

水熱合成法によるバルク単結晶育成時の オートクレーブの熱解析

増田 善雄[†] 鈴木 明[†] 三川 豊[‡] Valery Chani[§]
横山 千昭[§] 塚田 隆夫[#]

Numerical Simulation of Hydrothermal Autoclave for Single Crystal Growth Process

Yoshio MASUDA[†], Akira SUZUKI[†], Yutaka MIKAWA[‡], Valery Chani[§]
Chiaki YOKOYAMA[§] and Takao TSUKADA[#]

Abstract

Numerical simulation about the hydrothermal process of two inches bulk single crystal growth has been done. The autoclave is assumed to be axisymmetric. In the present research, the authors discuss the natural convection heat transfer when the shape of baffles is flat or funnel-shaped. When the funnel-shaped baffle is used, the amount of flowing between a raw material zone and a crystal growth zone increases significantly. However, temperature difference between the two zones does not become very small. Therefore the funnel-shaped baffle is effective in hydrothermal crystal growth process from the viewpoint of transport phenomena. It is found that the best angle of the baffle is about 20 degrees in our calculation. Similar results are provided when the porous model in the raw material zone is employed.

Key Words: *Hydrothermal, Crystal growth, Numerical simulation, Natural convection, Baffle*

1 緒言

高温高压水を用い、そのオートクレーブ内で温度差を与え、その溶解度差によってバルク単結晶を育成する方法がある。この方法は水熱合成法と呼ばれており人工水晶の育成方法として実用化されている。さらにこの方法は次世代発光ダイオードあるいはその基板材料として注目されている酸化亜鉛のバルク単結晶育成プロセスとしても期待されている[1]。現状の青色発光ダイオードと、将来的に考えられる理想的な青色発光ダイオードの概略図を Fig. 1 に示す。(a)が現在市販されている青色発光ダイオードである。基板にはサファイアが用いられておりその上に窒化ガリウムのバッファ層、N型層、発光層、P型層を成長させる。サファイアと窒化ガリウムの格子定数の値はおよそ15%もの違いがあり、それが結

晶に高密度の転位を引き起こす。このため発光効率の向上に限界がある。またサファイアは絶縁体のため電極を上下につけることができない。このような欠点は(b)のようにすれば解消できる。基板としては酸化亜鉛を用い、その上に発光層等として酸化亜鉛あるいは窒化ガリウムを成長させるのである。酸化亜鉛同士であれば格子定数の違いは問題にならないし、酸化亜鉛と窒化ガリウムとの格子定数の差は2%程度であるため欠陥が生じる頻度も大幅に低減される。このようなことから今後より効率の良い発光ダイオードを作成するためには酸化亜鉛のバルク単結晶を育成する必要がある、その方法としては人工水晶ですでに実績のある水熱合成法が良いと考えられている。

水熱合成法を用いて高品質の単結晶を効率よく育成するためにはオートクレーブ内部の自然対流や温

受付日: 2007年3月16日, 第44回日本伝熱シンポジウムより受付, 担当エディター: 中山 顕

[†] (独)産業技術総合研究所 コンパクト化学プロセス研究センター (〒983-8551 宮城県仙台市宮城野区苦竹4-2-1)

[‡] 株式会社 福田結晶技術研究所 (〒989-3204 宮城県仙台市青葉区南吉成6-6-3)

[§] 東北大学 多元物質科学研究所 (〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1)

[#] 大阪府立大学大学院 工学研究科 化学工学分野 (〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1-1)

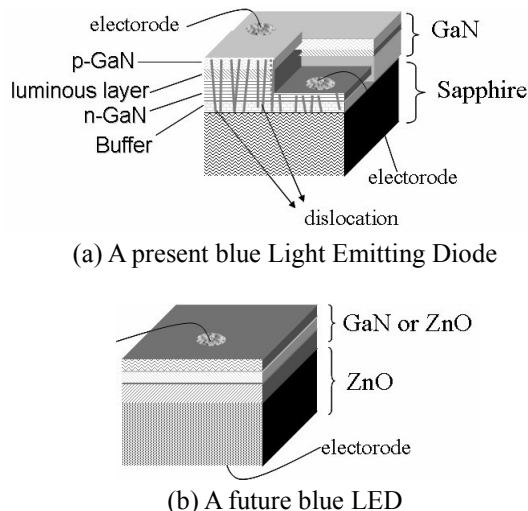


Fig. 1 Schematic diagrams of blue LEDs.

