化镓晶体是继硅和砷化镓之后发展起来的第三代半导体材料。氮化镓能用于制造蓝、绿、紫外发光二极管(LED)和激光二极管(LD)、以及高温和高功率电子器件。发光二极管可以用于手机、照明和显示仪器, 可以直接将注入的电流转化成光, 具有效率高等特点。

氮化镓单晶虽然用途广泛, 但是由于三族氮化物具有较高的熔点温度和较高的分解压力, 氮化镓晶体生长较难。利用熔体法或气相法生长时, 氮化镓在高温下能分解成金属和氮气或者氮原子。为了阻碍这种分解, 通常使用较高的氨气压或氮气压。氨热法生长氮化镓单晶目前为晶体生长研究的前沿。

1932 年 Johnson 等人<sup>[1]</sup> 将  $\text{NH}_3$  通过热的液态 Ga, 第一次合成 GaN 多晶。1968 年 Maruska 和 Tietjen<sup>[2]</sup> 用 HVPE 法在蓝宝石衬底上生长出 GaN 外延层。Porowski<sup>[3]</sup> 在  $\text{N}_2$  压力为 1.2~2 GPa, 温度为 1400~1700°C 条件下从液态镓和氮中生长氮化镓。在液态镓中, 氮的溶解度为 1%, 在高压下加入 Mg 可以增加溶解度。Ketchum 和 Kolis<sup>[4]</sup> 加入  $\text{KN}_3$  与  $\text{NaN}_3$  作为矿化剂来增加氮化镓原料在液氨中的溶解度, 从而有利于生长。

## 1 氨热法晶体生长原理

氨热法晶体生长的原理如图 1 所示, 其中超临界状态的液氨、矿化剂和氮化镓颗粒装在高压釜的

收稿日期: 2008-12-26; 修订日期: 2009-07-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No.50776098)

作者简介: 姜燕妮 (1982-), 女, 山东烟台人, 博士研究生, 主要从事晶体生长模型化研究。

下层, 籽晶用银丝悬在隔板的上方。隔板把整个高压釜分成两个区: 下部分为高温区, 上部分为低温区。当高压釜外侧的电阻片加热后, 随着温度的升高, 氮化镓颗粒开始溶解, 离子化中间复合物开始形成, 中间复合物通过隔板运输, 然后在籽晶上的结晶。通常在原料中加入一定的矿化物以增加原料在液氨中的溶解度。原料的溶解、营养素的运输及结晶是氨热法生长的三大关键因素, 特别是通过控制隔板开孔大小及形状可以控制营养素的运输及晶体的生长速度。

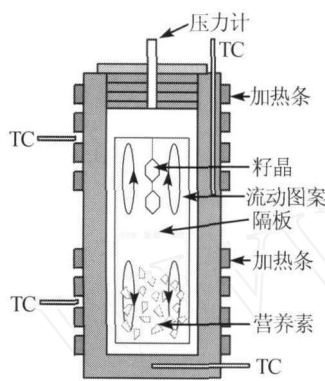


图 1 氨热法生长示意图

Fig. 1 Schematic diagram of an ammonothermal growth system

## 2 物理数学模型

氨热法晶体生长中, 颗粒状原料可以看成为多孔介质。高压釜中的对流系统包括: 多孔介质床, 其空隙率随晶体生长过程变化; 具有一定开孔的金属隔板; 多孔介质床上部的流体层, 其中多孔介质床与隔板之间的流体层厚度随生长过程增加; 固体籽晶, 其体积随着生长过程增加。

对于这样的流体/多孔介质复合层, 我们采用单一区域的连续介质的流体力学模型。对于多孔介质层中的对流, 利用 Darcy-Brinkmann-Forchheimer 运动方程, 对于流体层, 利用 Navier-Stokes 方程。其中固体、多孔介质层和流体层的当地孔隙率  $\epsilon$  分别为  $0$ 、 $0 < \epsilon < 1$  和  $1$ 。对于浮力项的处理利用 Boussinesq 假设, 即密度是温度的函数。控制方程如下:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{U} = 0 \quad (1)$$

