

Моделювання впливу конфігурації джерела GaN на термоелектричні параметри апарата високого тиску в процесі перекристалізації його із системи Fe–Ga–N

О. П. Людвіченко¹ • О. О. Лещук¹ • О. М. Анісін¹

Received: 3 February 2025 / Revised: 12 February 2025 / Accepted: 4 March 2025

Анотація. Для вирішення актуальної задачі отримання полікристалів нітриду галію запропоновано використовувати апарат високого тиску тороїдального типу, для якого сконструйовано ростову комірку для проведення перекристалізації GaN з розчин-розплаву Fe–Ga–N методом температурного градієнта.

Метою роботи є дослідження теплового стану комірки і встановлення оптимальних умов резистивного нагрівання апарата високого тиску, що забезпечують необхідні розподіли температури для кристалізації GaN.

Проведено комп'ютерне моделювання теплового стану апарата високого тиску. Квасистаціонарну зв'язану задачу електроні і теплопровідності вирішували методом скінченних елементів. Визначено вплив конфігурації джерела GaN на характер зміни термоелектричних параметрів апарата високого тиску в процесі перекристалізації GaN.

В результаті розрахунків отримано поля температури і градієнта температури в досліджуваній системі джерело GaN–розчин-розплав Fe–Ga–N–полікристал GaN на послідовних етапах процесу кристалізації. Визначено, що процес перекристалізації GaN в умовах високого тиску і температури приводить до зменшення градієнта температури в ростовій системі і зростання потужності нагрівання апарата високого тиску. Це відбувається внаслідок зміни провідних властивостей ростового середовища в результаті утворення перекристалізованої фази GaN.

Запропонована методика комп'ютерного моделювання дозволяє проектувати комірки і вдосконалювати режими вирощування кристалів GaN методом температурного градієнта.

Ключові слова: нітрид галію, апарат високого тиску, комірка, тепловий стан, перекристалізація, метод скінченних елементів.

Вступ

На сьогодні актуалізувалось питання створення твердотільних енергоефективних напівпровідників, здатних працювати за екстремальних умов. Один із них – нітрид галію – прямозонний напівпровідник, ширина забороненої зони якого складає 3,4 еВ.

На відміну від традиційних епітаксійних методів отримання кристалів GaN (гідридна парофазна епітаксія, синтез у натрієвому потоці, амонотермічна епітаксія) в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України розробили метод кристалізації GaN в температурному градієнті із розчин-розплавної системи

Fe–Ga–N за високих тиску і температури. При цьому використовують апарат високого тиску (АВТ) тороїдального типу з діаметром заглиблення 40 мм, в якому реалізують різні варіанти збирання комірки, що забезпечують необхідний термобаричний стан (1500–2000 °C, 4–8 ГПа) протягом тривалого часу кристалізації (~ 17 год). Отже, кристалізація GaN відбувається в комірці АВТ за рахунок її попереднього стискання з наступним нагріванням прямим пропусканням електричного струму через електрорезистивний ланцюг. Абсолютні значення температури і топологія температурних полів в комірці досягаються балансом потужності джерел джоулевого тепла і тепловідводом в системі охолодження АВТ. Оптимізацію теплового стану ростової системи проводять моделюванням за рахунок ефективного підбору конфігурацій, складів та розмірів нагрівачів і елементів теплоізоляції комірки. З огляду на складність геометрії АВТ аналітичний розв'язок такої задачі неможливий, а визначення параметрів електрорезистив-

✉ О. П. Людвіченко
ludvial@ukr.net

¹ Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля
НАН України, Київ, Україна

ного ланцюга за допомогою експериментів є технологічно трудомістким. Тому доцільним є застосування комп'ютерного моделювання методом скінченних елементів (МСЕ), ефективність якого підтверджено в багатьох роботах [1]–[8].

Попередньо нами в [6]–[8] змодельовано вплив на тепловий стан комірки синтезованої фази нітриду галію при сталій конфігурації його джерела. Але в результаті проведених експериментів виявили, що в процесі кристалізації GaN джерело змінює розміри і утворює випуклу сфероподібну поверхню в області контакту з ростовою системою [9].

