

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238151**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421036**

(22) Data zgłoszenia: **29.03.2017**

(51) Int.Cl.

**C01B 21/06 (2006.01)**

**B82Y 30/00 (2011.01)**

**C30B 29/40 (2006.01)**

(54)

**Sposób wytwarzania nanokrystalicznego azotku galu  
o określonej strukturze krystalograficznej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**25.09.2017 BUP 20/17**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**12.07.2021 WUP 15/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,  
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JERZY FRANCISZEK JANIK, Radziszów, PL  
MARIUSZ DRYGAŚ, Kraków, PL**

**PL 238151 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nanokrystalicznego azotku galu o określonej strukturze krystalograficznej, stosowanego głównie jako materiał półprzewodnikowy w elektronice i optoelektronice m.in. w laserach półprzewodnikowych, diodach elektroluminescencyjnych, detektorach i tranzystorach pracujących w zakresie wysokich mocy i częstotliwości.

Azotek galu GaN należy do grupy półprzewodników szeroko wykorzystywanych w optoelektronice i elektronice wysokich mocy/częstotliwości, gdzie występuje zazwyczaj w formie monokrystalicznej lub cienkowarstwowej (diody LED, niebieskie lasery). Forma nanokrystaliczna azotku galu może być natomiast wykorzystywany również do innych zastosowań np. jako substrat w procesach ablacji laserowej lub wysoce specyficzny adsorbent przy magazynowaniu bądź rozdziale gazów, czy też jako materiał do zarodkowego wzrostu większych kryształów.

Znany jest ze zgłoszenia US20050238562 A1 sposób otrzymywania azotku galu, według którego w pierwszym etapie procesu nad metalicznym galem o wysokiej czystości przepuszczany jest gazowy amoniak  $\text{NH}_3$  w temperaturze z zakresu  $100\text{--}700^\circ\text{C}$  przez okres 5 minut – 2 godzin, co prowadzi do rozpuszczenia amoniaku w galu. Następnie temperatura jest zwiększana do zakresu  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$  i po godzinie azotkowania otrzymuje się mikrokryształiczny azotek galu w formie heksagonalnej, o wielkości kryształitów w zakresie  $10\text{--}30\ \mu\text{m}$ .

W zgłoszeniu patentowym EP1838615 A1 ujawniono metodę wytwarzania mikrokryształicznego azotku galu o wysokiej czystości na drodze reakcji między metalicznym galem i przepływającym gazowym amoniakiem. Reakcja przebiega przy ciśnieniu atmosferycznym w temperaturach z zakresu  $950\text{--}1200^\circ\text{C}$ . Po godzinie prowadzenia procesu otrzymuje się azotek galu w dwóch formach morfologicznych o rozmiarach w zakresie mikrometrowym: mniejszych cząstek o rozmiarze  $0,5\text{--}2\ \mu\text{m}$  oraz większych cząstek w postaci igieł o średnicy  $1\text{--}7\ \mu\text{m}$  i długości  $10\text{--}30\ \mu\text{m}$ .

W rozwiązaniu według zgłoszenia KR20160104136 A, do wytwarzania proszkowego GaN wykorzystuje się metaliczny gal, który w wyniku działania wiązki wysokotemperaturowej plazmy zostaje odparowany. Pary wchodzą w kontakt z czynnikiem azotującym tworząc nanoproszkowy azotek galu o wysokiej czystości.

Znany jest z opisu patentowego PL223872 B1 sposób wytwarzania nanokrystalicznych proszków azotku galu GaN, z użyciem beztlenowego związku galu, w postaci połączenia typu GaE w formie mikrokryształicznego proszku lub monokryształu, gdzie E to atomy z V grupy układu okresowego takie jak arsen As, fosfor P lub antymon Sb. Beztlenowy związek galu poddaje się w jednoetapowym procesie prowadzonym w reaktorze przepływowym działaniu reaktywnego prekursora azotującego użytego w nadmiarze, najkorzystniej amoniaku albo związku lub związków z grupy połączeń obejmującej hydrazyny, aminy, azotki, azydki, cyjanki lub gazowy azot w warunkach wzbudzenia i innych, zawierających azot. Reakcję prowadzi się w temperaturze z zakresu  $600\text{--}1300^\circ\text{C}$  i w czasie od kilku minut do ponad stu godzin, przy czym rozgrzewanie reaktora odbywa się w warunkach przepływu azotu lub amoniaku. Po uzyskaniu zadanej temperatury, proces prowadzi się w przepływie amoniaku lub w atmosferze par prekursora azotowego, przy czym prędkość przepływu mediów gazowych nie przekracza  $20\ \text{l/min}$ . W wyniku tak prowadzonego procesu otrzymuje się nanokrystaliczny proszek azotku galu GaN w postaci mieszaniny fazy regularnej i heksagonalnej lub wyłącznie heksagonalnej.