度分布について検討することが必要である。しかし実測は困難なため計算機シミュレーションによる検討が有効であると考えられる。本研究では2インチの酸化亜鉛バルク単結晶育成用オートクレーブを例に取り、バッフル板の形状を変化させたときに自然対流や温度分布がどのように変化するかについて検討したので報告する。

2 計算

結晶育成に用いるオートクレーブの概略図と計算に用いた物理モデルを Fig. 2 に示す。実際の育成炉ではオートクレーブ下部に原料域、上部には種結晶をつるした結晶育成部があるのが一般的である。そして上部と下部はバッフル板によって仕切られている。そして周囲の壁面からヒーターで加熱され原料域で高温となり結晶育成域で低温になるように設定されている。計算ではこの系を軸対称と仮定し、種結晶は無視して計算することとした。今回の計算では2インチのバルク単結晶育成炉を模擬して計算する。オートクレーブの内径はφ100 mm、高さは1 m とした。そして高さ 0.5 m のところに厚さ 1 mm のバッフル板があるものとした。高温高压水はφ 300 mm 高さ 1.4 m の容器の中にあるものとした。境界条件としては周囲壁の高さ方向に温度一定とし周囲壁の高さが 68 cm までは 370 °C、72 cm から上では 350 °C とし、その間では線形に温度が変化するものとした。上下の壁面は断熱とした。高温高压水は 100 MPa、350 °C の場合を基準とし、容器はインコネル、バッフル板は白金であるとした。

今回の計算に用いた物性値を Table 1 に示す。インコネルおよび白金の物性値は伝熱工学資料[2]から、高温高压水は IAPWS-IF97 からの値を用いた。また自然対流の計算には Boussinesq 近似を用いた。

バッフル板の形状は今回の計算において最も重要なものである。人工水晶育成の場合、バッフル板は

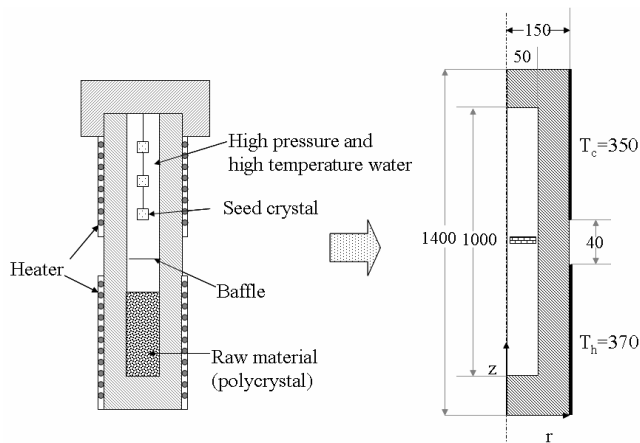


Fig. 2 Schematic diagram of a hydrothermal autoclave and physical model in the present calculation.

Table 1 Physical properties.

	Density	Heat Capacity	Thermal conductivity
Inconel	8420	444	14.8
platina	21150	146	75.5
Water	762.3	4605	0.6143

	Viscosity	Coefficient of thermal expansion
Water	9.574×10^{-5}	0.001718

経験的に周囲壁との間にわずかな隙間が有り、全体的な開口率は 10%前後であることが望ましい。さらに対流を安定化させる工夫として、バッフル板を漏斗形、つまり中心で下方向にへこませるような形状にすることがある。このようなバッフル板が対流や温度分布にどのような影響を与えるかについて検討する。今回の計算で用いたバッフル板の形状を Fig. 3 に示す。バッフル板の半径は 4.8 cm つまり周囲に 2 mm の隙間があるものとし、中心部分に半径 7.35 mm の穴が空いているものとした。そして平板型つまり角度が 0° のバッフル板から 10°、20°、30°、40° の時のバッフル板について計算した。

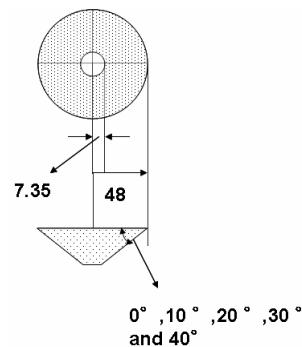


Fig. 3 Designs of the baffle.

乱流モデルには MP(Modified Production) k - ϵ 式を用いた。この方法は標準 k - ϵ 式の生成項がよどみ点近くで over estimate されることを防ぐために Kato-Lauder 補正[3]を行うという方法である。計算は市販の流体解析ソフトウェアである SCRYU/Tetra(ソフトウェアクレイドル社製)を用いた。

Li らもオートクレーブの数値解析を行い、周方向に温度分布がある場合の自然対流について解析を行っている[4-6]。またバッフル板の開口率や穴の様子を変えた計算も行っている[7,8]。しかしこれらの計算ではバッフル板と周囲壁との間に隙間が一切無く、実際の結晶育成プロセスへの関連性は薄いように思える。さらに、溶液からのバルク単結晶成長という同じ原理を利用して、高温高压のアンモニア中で窒化ガリウムのバルク単結晶育成を行うことができることが知られている[9-11]。この方法はアノモサーマル法と呼ばれておりこれに関する数値解析も行われており、バッフル板と周囲壁との間に隙間があることも特徴の一つである。この方法では硬化剤の違いにより溶解度と温度との関係が大きく変化するというため、原料部をバッフル板の下に置く場合[12]と上に置く場合[13]両方について計算している。しかしこれらの計算も実際の結晶育成プロセスの改良という点での考察はあまり行っていないように思われる。

