

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238152**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421037**

(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 strukturze heksagonalnej**

---

(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 238152 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nanokrystalicznego azotku galu o strukturze heksagonalnej, stosowanego głównie jako materiał półprzewodnikowy w elektronice i optoelektronice m.in. w laserach półprzewodnikowych, diodach elektroluminescencyjnych, detektorach oraz tranzystorach pracujących w zakresie wysokich mocy 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 wykorzystywana również do innych zastosowań np. jako substrat w procesach ablacji laserowej lub wysoce specyficzny adsorbent przy magazynowaniu bądź rozdzieleniu 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 rozmiarach w zakresie mikrometrowym: mniejszych cząstek o rozmiarze  $0,5\text{--}2\ \mu\text{m}$  oraz większych cząstek w postaci igieł o średnicy  $1\text{--}7\ \mu\text{m}$  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 wchodzi 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 strukturze heksagonalnej, 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  $20\ \text{dm}^3/\text{min}$  i prowadzi reakcję w temperaturze  $600\text{--}1100^\circ\text{C}$  przez okres od kilku minut do ponad stu godzin, charakteryzuje się tym, że układ prekursorów składający się z mikrokryształicznych proszków dwóch związków galu

takich jak GaP i GaAs lub GaP i GaSb lub GaAs i GaSb, zmieszanych ze sobą w stosunku molowym 1:99–99:1 wprowadza się do wysokoenergetycznego młyna kulowego i prowadzi syntezę mechaniczną w przez 1–10 godzin przy prędkości obrotowej 100–1100 obr/min, do uzyskania mieszaniny o średniej wielkości krystalitów w zakresie 0,01–100  $\mu\text{m}$ , którą następnie poddaje się reakcji z przepływającym czynnikiem azotującym, aż do całkowitego usunięcia ubocznych produktów lotnych reakcji oraz uzyskania azotku galu o strukturze heksagonalnej i średniej wielkości krystalitów 1–100 nm.

W wyniku tak prowadzonego procesu otrzymuje się nanokrystaliczny proszek azotku galu GaN o heksagonalnej 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 zmielonych w wysokoenergetycznym młynie kulowym, pozwala uzyskać produkty o zupełnie innych cechach krystalograficznych niż osobno azotkowane, czyste związki GaP, GaAs i GaSb. W trakcie wysokoenergetycznego mielenia zachodzą reakcje częściowej amorfizacji i rozkładu prekursorów, co prowadzi do zniszczenia pierwotnej, regularnej struktury krystalograficznej. Powoduje to, że azotkowanie prekursorów amoniakiem następuje według mechanizmu termodynamicznego polegającego na rozkładzie prekursorów z wytworzeniem metalicznego galu, który w procesie azotkowania tworzy fazę heksagonalną h-GaN. Wysoki stopień rozdrobnienia prekursorów znacznie obniża temperaturę całkowitego azotkowania wykorzystywanego układu beztlenowych związków galu. Stopień rozdrobnienia wpływa też silnie na temperaturę niezbędną do całkowitej konwersji układu prekursorowego do czystego, nanokrystalicznego azotku galu.

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 GaN 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.

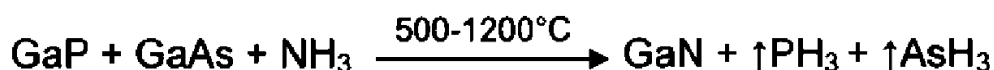
Rozwiązanie według wynalazku przedstawiono poniżej w przykładach objaśniających realizację sposobu wytwarzania nanokrystalicznego azotku galu o strukturze heksagonalnej. Przykładów tych nie należy jednak uważać za ograniczające istotę lub zawężające zakres ochrony, gdyż stanowią one jedynie ilustrację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

Na rysunku, na fig. 1 zamieszczono dyfraktogram XRD dla nanoproszku GaN o strukturze heksagonalnej 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 5 x 5 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, po czym uzyskany podwójny układ prekursorowy w postaci mieszaniny proszków GaP i GaAs wprowadzono do wysokoenergetycznego planetarnego młyna kulowego Pulverisette 7 firmy Fritsch, gdzie prowadzono syntezę mechaniczną przez 1 godzinę przy prędkości obrotowej 900 obr/min. Do mielenia użyto mielników z węgliku wolframu i ksylen jako ciecz dyspergującą. Uzyskaną mieszaninę o średniej wielkości krystalitów w zakresie 0,01–10  $\mu\text{m}$  umieszczono w łódeczce alundowej i wsunięto do ceramicznego reaktora osadzonego w piecu rurowym. Reaktor najpierw przepłukiwano przez 30 minut amoniakiem z prędkością 0,2 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:



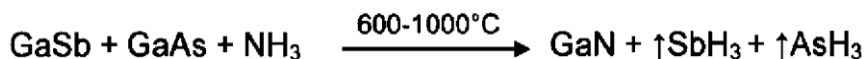
otrzymano jasnoszary, proszkowy azotek galu o strukturze heksagonalnej h-GaN i średniej wielkości krystalitów 18 nm.

Określono parametry struktury krystalicznej fazy heksagonalnej azotku galu:  $a = 3,186 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,186 \text{ \AA}$ . Obliczenia wykonano na podstawie wyników analizy rentgenograficznej XRD (fig. 1), wykorzystując równanie Scherrera. Na obrazie uzyskanym ze skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (fig. 2) widać drobne, zlepione ze sobą ziarna o średnicy kilkudziesięciu nm, a ponadto niewielką ilość długich kryształów włosowych. Mikroanaliza EDX potwierdziła, że składają się one z czystego 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 wprowadzono do wysokoenergetycznego planetarnego młyna kulowego Pulverisette 7 firmy Fritsch, gdzie prowadzono syntezę mechaniczną przez 1 godzinę przy prędkości obrotowej 900 obr/min. Do mielenia użyto mielników z węgla wolframu i ksylen jako ciecz dyspergującą. Uzyskaną mieszaninę o średniej wielkości krystalitów ok.  $2 \mu\text{m}$  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  $900^\circ\text{C}$ , w której utrzymywano mieszaninę przez 90 godzin w warunkach przepływu amoniaku, po czym studzono ją przez kilka godzin do temperatury otoczenia.

W wyniku następującej reakcji:



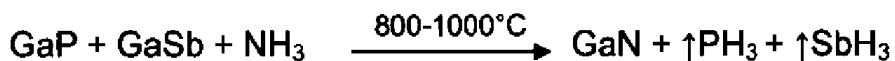
otrzymano jasnoszary, proszkowy azotek galu o strukturze heksagonalnej h-GaN i średniej wielkości krystalitów 15 nm.

Określono parametry struktury krystalicznej fazy heksagonalnej azotku galu:  $a = 3,189 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,192 \text{ \AA}$ .

#### 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 wprowadzono do wysokoenergetycznego planetarnego młyna kulowego Pulverisette 7 firmy Fritsch, gdzie prowadzono syntezę mechaniczną przez 1 godzinę przy prędkości obrotowej 900 obr/min. Do mielenia użyto mielników z węgla wolframu i ksylen jako ciecz dyspergującą. Uzyskaną mieszaninę o średniej wielkości krystalitów około  $3 \mu\text{m}$  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 jasnoszary, proszkowy azotek galu. Na podstawie wyników analizy rentgenograficznej XRD stwierdzono, że azotek galu występuje w postaci czystej fazy regularnej h-GaN o średnim rozmiarze krystalitów rzędu 45 nm.

Określono parametry struktury krystalicznej fazy h-GaN:  $a = 3,186 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,185 \text{ \AA}$

## Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania nanokrystalicznego: azotku galu o strukturze heksagonalnej, 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  $20 \text{ dm}^3/\text{min}$  i prowadzi reakcję w temperaturze  $600\text{--}1100^\circ\text{C}$  przez okres od kilku minut do ponad stu godzin, **znamienny tym**, że układ prekursorów składający się z mikrokrystalicznych proszków dwóch związków galu takich jak GaP i GaAs lub GaP i GaSb lub GaAs i GaSb, zmieszanych ze sobą w stosunku molowym 1:99–99:1 wprowadza się do wysokoenergetycznego młyna kulowego i prowadzi syntezę mechaniczną w przez 1–10 godzin przy prędkości obrotowej 100–1100 obr/min, do uzyskania mieszaniny o średniej wielkości krystalitów w zakresie  $0,01\text{--}100 \mu\text{m}$ , którą następnie poddaje się reakcji z przepływającym czynnikiem azotującym, aż do całkowitego usunięcia ubocznych produktów lotnych reakcji oraz uzyskania azotku galu o strukturze heksagonalnej i średniej wielkości krystalitów 1–100 nm.