Sposoby wytwarzania nanoproszków GaN z czystych prekursorów typu GaE w procesach wysokotemperaturowego ( $600\text{--}1100^\circ\text{C}$ ) azotkowania gazowym amoniakiem opisano również w publikacjach naukowych m.in. M. Drygaś, M. Sitarz, J. F. Janik pt.: „Ammonolysis of gallium phosphide GaP to the nanocrystalline wide bandgap semiconductor gallium nitride GaN”, *RSC Advances*, 2015, 5 (128), 106128 oraz M. Drygaś, P. Jeleń, M. Radecka, J. F. Janik pt.: „Ammonolysis of polycrystalline and amorphized gallium arsenide GaAs to polytype-specific nanopowders of gallium nitride GaN”, *RSC Advances*, 2016, 6 (47), 41074. W zależności od azotkowanego prekursora otrzymuje się nanoproszki azotku galu o różnym rozmiarze kryształitów, zwykle w postaci mieszaniny fazy regularnej i heksagonalnej.

Istota sposobu wytwarzania nanokrystalicznego azotku galu o określonej strukturze krystalograficznej, według niniejszego wynalazku, z użyciem prekursorów w postaci beztlenowych związków galu typu GaE gdzie E to atomy As, P lub Sb, które poddaje się w reaktorze przepływowym działaniu aktywnego czynnika azotującego, korzystnie amoniaku przy prędkości przepływu nie przekraczającej  $20\ \text{dm}^3/\text{min}$  prowadzi reakcję w temperaturze  $600\text{--}1100^\circ\text{C}$  przez okres od kilku minut do ponad stu godzin, charakteryzuje się tym, że układ prekursorowy składający się z proszków dwóch związków galu

wybranych z grupy zawierającej GaP, GaAs i GaSb o średniej wielkości krystalitów w zakresie 5–100  $\mu\text{m}$ , zmieszanych w stosunku molowym od 90–10 do 1–99 poddaje się reakcji z przepływającym czynnikiem azotującym w temperaturze 800–1100°C, przez 6–150 godzin, aż do całkowitego usunięcia ubocznych produktów lotnych reakcji oraz uzyskania azotku galu w postaci mieszaniny fazy regularnej i heksagonalnej, natomiast aby otrzymać wyłącznie fazę heksagonalną azotku galu stosuje się układy prekursorowe składające się z mieszaniny GaP i GaAs lub GaP i GaSb o nadmiarze fosforu galu, gdzie stosunek molowy GaP : GaAs lub GaP : GaSb wynosi od 99:1 do 91:9, zaś reakcję z czynnikiem azotującym prowadzi w temperaturze 600–1000°C przez 6–90 godzin.