本研究ではバッフル板の変化させた場合の温度場や流れ場に関する数値計算から得られる結果を用いて、移動原料論的な観点から結晶成長に望ましい条件を検討する。

3 結果と考察

3.1 高温高压水のみ考慮した場合

まず今回計算した系の高温高压水部分においてどのような自然対流が主流となるかについて検討した図を Fig. 4 に示す。流体部分は自然対流が発生す

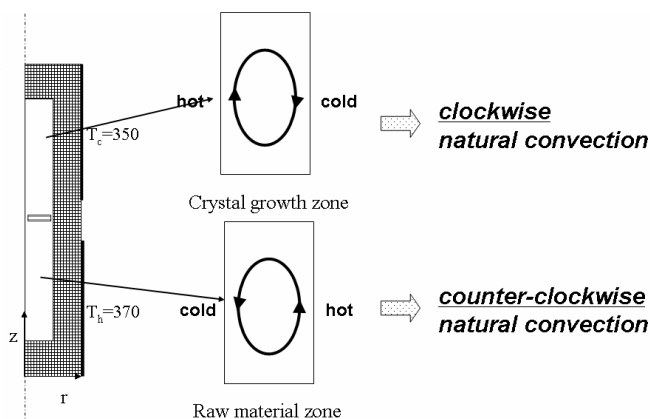


Fig. 4 Main flow direction of natural convection in a raw material zone and a crystal growth zone.

るため温度は比較的一定となりやすい。また上下方向は断熱を仮定しているため温度は 350 °C 以下になることはない。従って原料域においては周囲壁の方が高温となり反時計回りの自然対流が主流となる。逆に結晶育成域においては周囲壁の温度の方が低い状態となる。そのため時計回りの自然対流が主流となる。この流れがバッフル板等の影響によりどのように変化するかについて検討する。

バッフル板がフラットな場合と角度を 20° にした場合のバッフル板付近での流速分布を Fig. 5 に示す。この図においては主流を強調するため黒の線で強調している。なお計算における要素数は 14 万程度とした。このくらいの要素数の計算を行った場合、原料域と結晶育成域間での対流はバッフル板と周囲壁との隙間から上昇流が生じている場合のみが安定に解として得られた。これはこれまで水晶等で行われてきた結晶育成時における経験則と一致している。Fig. 5 から、バッフル板から離れた部分においては Fig. 4 で考えたような主流が存在していることがわかる。バッフル板が平板の場合と漏斗形(角度 20°)の場合とを比べると漏斗形の場合の方が中心部における流速が大きいことがわかる。さらに平板の場合は主流とは逆向きの流れが漏斗形の場合に比べてかなり大きいことがわかる。これはバッフル板が漏斗形であることから中心において結晶育成域から原料域への流れがスムーズとなり、そのため下向きの流速が大きくなっている。その向きと原料域における主流の向きが同じなため、主流が強くなるためだと考えられる。このことからバッフル板の下にある主流と逆向きの流れは漏斗形の場合にはかなり小さくなっていることがわかる。逆に結晶育成域においては、中心部での下向きの流れが主流と反する流れであることから、バッフル板が平板の場合の方の主流が大きいことがわかる。このときの周囲壁やバッフル板の部分をも含めた温度分布を Fig. 6 に示す。Fig. 6 をみると、バッフル板が平板の場合には原料域における中心軸上での流れが遅いため緑色の温度の低い部分の発達弱い。また原料域において全体的な流れが弱く主流と逆の流れが大きいことからバッフル板の直下で温度の低い部分がみられる。結晶育成部であるバッフル板の直上では緑色の温度の高い部分があまり広がっていないことがわかる。これに対してバッフル板が漏斗形の場合には、中心軸上での流れが速いため、原料部の中心軸上では温度の低い緑色の部分が下の方にまで広がっている。しかし原料域全体としての流れが速いため原料部の側壁である高温からの熱の移動が激しくなるためやや高温のオレンジ色の部分がバッフル板の真下にまであることがわかる。これに対して結晶成長域ではやや温度の高い緑色の部分の発達が、バッフル板が漏斗形の場合の方が大きいことがわかる。これはバッフル板と周囲壁との間の流速が増加するために周囲の高温

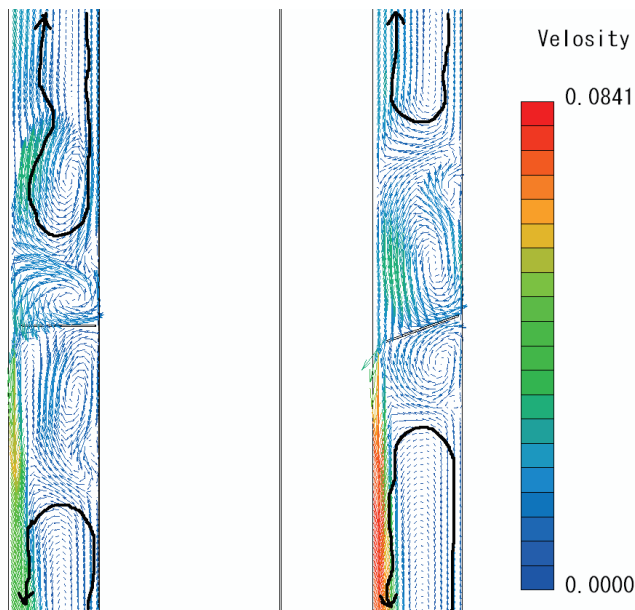


Fig. 5 Fluid flows near the baffle when the baffle is flat and funnel-shaped.