## Rysunki

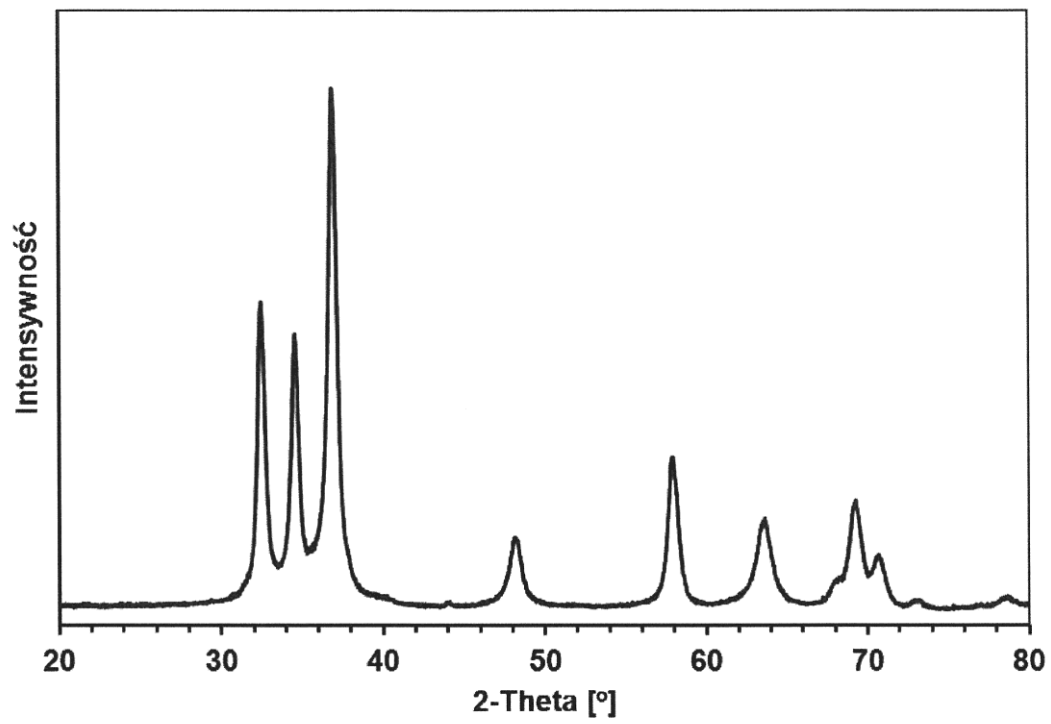


Fig. 1

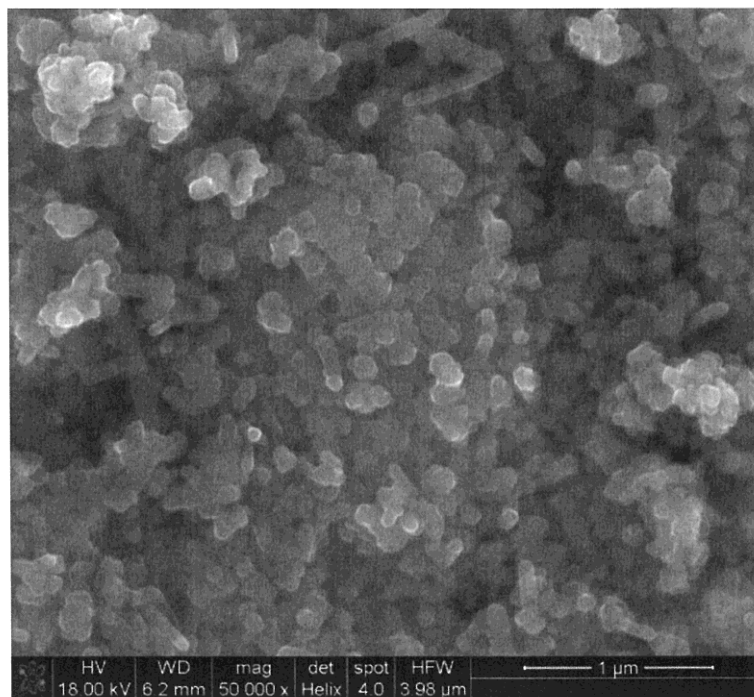


Fig. 2