Мета і задачі дослідження

Метою даної роботи є дослідження залежності термоелектричних параметрів АВТ від зміни конфігурації джерела GaN в процесі його перекристалізації з розчин-розплавної системи Fe–Ga–N.

Матеріали та методи дослідження

Тепловий стан АВТ за умови його квазістаціонарного електрорезистивного нагрівання моделюється розв'язанням зв'язаної системи нелінійних рівнянь електро- і теплопровідності:

$$\text{div}[\gamma(T) \text{grad} \phi] = 0, \quad (1)$$

$$\text{div}[\lambda(T) \text{grad} T] + \gamma(T) |\text{grad} \phi|^2 = 0, \quad (2)$$

де γ – коефіцієнт електропровідності; T – температура; ϕ – потенціал електричного поля; λ – коефіцієнт теплопровідності; $\gamma(T) |\text{grad} \phi|^2$ – питома потужність джерел джоулевого тепла. Граничні умови до рівнянь (1, 2) мають наступний вигляд:

$$\phi = \phi_{S_\phi}, \quad (3)$$

$$T = T_{S_T}, \quad (4)$$

$$\mathbf{n} \cdot \lambda(T) \text{grad} T = -\alpha_{S_\alpha} (T - \theta), \quad (5)$$

де S_ϕ , S_T , S_α – відповідно граничні поверхні, на яких задають значення електропотенціалу, температури та умови конвекційного теплообміну; $\mathbf{n}$ – одиничний вектор зовнішньої нормалі до S_α ; α_{S_α} – коефіцієнт тепловіддачі; θ – температура зовнішнього середовища.

Для збирання комірки АВТ зазвичай використовують елементи з композиційних матеріалів. В такому випадку електро- і теплофізичні властивості визначали за роботою [10], згідно з якою коефіцієнт теплопровідності N -композиційної суміші обчислюється по формулі:

$$\lambda^* = \left[\sum_{i=1}^N x_i^V (\lambda_i + 2\langle \lambda \rangle)^{-1} \right]^{-1} - 2\langle \lambda \rangle,$$

де x_i^V – об'ємна концентрація i -ї фази; λ_i – коефіцієнт теплопровідності i -ї фази; $\langle \lambda \rangle = \sum_{i=1}^N x_i^V \lambda_i$. Ефективне

значення питомого електроопору композита підраховується як обернене значенню його питомої електропровідності $\rho^* = 1/\gamma^*$, де:

$$\gamma^* = \left[\sum_{i=1}^N x_i^V (\gamma_i + 2\langle \gamma \rangle)^{-1} \right]^{-1} - 2\langle \gamma \rangle.$$

Електро- і теплофізичні властивості складових матеріалів АВТ наведені в [5], [6].

Для розв'язання системи зв'язаних нелінійних рівнянь (1, 2) застосували МСЕ. Реалізували ітераційне корегування значень властивостей матеріалів з критерієм збіжності розв'язку задачі у кожному вузлі скінченно-елементної сітки $T_i - T_{i-1} < 1^\circ \text{C}$, де i – номер ітераційного наближення. Програмним забезпеченням слугували власна розробка [2] та пакет ANSYS.

Так як АВТ має осьову симетрію, розглядали 1/2 частину апарата і задачу його електрорезистивного нагрівання вирішували в осесиметричній постановці. Розрахункові схеми АВТ і комірки у вигляді 1/2 частин їх осьового перерізу наведено на рис. 1, 2. Граничні умови наступні. Між поверхнями підкладних плит AB і IJ (див. рис. 1) прикладено напругу 3,18 В. Температура на цих поверхнях визначена експериментально і становить 40°C . На поверхнях BC , DE , FG , HI задавали умови конвективного теплообміну апарата з повітрям ($\alpha = 50 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot ^\circ \text{C}^{-1}$, $\theta = 22^\circ \text{C}$), на поверхнях CD , GH – з водою ($\alpha = 7600 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot ^\circ \text{C}^{-1}$, $\theta = 22^\circ \text{C}$). На інших граничних поверхнях, де не задавали в явному вигляді вихідні електричні або теплові дані, автоматично виконуються умови електро- або теплоізоляції.