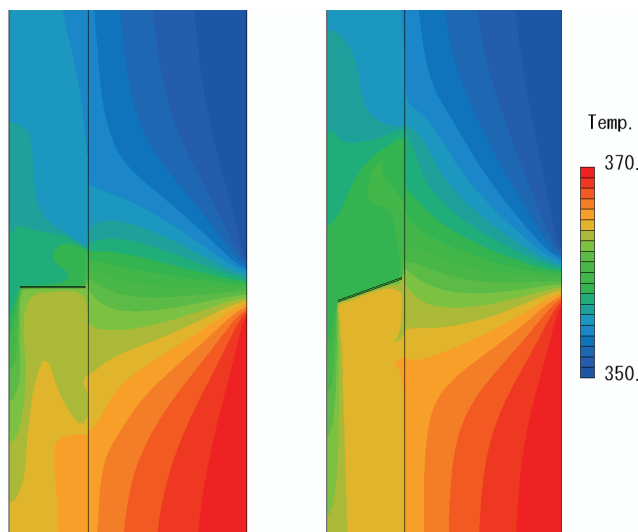


Fig. 6 Temperature fields near the baffle when the baffle is flat and funnel-shaped.

の部分からの熱の移動が促進されるためであると考えられる。その流れの向きは主流と逆方向なのでその流れが反転する部分まで温度の高い部分が広がっている。このようなことからバッフル板が漏斗形の場合において、バッフル板の直上での温度の高い部分の広がりが説明できる。次にバッフル板の角度の違いによる領域の全体的な温度分布の変化について Fig. 7 に示す。原料域の中心軸上の緑色の温度の低い部分について、角度の大きい場合には領域のかなり下の方にまで広がっていることがわかる。また Fig. 6 で考察したことが Fig. 7 にもほぼ当てはまることわかる。しかし角度が 40° の場合、結晶育成域において温度の高い緑色の部分の分布が中心軸付近に

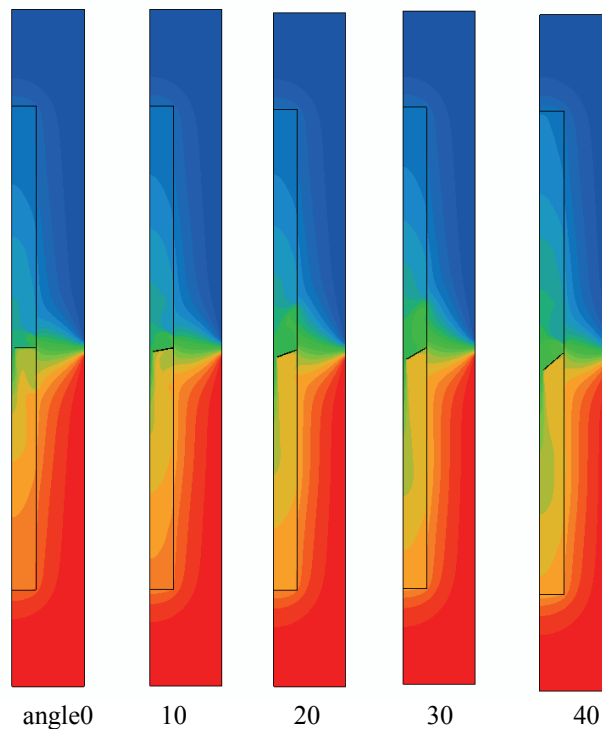


Fig. 7 Temperature fields in whole area.

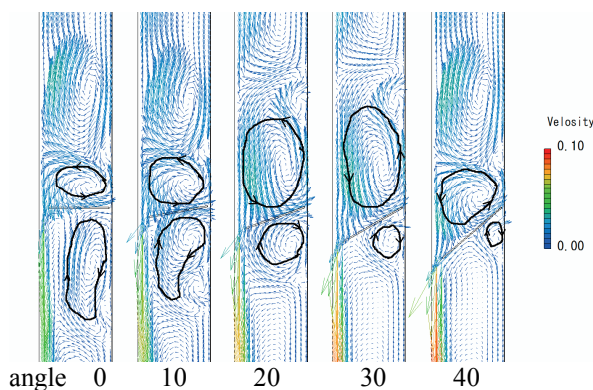


Fig. 8 Fluid flows near the baffle when the angle of the baffle is 0, 10, 20, 30 and 40.

なっていて、 30° までの場合と傾向の違いが見られる。このことを明らかにするためバッフル板の角度の違いによる流束分布の違いを Fig. 8 に示す。Fig. 5 の場合とは逆に主流ではない流れについて強調している。この図からバッフル板の下部つまり原料域においてはバッフル板の角度が大きくなるほど主流と逆向きの流れが小さくなることがわかる。ところがバッフル板の上部つまり結晶育成域においては 0° から 30° まではバッフル板の角度が大きくなるほど主流と逆向きの流れが大きくなっていることがわかる。これは、中心において結晶育成域から原料域への流れがスムーズとなるためその反対向きの流れであるバッフル板と周囲壁との間からの上昇流が大きくなる方向に働く。ところが角度が 40° となった場合、漏斗形バッフルの角度が大きすぎるため原料部からの高温の流体の流入が大きくなってしまい、