W wyniku tak prowadzonego procesu otrzymuje się nanokrystaliczny proszek azotku galu GaN o kontrolowanej strukturze krystalicznej na drodze samoistnie wielopunktowo indukowanej reakcji wymiany na azot N podstawników P, As i Sb poprzez ich reakcję z amoniakiem w odpowiednich warunkach temperatury, przepływu mediów gazowych i określonym czasie. Użycie jako prekursorów mieszaniny dwóch beztlenowych związków galu, wybranych z grupy zawierającej GaP, GaAs i GaSb pozwala uzyskać produkty o zupełnie innych cechach krystalograficznych niż osobno azotkowane, czyste związki GaP, GaAs i GaSb oraz umożliwia wytworzenie w warunkach kontrolowanych produktu GaN w postaci mieszaniny fazy regularnej i heksagonalnej lub wyłącznie heksagonalnej. Struktura krystaliczna nanoproshkowego azotku galu istotnie zależy od rodzaju układu prekursorowego składającego się z dwóch proszków związków galu, przy czym istotne są ich proporcje molowe. Zwykle przy zastosowaniu nadmiaru fosforu galu otrzymuje się strukturę heksagonalną. Ponadto istotne są warunki prowadzenia procesu takie jak temperatura i czas reakcji azotowania. Temperatury azotkowania powyżej 900°C sprzyjają tworzeniu się fazy heksagonalnej GaN jako formy termodynamicznie trwalszej niż faza regularna c-GaN. Podobny wpływ ma czas prowadzenia procesu – im dłuższy, tym większy jest uzysk fazy h-GaN. Związane jest to z różnymi mechanizmami procesu azotkowania zachodzącymi w zależności od rodzaju użytego prekursora. Fosforek galu azotkuje się poprzez pośrednie procesy rozkładowe, w których powstaje metaliczny gal będący zarodkiem tworzenia się fazy h-GaN. Natomiast arsenek i antymonek galu azotkują się w dużej mierze według mechanizmu topochemicznego, polegającego na zamianie arsenu lub antymonu na azot z zachowaniem regularnej struktury krystalograficznej prekursorów, co prowadzi do powstawania znacznej ilości fazy c-GaN.

Ponieważ uboczne produkty reakcji są gazami, to możliwe jest ich całkowite usunięcie ze środowiska reakcji w atmosferze przepływającego aktywnego czynnika azotującego i otrzymanie chemicznie czystego produktu w fazie stałej.

Zastosowane do produkcji azotku galu w sposobie według niniejszego wynalazku beztlenowe związki galu są łatwo dostępne i tanie, a dodatkową zaletą jest możliwość wykorzystania odpadów technologicznych z produkcji monokryształów GaP, GaAs i GaSb.

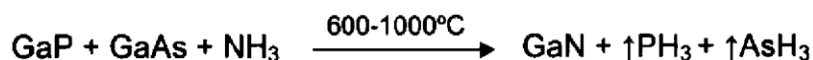
Rozwiązanie według wynalazku przedstawiono poniżej w przykładach objaśniających realizację sposobu wytwarzania nanokrystalicznego azotku galu o określonej strukturze krystalograficznej. Przykładów tych nie należy jednak uważać za ograniczające istotę lub zawężające zakres ochrony, gdyż stanowią one jedynie ilustrację wynalazku.

Na rysunku, na fig. 1 zamieszczono dyfraktogram XRD dla nanoproszku GaN wytworzonego sposobem opisanym w przykładzie 1, a na fig. 2 obraz tego produktu otrzymany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM.

#### P r z y k ł a d 1

Monokrystaliczne płytki fosforu galu GaP o bokach 5x5 mm i grubości 0,5 mm wycięto z dużego kryształu, prostopadle do osi wzrostu *a* i ucierano przez 10 minut w moździerzu agatowym. Analogicznie przygotowano proszek arsenku galu GaAs. Otrzymane proszki zmieszano ze sobą w stosunku molowym 1:1 i ucierano w moździerzu agatowym jeszcze przez kolejne 10 minut. Uzyskany podwójny układ prekursorowy w postaci mieszaniny proszków GaP i GaAs umieszczono w łódeczce alundowej i wsunięto do ceramicznego reaktora osadzonego w piecu rurowym. Reaktor najpierw przepłukiwano przez 30 minut amoniakiem z prędkością 0,2 dm<sup>3</sup>/min., a następnie ogrzewano z szybkością 10°C/min do temperatury 1000°C, w której utrzymywano mieszaninę przez 36 godzin w warunkach przepływu amoniaku, po czym studzono ją przez kilka godzin do temperatury otoczenia.