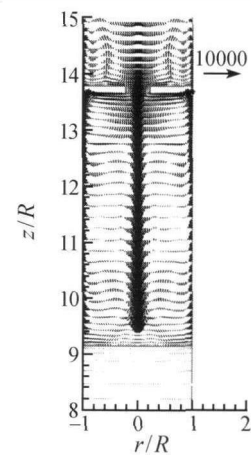
$$\frac{1}{\epsilon} \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + \frac{1}{\epsilon} (\mathbf{U} \cdot \nabla) \frac{\mathbf{U}}{\epsilon} = -\nabla p + Gr\theta \mathbf{z} + \nabla \cdot (\Gamma \nabla \mathbf{U}) - B \left[ \left( \frac{1}{Da} + \frac{F_s}{Da} |\mathbf{U}| \right) \mathbf{U} \right] \quad (2)$$

$$RC_e \frac{\partial \theta}{\partial t} + (\mathbf{U} \cdot \nabla) \theta = \frac{1}{Pr} \nabla \cdot (k_e \nabla \theta) + S \quad (3)$$

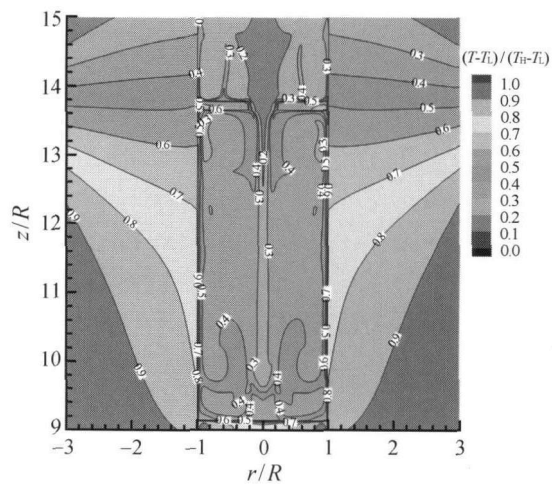
其中,  $U$  和  $\theta$  分别是无量纲速度和温度。  $B$  是二元参数, 在流体层中为  $0$ , 在多孔层中为  $1$ 。下标  $e$  代表有效。模型中需要考虑当地热物理参数的变化。

## 3 数值模拟

图 2 显示的是隔板开孔率为 10% 时的流场和温度场 (中心开孔 5%, 侧壁与隔板边缘开孔 5%)。由图 2 可以看出, 在釜底的多孔介质层中流动较弱, 流体层中流动较强。对于温度场, 在多孔介质层热量的传输主要通过热传导。大的温度梯度主要发生在流体与原料的分界处以及高压釜的侧壁。大的温度梯度可以引起大的过饱和度, 造成晶核的形成。在中心开孔处的流动表现为振荡形式, 随时间的变化, 开孔处的平均流动时而向上, 时而向下。



(a) 流场  
(a) Flow field



(b) 温度场  
(b) Temperature field

图 2 隔板开孔率 10% 时流场及温度场分布  
Fig. 2 Flow field and temperature field when baffle opening is 10% in the cross-sectional area

图 3 显示的是隔板开孔率为 20% 时的流场和温

度场 (中心开孔 10%, 侧壁与隔板边缘开孔 10%)。对于这种开孔率, 在中心开孔与边缘间隙之间形成了一个循环对流, 流体在边缘间隙处上升后回到中心开孔处向下流动。中心开孔处的平均流动主要表现为向下流动。以隔板为中心形成较强的流体循环, 从而引起两个区域中营养素的强烈混合, 而在两区中温度梯度却较小。