結晶育成部分の流体が全体的に温度上昇する．そのため結晶育成部全体として自然対流の影響が大きくなり，Fig. 4 で示した主流方向の流れが強くなるからであると考えられる．このように数値計算により水熱合成法によるオートクレーブ全体の流動，伝熱の様子を明らかにすることができた．

ここでこのような結晶育成時において，移動現象論的な立場からどのような条件が望ましいのかについて考察する．まずこの方法は原料域と結晶育成域における温度差による溶解度差を利用して結晶を育成する方法である．従って二つの領域間における温度差は大きい方が望ましいといえる．また結晶成長速度の面から考えると，原料が結晶育成域に多く供給された方が望ましい．つまり原料域と結晶育成域との間の流量は多いほど良いといえる．さらに原料域と結晶育成域では温度変化が急激であることが望ましい．これは温度変化がなだらかである場合には，周囲壁面等の予期しない部分に結晶が析出してしまふことが有り，原料物質の無駄が増えて結晶の大きさに問題が生じる可能性がある．このような点について検討するため，ここでは原料域を内塔高さ 40 cm 以下，結晶育成域を内塔高さ 60 cm 以上と定義する．この原料域と結晶育成域の平均温度とバッフル板の角度の関係を Fig. 9 に示す．ここでバッフル板が平板の場合についてみると原料域では 365.8 °C，結晶育成域では 354.2 °Cとなっており，上下で 11 °C以上の温度差が付いていることがわかる．Fig. 9 から，バッフル板の角度が大きくなるにつれて原料部の温度は下がり，逆に結晶育成部の温度が上がっていることがわかる．このようにバッフル板の影響は原料域と結晶育成域全体に及んでいることがわかる．次に原料域と結晶育成域の温度差，バッフル板間での流量とバッフル板の角度の関係を Fig. 10 に示す．この図からバッフル板が平板つまり角度が 0° の場合に比べてバッフル板に角度が付い

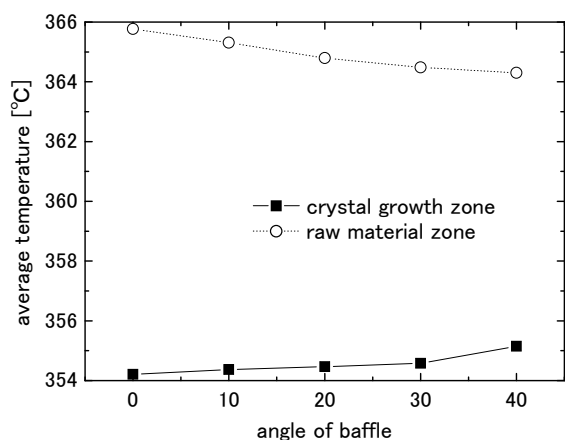


Fig. 9 Relationship between the angle of the baffle and average temperature of a raw material zone and a crystal growth zone.

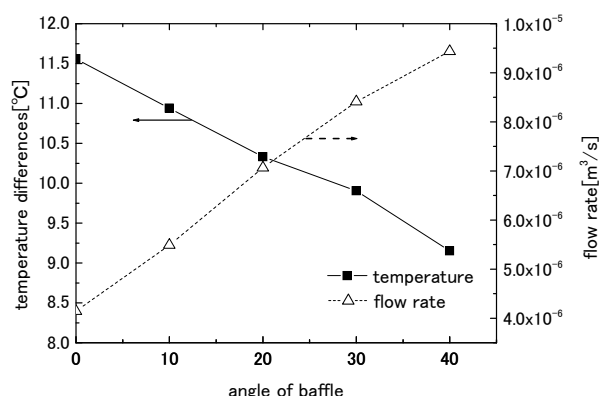


Fig. 10 Temperature differences and the amount of flowing between a raw material zone and a crystal growth zone.

ている場合は急激に流量が大きくなっていることがわかる．0° の場合と 20° の場合とでは流量はほぼ 1.7 倍も違っている．しかしながら温度差は 0° の場合 11.6 °Cで 20° の場合は 10.3 °Cでありその差はわずかなものとなっていることがわかる．このようなことから漏斗形のパッフル板を用いる方法は結晶育成時に有効であることが明らかとなった．次にバッフル板の角度が 0°，20°，40° の時の中心軸における温度を Fig. 11 に示す．この図からわかるとおり中心軸における温度はバッフル板の角度が 0° と 20° の場合はバッフル板の位置である 0.5 の付近で急に変化している．厳密に 0.5 でない理由は Fig. 6, 7 のように中心軸上で強いし，その部分の温度が上部である結晶育成部と均下降流が存在一化されるためである．0° と 20° の場合を比較してみると 0° の場合の方が温度の変動が急であることがわかる．そして角度が 40° の場合はバッフル板付近での急激な温度変動そのものがみられなかった．Fig. 10 と

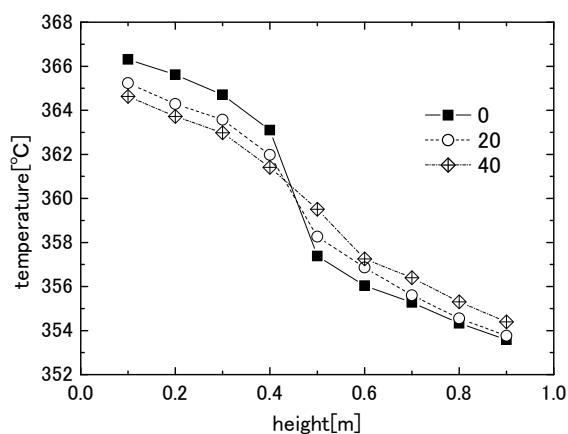


Fig. 11 Temperature distributions of the center of the autoclave when the angle of the baffle is 0, 20 and 40.