W wyniku następującej reakcji:

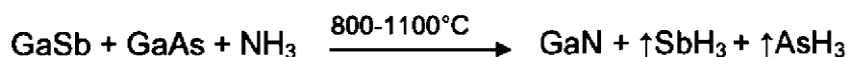


otrzymano jasnoszary, proszkowy azotek galu w postaci mieszaniny fazy regularnej c-GaN w ilości 3% o średnim rozmiarze krystalitów rzędu 13 nm i heksagonalnej h-GaN w ilości 97% o średnim rozmiarze krystalitów rzędu 58 nm. Określono parametry struktury krystalicznej azotku galu: dla struktury krystalicznej fazy c-GaN:  $a = 4,493 \text{ \AA}$ , dla krystalicznej fazy h-GaN:  $a = 3,189 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,186 \text{ \AA}$ . Obliczenia wykonano na podstawie wyników analizy rentgenograficznej XRD (fig. 1), wykorzystując równanie Scherrera. Na obrazie uzyskanym ze skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (fig. 2) widać zachowaną strukturę pierwotnych mikrokryształitów układu prekursorowego, z której wyodrębniają się drobne nieregularne aglomeraty zbudowane z nanokrystalitów azotku galu.

#### Przykład 2

Monokrystaliczny antymonek galu GaSb w formie kawałków o wielkości około 4 mm ucierano przez 10 minut w moździerzu agatowym. Analogicznie przygotowano proszek arsenku galu GaAs. Otrzymane proszki zmieszano ze sobą w stosunku molowym 1:1 i ucierano w moździerzu agatowym jeszcze przez kolejne 10 minut. Uzyskany podwójny układ prekursorowy w postaci mieszaniny proszków GaSb i GaAs o średnim rozmiarze ziaren  $10 \mu\text{m}$ , umieszczono w łódeczce alundowej i wsunięto do ceramicznego reaktora osadzonego w piecu rurowym. Reaktor najpierw przepłukiwano przez 30 minut amoniakiem z prędkością  $0,2 \text{ dm}^3/\text{min.}$ , a następnie ogrzewano z szybkością  $10^\circ\text{C}/\text{min.}$  do temperatury  $1000^\circ\text{C}$ , w której utrzymywano mieszaninę przez 36 godzin w warunkach przepływu amoniaku, po czym studzono ją przez kilka godzin do temperatury otoczenia.

W wyniku następującej reakcji:

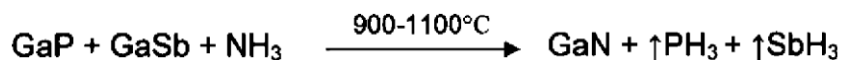


otrzymano żółto-szary proszkowy azotek galu w postaci mieszaniny fazy regularnej c-GaN w ilości 25% o średnim rozmiarze krystalitów rzędu 20 nm i heksagonalnej h-GaN w ilości 75% o średnim rozmiarze krystalitów rzędu 50 nm. Określono parametry struktury krystalicznej azotku galu: dla struktury krystalicznej fazy c-GaN:  $a = 4,501 \text{ \AA}$ , dla krystalicznej fazy h-GaN:  $a = 3,189 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,185 \text{ \AA}$ .

#### Przykład 3

Monokrystaliczne płytki fosforu galu GaP o bokach  $5 \times 5 \text{ mm}$  i grubości  $0,5 \text{ mm}$  wycięto z dużego kryształu, prostopadłe do osi wzrostu  $a$  i ucierano przez 10 minut w moździerzu agatowym. Analogicznie ucierano monokrystaliczny antymonek galu GaSb w formie kawałków o rozmiarach ok.  $4 \text{ mm}$ . Otrzymane proszki zmieszano ze sobą w stosunku molowym 1:1 i ucierano w moździerzu agatowym jeszcze przez kolejne 10 minut. Uzyskany podwójny układ prekursorowy w postaci mieszaniny proszków GaP i GaSb umieszczono w łódeczce alundowej i wsunięto do ceramicznego reaktora osadzonego w piecu rurowym. Reaktor najpierw przepłukiwano przez 30 minut amoniakiem z prędkością  $0,2 \text{ dm}^3/\text{min.}$ , a następnie ogrzewano z szybkością  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  do temperatury  $1000^\circ\text{C}$ , w której utrzymywano mieszaninę przez 36 godzin w warunkach przepływu amoniaku, po czym studzono ją przez kilka godzin do temperatury otoczenia.