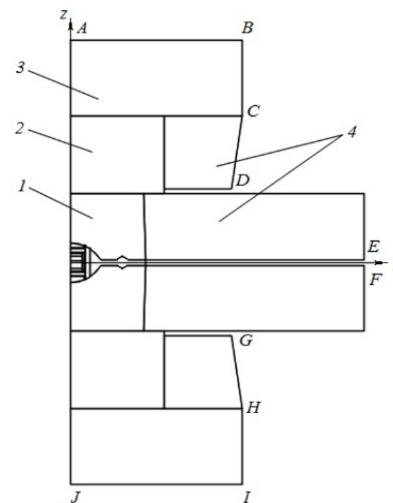


Рис. 1. Розрахункова схема АВТ типу “тороїд-40”: 1 – матриця (BK6); 2 – опорна плита (BK15); 3 – підкладна плита (35ХГСА); 4 – скріплюючі кільця (35ХГСА)

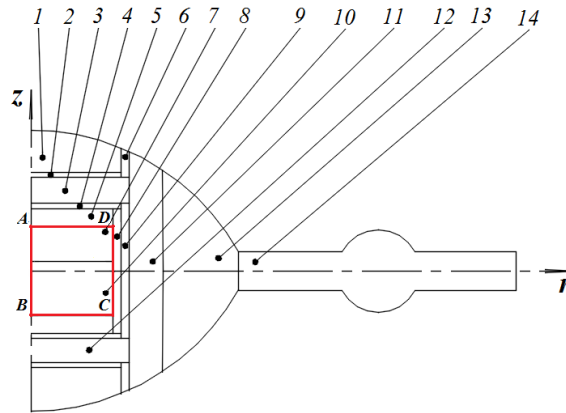


Рис. 2. Комірка АВТ типу “тороїд-40” для проведення експериментів з кристалізації GaN: 1 – теплоізоляційний диск (CzCl + графіт); 2, 4 – струмопровідні диски (терморозширений графіт); 3, 12 – торцеві нагрівачі (ZrO₂ + графіт); 5, 8 – елементи ізоляції (CzCl + ZrO₂); 6 – струмопідвід (графіт); 7 – джерело нітриду галію; 9 – трубчастий нагрівач (графіт); 10 – ростова система Fe₇₆Ga_{15,5}N_{8,5}; 11 – зовнішній теплоізоляційний елемент (CzCl + графіт); 13 – контейнер (літографський камінь); 14 – заусенець (пресований кальцит); A–D – характеристичні точки

В початковому стані за напруги 3,18 В температура в контрольній точці B (див. рис. 2) становить 1500 °C. Розрахунки термоелектричних параметрів системи проведено за умови незмінної напруги.

На рис. 3 наведено досліджувану область ABCD, що складається із джерела GaN і ростової системи, зі схемою їх зміни через утворення і зростання полікристала GaN. Нульовими лініями позначено початковий стан кристалізації, за якого висота ростової системи і джерела становлять відповідно 5,2 і 3,4 мм, і вони мають циліндричну форму. Лінії, позначені цифрою 5, відповідають кінцевому стану ростової системи (згідно з [9]). Таким чином задавали зміну конфігурації джерела в результаті його часткового розчинення в ростовій системі і утворення полікристала GaN.

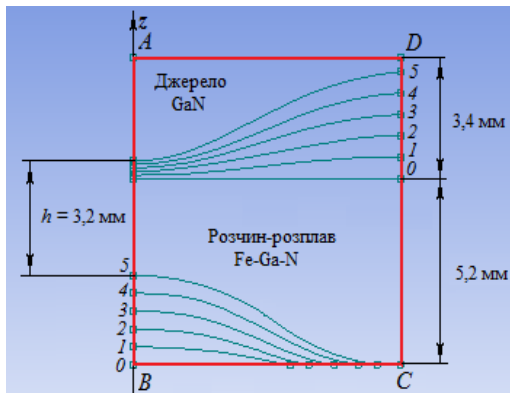


Рис. 3. Схема зміни зони росту полікристала GaN (нижня частина) і зміни конфігурації джерела GaN (верхня частина)

Температурні поля і потужність нагрівання АВТ визначали для п'яти поступових змін конфігурації рос-

тового середовища. Характеристичний розмір осової висоти h ростової системи зменшували від 5,2 до 3,2 мм.