Fig. 11 の結果を考慮すると、結晶成長においてバツフル板を漏斗形にすることは有効であり、その角度は 20° 程度で十分な効果が得られると考えられる。

3.2 原料を考慮した場合

次に原料域に原料である多結晶を置くことをモデル化した計算について示す。今回は原料域内に多孔質体があるものとして計算した。その圧損モデルとしては Ergun の式

$$\frac{dP}{dL} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2 \mu U}{\varepsilon^3 \phi_c^2 D_p^2} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon) \rho U^2}{\varepsilon^3 \phi_c D_p} \quad (1)$$

で表されると仮定した。ここで D_p は粒子の直径でここでは 5 mm, ε は空隙率でここでは 0.4, ϕ_c は形状係数でここでは 1 として計算した。 u , μ , ρ はそれぞれ流体の流速, 粘度, 密度である。また多孔質体と流体は同一温度であると仮定した。今回の計算では酸化亜鉛の単結晶育成の場合を考えているため, 物性値としては酸化亜鉛のものを用い, 密度を 5670 kg/m³, 熱伝導率を 54 W/mK, 比熱を 495 J/kgK とした。原料である多孔質は周囲壁及び底面との間に 1 cm の隙間があるものとした。

バツフル板の角度を 20° としたときの, (a) 多孔質体がない場合, (b) ある場合, (c) (b) の計算において多孔質体がある部分のみ抜き出したもの, についての高圧高温水の温度分布を Fig. 12 に示す。なおこのとき多孔質体は原料域の半分つまり高さ 0.25 m のところまであるものとした。(a) と (b) とを比較すると, 漏斗形のバツフル板の中心の穴から温度の低い流体が流れ込んでいるがその広がりには多孔質体の部分で止められていることがわかる。さらに原料域の周囲壁は高温であるためその影響を強く受けていて, 多孔質体部分はかなり高温となっていることがわかる。そのため結晶育成域のバツフル板直下においては温度の低い緑色の部分が広がっていることがわかる。これは, 中心における下降流が多孔質体にぶつかって反転して上昇流となっており, 温度の低い流体が温度の低い状態で反転流となることによるものと考えられる。そして (c) をみると多孔質体内においては自然対流の影響はあまり大きくなく, 温度は層状になっていることがわかる。このように原料域に多孔質体を挿入した場合, 多孔質体部分においては温度が高くなるが, それ以外の部分においてはむしろ温度は下がってしまうことが明らかになった。また結晶育成域では多孔質体を挿入したことによる影響はあまり大きくないことがわかる。このようなことから多孔質体部分を原料部と考えた場合, 原料部の温度は多孔質体がない場合に比べて上がっていると考えられる。このことを示すために, Fig. 13 に高さ 0.25 m まで多孔質体がある場合について多孔質体部分の平均温度と多孔質体を挿入しなかった場合の同

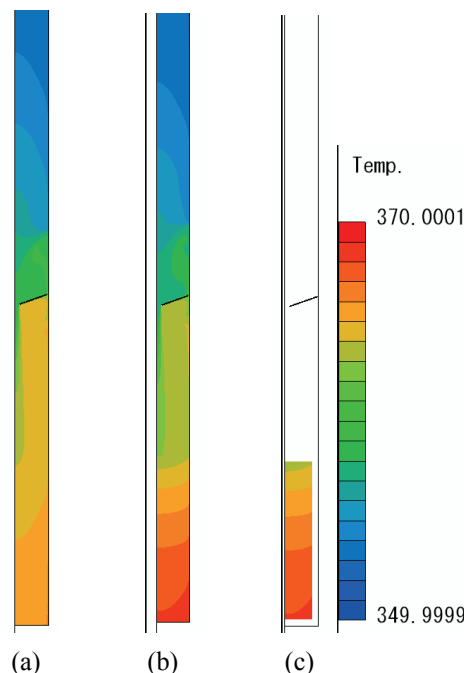


Fig.12 Temperature fields in the autoclave: (a) without porous media (b) with porous media and (c) only porous media zone. The porous media height is 0.25 m.