W wyniku następującej reakcji:



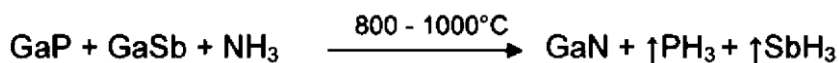
otrzymano jasnoszary, proszkowy azotek galu. Na podstawie wyników analizy rentgenograficznej XRD stwierdzono, że azotek galu występuje w postaci mieszaniny fazy regularnej c-GaN w ilości 5% o średnim rozmiarze krystalitów rzędu 10 nm i heksagonalnej h-GaN w ilości 95% o średnim rozmiarze krystalitów rzędu 45 nm. Określono parametry struktury krystalicznej azotku galu: dla struktury krystalicznej fazy c-GaN:  $a = 4,495 \text{ \AA}$ , dla krystalicznej fazy h-GaN:  $a = 3,186 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,186 \text{ \AA}$ .

#### Przykład 4

Monokrystaliczne płytki fosforu galu GaP o bokach  $5 \times 5 \text{ mm}$  i grubości  $0,5 \text{ mm}$  wycięto z dużego kryształu, prostopadłe do osi wzrostu  $a$  i ucierano przez 10 minut w moździerzu agatowym. Analogicznie ucierano monokrystaliczny antymonek galu GaSb w formie kawałków o rozmiarach ok.  $4 \text{ mm}$ . Otrzymane proszki zmieszano ze sobą w stosunku molowym GaP do GaSb 91:9 i ucierano w moździerzu agatowym jeszcze przez kolejne 10 minut. Uzyskany podwójny układ prekursorowy w postaci mieszaniny proszków GaP i GaSb umieszczono w łódeczce alundowej i wsunięto do ceramicznego reaktora osadzonego w piecu rurowym. Reaktor najpierw przepłukiwano przez 30 minut amoniakiem z prędkością  $0,2 \text{ dm}^3/\text{min.}$ , a następnie ogrzewano z szybkością  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  do temperatury  $1000^\circ\text{C}$ , w której

utrzymywano mieszaninę przez 36 godzin w warunkach przepływu amoniaku, po czym studzono ją przez kilka godzin do temperatury otoczenia.

W wyniku następującej reakcji:



otrzymano jasnoszary, proszkowy azotek galu. Na podstawie wyników analizy rentgenograficznej XRD stwierdzono, że azotek galu występuje wyłącznie w postaci czystej fazy heksagonalnej h-GaN o średnim rozmiarze krystalitów rzędu 48 nm. Określono parametry struktury krystalicznej azotku galu dla krystalicznej fazy h-GaN:  $a = 3,187 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,186 \text{ \AA}$ .

### Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania nanokrystalicznego azotku galu o określonej strukturze krystalograficznej, z użyciem prekursorów w postaci beztlenowych związków galu typu GaE gdzie E to atomy As, P lub Sb, które poddaje się w reaktorze przepływowym działaniu aktywnego czynnika azotkującego, korzystnie amoniaku przy prędkości przepływu nie przekraczającej  $20 \text{ dm}^3/\text{min}$  i prowadzi reakcję w temperaturze  $600\text{--}1100^\circ\text{C}$  przez okres od kilku minut do ponad stu godzin, **znamienny tym**, że układ prekursorowy składający się z proszków dwóch związków galu wybranych z grupy zawierającej GaP, GaAs i GaSb o średniej wielkości krystalitów w zakresie  $5\text{--}100 \text{ \mu m}$ , zmieszanych w stosunku molowym od 90–10 do 1–99 poddaje się reakcji z przepływającym czynnikiem azotkującym w temperaturze  $800\text{--}1100^\circ\text{C}$ , przez 6–150 godzin, aż do całkowitego usunięcia ubocznych produktów lotnych reakcji oraz uzyskania azotku galu w postaci mieszaniny fazy regularnej i heksagonalnej, natomiast aby otrzymać wyłącznie fazę heksagonalną azotku galu stosuje się układy prekursorowe składające się z mieszaniny GaP i GaAs lub GaP i GaSb o nadmiarze fosforu galu, gdzie stosunek molowy GaP : GaAs lub GaP : GaSb wynosi od 99:1 do 91:9, zaś reakcję z czynnikiem azotkującym prowadzi w temperaturze  $600\text{--}1000^\circ\text{C}$  przez 6–90 godzin.