Результати дослідження

На рис. 4 представлено схему скінченно-елементної дискретизації і температурне поле для кінцевої конфігурації досліджуваної області ABCD джерело-розчин-розплав-полікристал, отримане за результатами комп'ютерного моделювання електрорезистивного нагрівання комірки АВТ. Точка максимальної температури (1576 °C) знаходиться у верхній частині досліджуваної області. Мінімальна температура (1503 °C) має місце в нижній частині досліджуваної області на осі симетрії, де починається процес кристалізації GaN. В зонах дії температурних екстремумів спостерігається суттєва локальна неоднорідність температурного поля, в центральній частині поле температури відносно рівномірне.

Отримані поля градієнта температури зображено на рис. 5. Необхідно відзначити, що якісна картина розподілу градієнта температури в процесі зростання зони кристалізації GaN суттєво не змінюється. Разом з тим значення градієнта температури в ростовій системі змінюється в інтервалах 6,1–14,2 °C/мм та 3,8–13,2 °C/мм відповідно на початку та в кінці росту зони кристалізації GaN. Тобто процес перекристалізації приводить до зменшення градієнта температури.

Графіки зміни термоелектричних параметрів в досліджуваній області ABCD в процесі кристалізації GaN представлено на рис. 6. Зростання зони кристалізації GaN і зміна конфігурації джерела впливають на термоелектричні параметри наступним чином. Максимальне значення перепаду температури $\Delta T_{\max}$ збільшується з 71,2 до 74,3 °C з подальшим падінням до

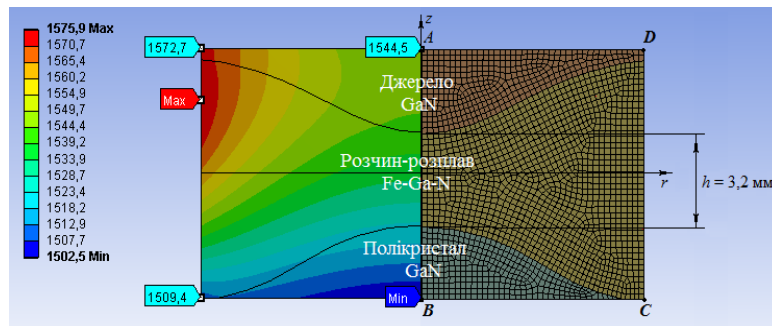


Рис. 4. Температурне поле ($^{\circ}\text{C}$) і скінчено-елементна сітка для кінцевої конфігурації досліджуваної області $ABCD$

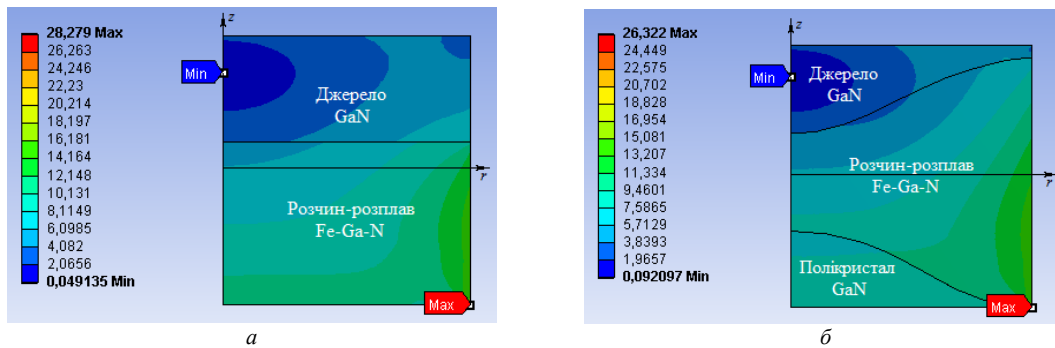


Рис. 5. Скалярні поля градієнта температури ($^{\circ}\text{C}/\text{мм}$) в досліджуваній області $ABCD$ для її початкової (а) та кінцевої (б) конфігурацій