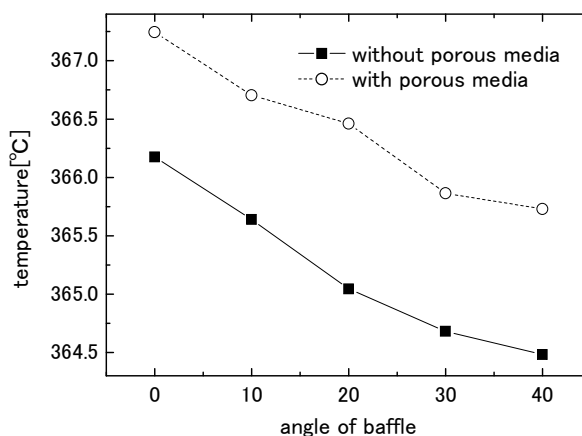


Fig. 13 Average temperature of the porous media zone with and without porous media.

じ場所における平均温度について示す。この図からわかるとおりバツフル板の角度に関係なく多孔質体がある場合の方の温度が高いことが明らかとなった。その温度差は 1~1.5 °C であることもわかった。その温度差はバツフル板の角度が大きい場合の方が若干大きくなることもわかった。多孔質体がない場合, バツフル板の角度が大きい場合には結晶育成域からの温度の低い流体の影響が領域のかなり下の方まで来る。しかし高さ 0.25 m のところに多孔質体がある場合にはその影響は多孔質体の部分で押さえられる。そのため原料部の下部の温度低下が押さえられ, 結果

として多孔質体の温度が高くなるためであると考えられる。

多孔質体がある場合に、3.1 で考えたような結晶育成に関する移動現象論的な考察を行った場合に同じような結論が得られるであろうか?まず高さを0.25 mとした場合のバッフル板の角度と流量、結晶育成域と原料域との温度差を Fig. 14 に、バッフル板の角度が 0°, 20°, 40° の時の中心軸における温度を Fig. 15 に示す。ここで結晶育成域は3.1 で用いた定義と同じで高さ 60 cm 以上の部分とする。しかし原料域は多孔質部分と定義し直すこととする。これらの図を見るとわかるとおり、バッフル板の角度と流量、温度差、中心における温度分布の傾向は多孔質体がない場合と全く同じである。流量は角度が 0° の場合と 20° の場合で 2 倍以上違っているが、温度差は 1 °C 程度しか違っていない。また温度分布はバッフル板の角度が 20° 程度までは急激な温度変化があるものの、バッフル板の角度を 40° とした

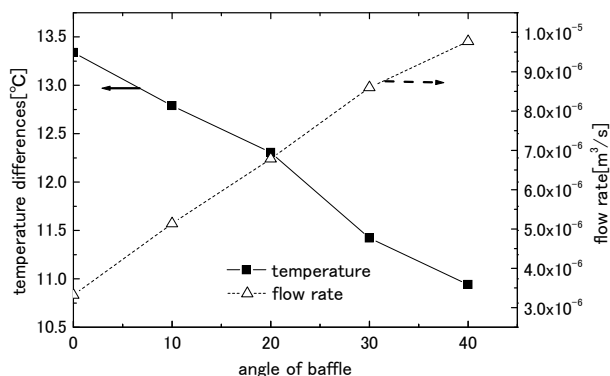


Fig. 14 Temperature differences and the amount of flowing between a raw material zone and a crystal growth zone with porous media. The porous media height is 0.25 m.

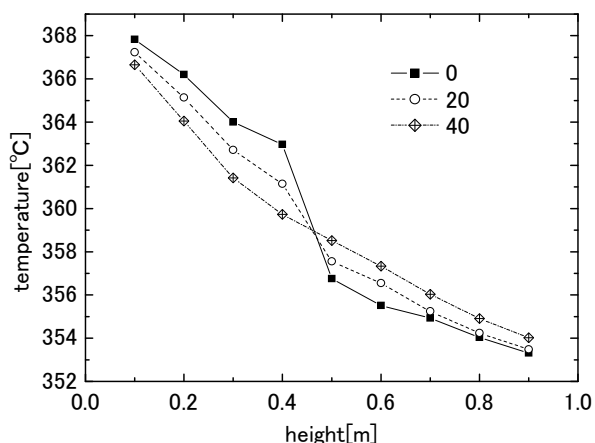


Fig. 15 Temperature distributions of the center of the autoclave when the angle of the baffle is 0, 20 and 40 with porous media. The porous media height is 0.25 m.

場合には急激な温度変化がみられなかった。また高さが 0.25 m のところまで多孔質体が存在するため、温度変化は 0.3 くらいまでは線形に変化するものの、0.3 から 0.4 になるところでは温度の変化がやや緩やかになっていることがわかる。これは特にバッフル板の角度が 0° の場合に顕著にみられることがわかる。これは多孔質体がない場合にはみられなかった変化である。

次に多孔質体の高さを 0.2 m とやや低くした場合の結果を Fig. 16 と Fig. 17 に示す。この場合は結晶の育成が進み、原料が溶けて少なくなってきた場合に相当する。ただし空隙率や粒子径の変化が無いと仮定している。Fig. 16 をみると Fig. 14 あるいは Fig. 10 の場合と全く同じようにバッフル板の角度によって流量は大きく変化するものの、原料域と結晶育成域の温度差はそれほど大きく変化しないことがわかる。中心軸での温度についても同じことが言える。バッフル板が 20° 程度までは高さ方向に急激な温