#### 4 结 论

本文研究了氨热法生长氮化镓晶体过程中隔板开孔率对流场及温度场的影响。流场在釜底的多孔介质层中流动较弱, 在上面的流体层中流动较强。在多孔介质层中热量的传输主要通过热传导。大的温度梯度主要发生在流体与原料的分界处以及高压釜的侧壁。大的温度梯度可以引起大的过饱和度, 造成晶核的形成。对于隔板开孔率为 10% 的情形, 中心开孔处流动主要表现为振荡流动。对于隔板开孔率为 20% 的情形, 流动表现为以隔板为中心的循环流动, 流体在边缘间隙处上升后回到中心开孔处向下流动。以隔板为中心形成较强的流体循环, 从而引起两个区域的营养素的强烈混合, 而在两区中温度梯度较小。

#### 参 考 文 献

- [1] Johnson W C, Parsons J B, Crew M C. Nitrogen Compounds of Gallium. *Journal of Physical Chemistry*, 1932, 36: 2651-2660
- [2] Maruska H P, Tietjen J J. The Preparation and Properties of Vapor Deposited Single Crystal Line GaN. *Applied Physics Letters*, 1969, 15: 327-335
- [3] Porowski S. Near Defect Free GaN Substrates. *MRS International Journal of Nitride Semiconductor Research*, 1999, 4S1: G1.3
- [4] Ketchum D R, Kolis J W. Crystal Growth of Gallium Nitride in Supercritical Ammonia. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 222: 431-434

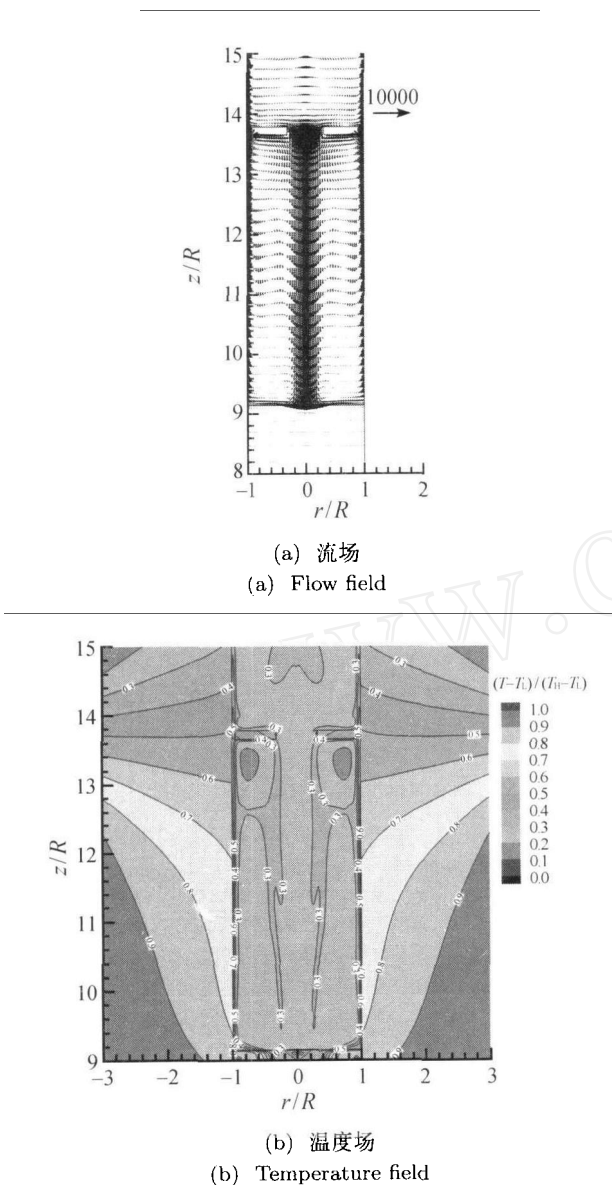


图 3 隔板开孔率 20% 时流场及温度场分布  
Fig. 3 Flow field and temperature field when baffle opening of 20% in the cross-sectional area