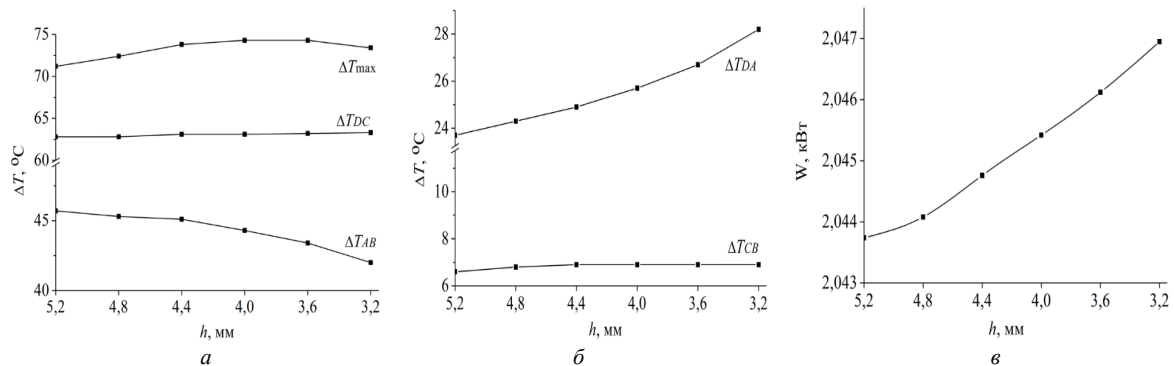


Рис. 6. Зміна перепадів температури в досліджуваній області $ABCD$ в процесі кристалізації GaN: максимального, в напрямках DC і AB (а); зміна радіальних перепадів температури в напрямках DA і CB (б); зміна потужності нагрівання АВТ (в)

$73,4^{\circ}\text{C}$ (зростання становить $2,2^{\circ}\text{C}$). Осьові перепади температури змінюються наступним чином: ΔT_{AB} зменшується з $45,7$ до 42°C (падіння на $3,7^{\circ}\text{C}$); ΔT_{DC} збільшується з $62,8$ до $63,3^{\circ}\text{C}$ (зростання на $0,5^{\circ}\text{C}$). Щодо радіальних перепадів: ΔT_{DA} збільшується з $23,7$ до $28,2^{\circ}\text{C}$ (зростання на $4,5^{\circ}\text{C}$); ΔT_{CB} збільшується з $6,6$ до $6,9^{\circ}\text{C}$ (зростання на $0,3^{\circ}\text{C}$). Потужність нагрівання зростає всього на $3,21$ Вт, що фактично не потребує її додаткового регулювання в технологічному процесі вирощування кристалів GaN.

Висновки

Здійснено комп'ютерне моделювання термоелектричних полів в АВТ тороїдального типу в процесі перекристалізації GaN із розчин-розплавної системи Fe-Ga-N. Визначено, що зміна конфігурації складових частин досліджуваної системи джерело GaN-розчин-розплав Fe-Ga-N-полікристал GaN в процесі кристалізації GaN впливають на термоелектричні параметри

АВТ (температуру, градієнт температури, потужність нагрівання). Встановлені конкретні величини зміни вказаних параметрів, що важливо при проєктуванні ко-

мірок, вдосконаленні режимів і інтерпретації результатів вирощування кристалів GaN методом температурного градієнта.