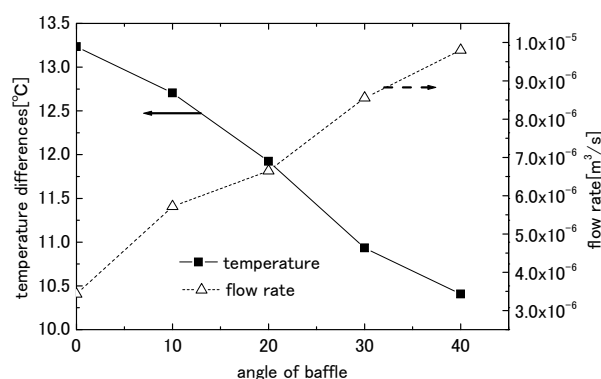


Fig. 16 Temperature differences and the amount of flowing between a raw material zone and a crystal growth zone with porous media. The porous media height is 0.2 m.

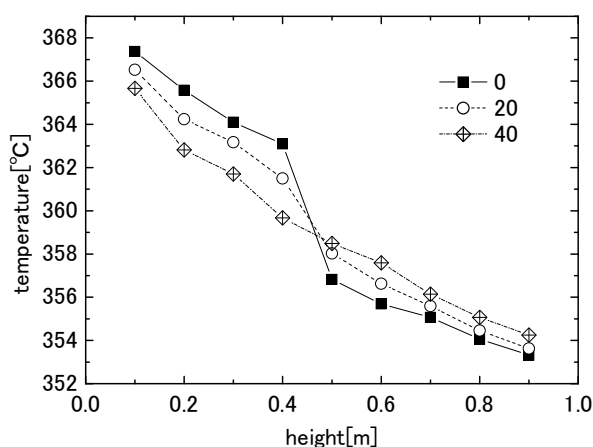


Fig. 17 Temperature distributions of the center of the autoclave when the angle of the baffle is 0, 20 and 40 with porous media. The porous media height is 0.2 m.

度変動があり，結晶育成に関して望ましい条件であるといえる。

以上のことから原料を多孔質体と考えたモデルを用いた場合には原料域の温度分布に変化があるものの，移動現象論的な視点からの結晶育成に関しての最適条件という点に関して違いは生じてこないということが明らかとなった。

4 結論

青色発光ダイオードの材料として重要視されている酸化亜鉛バルク単結晶育成に用いる水熱合成オートクレーブ内の熱解析を行った。その結果，原料域と結晶育成域とを分けるバッフル板を漏斗形とした場合，特にその角度を 20° とした場合に結晶育成に関してより好ましい条件が得られることが明らかとなった。そしてそれは原料域に多孔質モデルを用いた場合にも同様の結果が得られることが明らかとなった。

参考文献

- [1] 福田承生,バルク単結晶の最新技術と応用開発 (2006), 4-6, シーエムシー出版.
- [2] 伝熱工学資料(改訂第4版) (1986), 315-318, 日本機械学会.
- [3] Kato, M. and Launder, B. E., "The Modeling of Turbulent Flow Around Stationary and Vibrating Square Cylinders", *Proc. 9th Symposium on Turbulent Shear Flows*, 10.4.1-10.4.6 (1993).
- [4] Li, H. *et al.*, "Three-dimensional flow of solution in an industry-size hydrothermal autoclave subjected to non-uniform heating -effects of a baffle on flow and temperature separation", *J. Cry. Growth*, **271** (2004), 257-267.
- [5] Li, H. *et al.*, "A three-dimensional conjugate model with realistic boundary conditions for flow and heat transfer in an industry scale hydrothermal autoclave", *Int. J. Heat Mass Trans.*, **48** (2005), 5166-5178.
- [6] Li, H. and Braun, M., "Three-dimensional heat transfer and fluid exchange through single-hole baffles in industry hydrothermal autoclaves", *J. Cry. Growth*, **289** (2006), 596-604.
- [7] Li, H. *et al.*, "Single- and multi-hole baffles - a heat transfer and fluid flow control for hydrothermal growth", *J. Cry. Growth*, **275** (2005), 561-571.
- [8] Li, H. and Braun, M., "Numerical investigation on multi-hole baffle designs for industry hydrothermal synthesis of single crystals", *Modelling and Simulation in Materials Sci. and Eng.*, **13** (2005), 1249-1266.
- [9] Ketchum, D.R. and Kolis, J.W., "Crystal growth of gallium nitride in supercritical ammonia", *J. Cry. Growth*, **222** (2001), 431-434.
- [10] Yoshikawa, A. *et al.*, "Crystal growth of GaN by ammonothermal method", *J. Cry. Growth*, **260** (2004), 67-72.
- [11] Hashimoto, T., *et al.* "Ammonothermal growth of GaN on an over-1-inch seed crystal", *JJAP*, **44** (2005), 1570-1572.
- [12] Chen, Q. *et al.*, "Effects of baffle design on fluid flow and heat transfer in ammonothermal growth of nitrides", *J. Cry. Growth*, **266** (2004), 271-277.
- [13] Chen, Q. *et al.*, "Modeling of ammonothermal growth of gallium nitride single crystals", *J. Mater. Sci.*, **41** (2006), 1409-1414.