## Rysunki

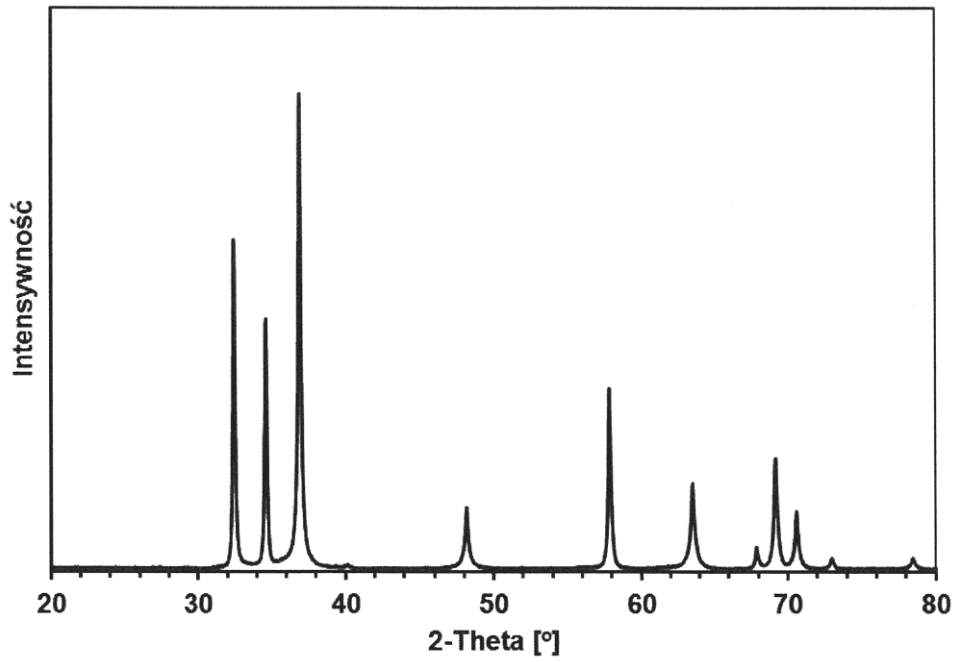


Fig. 1

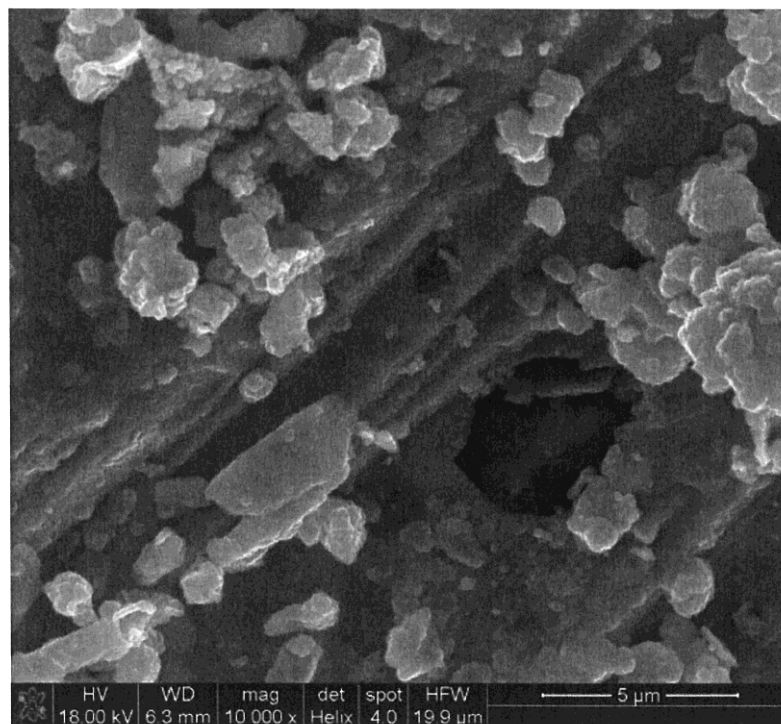


Fig. 2