References

- [1] N. V. Novikov, V. I. Levitas, A. A. Leshchuk and A. V. Idesman, "Mathematical modeling of diamond synthesis process", *High Pres. Res.*, vol. 7, pp. 195–197, 1991, doi: <https://doi.org/10.1080/08957959108245544>.
- [2] O. Lyeshchuk, "Computational modeling of superhard materials synthesis," *Comp. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 1S, pp. S85–S94, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.01.047>.
- [3] O. O. Lyeshchuk, S. B. Polotniak and M. V. Novikov, "Thermomechanical approach to the modeling of HP–HT material processing", *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 377, art. 012095, 2012, doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/377/1/012095>.
- [4] R. Li, M. Ding and T. Shi, "Finite element design for the HPHT synthesis of diamond," *J. Cryst. Growth.*, vol. 491, pp. 111–115, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.12.021>.
- [5] O. P. Liudvichenko, O. O. Lyeshchuk and I. A. Petrusa, "Effect of the concentration of components and the size of heaters on the thermal state of a high-pressure cell to study the solubility of gallium nitride in iron," *J. Superhard Mater.*, vol. 45, no. 2, pp. 83–92, 2023, doi: <https://doi.org/10.3103/s1063457623020077>.
- [6] O. P. Liudvichenko, O. O. Lyeshchuk and S. O. Hordieiev, "Modeling the thermal state of the cell of the high-pressure apparatus during the growth of gallium nitride crystals", *Technical Engineering*, no. 1(91), pp. 57–66, 2023, doi: [https://doi.org/10.26642/ten-2023-1\(91\)-57-66](https://doi.org/10.26642/ten-2023-1(91)-57-66).
- [7] O. P. Liudvichenko, S. O. Hordieiev and O. O. Lyeshchuk, "Study of the effect of a new phase on the temperature distribution in the cell of a high-pressure apparatus during the crystallization of gallium nitride," in *Proc. 2nd Int. Sci. and Pract. Internet Conf. Scientific Research and Innovation*, Dnipro: FOP V. V. Marenichenko, pp. 238–240, 2023.
- [8] O. P. Liudvichenko, S. O. Hordieiev and O. O. Lyeshchuk, "The influence of the synthesized phase of gallium nitride on the temperature difference of the growth volume of the high-pressure apparatus," in *Proc. IX Mizhnarodna naukovo-praktychna konferentsiya "Teoretychni i eksperymental'ni doslidzhennya v suchasnykh tekhnolohiyakh materialoznavstva ta mashynobuduvannya"*, Luts'k, Vezha-Druk, pp. 117–120, 2023.
- [9] Y. Y. Rumiantseva, O. V. Savitskyi and Y. I. Sadova, "GaN crystallization by the temperature gradient method", in *Proc. XI Conf. of young scientists and specialists "Superhard, composite materials and coatings: production, properties, application"*, pp. 22–23, May 28–29, 2020.
- [10] L. P. Khoroshun and B. P. Maslov, *Methods of automated calculation of physical and mechanical constant composite materials*, Kyiv: Nauk. Dumka, 1980.

Modeling of the precursor configuration influence on the thermoelectric parameters of the high-pressure apparatus during GaN recrystallization from the Fe–Ga–N system

O. Liudvichenko¹ • O. Lyeshchuk² • O. Anisin¹

¹ Bakul Institute for Superhard Materials NASU, Kyiv, Ukraine

Abstract. To solve the actual problem of obtaining the gallium nitride polycrystals it is proposed to use a toroidal-type high-pressure apparatus for which a growth cell has been designed for the recrystallization of GaN from the Fe–Ga–N solution-melt by the temperature gradient method. The purpose of the work is to study the thermal state of the cell and define the optimal conditions for resistive heating of the high-pressure apparatus, which provide the necessary temperature distributions for GaN crystallization.

Computer modeling of the thermal state of the high-pressure apparatus was carried out. The quasi-steady coupled problem of electrical and thermal conductivity was solved using the finite element method. The influence of the configuration of the GaN precursor on the nature of the change in the thermoelectric parameters of the high-pressure apparatus during GaN recrystallization was determined.

As a result of the calculations, the temperature and temperature gradient fields of the investigated system GaN precursor–Fe–Ga–N solution-melt–GaN polycrystal in successive stages of the crystallization process were obtained. It was defined that the GaN recrystallization process under high pressure and temperature conditions leads to a decrease in the temperature gradient in the growing system and an increase in the heating power of the high-pressure apparatus. This happens as a result of a change in the conductive properties of the growth medium as a result of the formation of a recrystallized GaN phase.

The proposed computer modeling technique allows designing cells and improving GaN crystal growth regimes using the temperature gradient method.

Keywords: gallium nitride, high-pressure apparatus, cell, thermal state, recrystallization, finite element method.