

Prof. dr hab. inż. Wojciech Sadowski  
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej  
Politechnika Gdańska  
Ul. G. Narutowicza 11/12  
80-233 Gdańsk

Recenzja pracy doktorskiej  
mgr Marty Sobańskiej  
pt. **”Wzrost i właściwości nanodrutów azotku galu otrzymywanych metodą  
MBE z plazmowym źródłem azotu”**

Rozprawa doktorska mgr Marty Sobańskiej pt. **”Wzrost i właściwości nanodrutów azotku galu otrzymywanych metodą MBE z plazmowym źródłem azotu”** została wykonana pod kierunkiem prof. dr. hab. Zbigniewa R. Żytkiewicza w Instytucie Fizyki PAN.

Tematyka pracy

Rozwój i rosnące zastosowanie urządzeń oświetleniowych zawierających diody elektroluminescencyjne, wsparty intensywnymi badaniami właściwości fizycznych i chemicznych azotków metali grupy III oraz pomysłowymi rozwiązaniami technicznymi, nie zakończył poszukiwań sprawnych energetycznie i wydajnych ekonomicznie źródeł światła. Dlatego też przedmiotem recenzowanej pracy są zagadnienia technologiczne dotyczące zwiększenia efektywności konwersji energii elektrycznej w światło widzialne źródeł na bazie GaN. Jednakże istotnym ograniczeniem jest ciągle brak tanich podłoży do wzrostu azotku galu (GaN). Dostępne na rynku podłoża GaN i SiC-6H są stosunkowo drogie, zaś Si(111) i szafir wykazują duże niedopasowanie stałych sieci i rozszerzalności termicznej względem GaN, co prowadzi do szeregu problemów technologicznych i ograniczeń aplikacyjnych.

Jednym z intensywnie badanych rozwiązań jest zastosowanie elementów o obniżonej wymiarowości, w szczególności nanodrutów. Zdecydowana większość opublikowanych dotychczas prac na temat wzrostu nanodrutów GaN bez katalizatora dotyczy krystalizacji na podłożach Si. Z punktu widzenia zastosowań w przyrządach optoelektronicznych podłoża takie mają jednak istotne wady, związane przede wszystkim z nieprzezroczystością krzemu w widzialnej części widma. Niezwykle atrakcyjną właściwością osiągalną w ramach samoorganizującego się wzrostu nanodrutów jest możliwość wytworzenia pionowych, jednorodnie ułożonych nanodrutów GaN na amorficznych podłożach metalicznych lub amorficznych warstwach SiO<sub>2</sub>, czy też Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Mgr Marta Sobańska postawiła sobie za cel zbadanie mechanizmów spontanicznego zarodkowania i wzrostu metodą epitaksji z wiązek molekularnych nanodrutów GaN na warstwach buforowych a-Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, z określeniem wpływ podłoża na ten proces.

### Układ pracy.

Recenzowana rozprawa została przedstawiona w postaci 9-ciu rozdziałów, rozpoczynających się wstępem (rozdział 1) zawierającym wprowadzenie do tematyki pracy oraz cel rozprawy. W rozdziale 2 zawarto opis techniki epitaksji z wiązek molekularnych z plazmowym źródłem azotu PAMBE oraz podstaw mechanizmu wzrostu GaN tą techniką. Ponadto przedstawiono wykorzystane metody obserwacji *in-situ* procesu wzrostu nanodrutów, jak również techniki *ex-situ* ich charakteryzacji. Rozdział 3 obejmuje krótki przegląd literaturowy dostępnych technik otrzymywania nanodrutów GaN, jak również ogólny zarys procesów zachodzących podczas ich wzrostu techniką PAMBE. Główną część rozprawy stanowią następane dwa rozdziały, w których zamieszczono rezultaty przeprowadzonych badań eksperymentalnych i ich interpretację. Rozdział 4 obejmuje opis mechanizmów zarodkowania i wzrostu nanodrutów GaN na podłożach Si<sub>x</sub>N/Si i a-Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Si obserwowanych za pomocą dyfrakcji elektronowej RHEED oraz spektroskopii masowej QMS. Rozdział 5 poświęcono natomiast analizie wpływu warunków wzrostu na właściwości strukturalne, optyczne i elektronowe otrzymanych nanodrutów. Rozprawę zamyka podsumowanie (rozdział 6) zrealizowanych zadań, lista referencji (rozdział 7) oraz dwa aneksy zawierające spis osiągnięć autorki oraz kopie prac.

### Analiza wyników pracy.

Bardzo ważnym elementem recenzowanej rozprawy jest pokazanie, że to nie objętościowe podłoże, jak przy wzroście techniką VLS, ale warstwa buforowa wytworzona *in-situ* (np. bufor Si<sub>x</sub>N na azotowanym podłożu Si) lub nałożona w osobnym procesie technologicznym (np. warstwa a-Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> osadzona techniką ALD) determinuje podstawowe właściwości strukturalne, elektronowe i optyczne nanodrutów GaN zarodkowanych spontanicznie bez użycia katalizatora. Kontrolowane otrzymywanie takich struktur wymaga jednak dogłębnego poznania i zrozumienia procesów fizycznych zachodzących na wszystkich etapach krystalizacji. Bez badań podstawowych zjawisk fizycznych nie można wyjaśnić intuicyjnie trudno zrozumiałych faktów, jak np. powstawanie na amorficznym podłożu układu niezależnych, monokrystalicznych nanodrutów o znakomitych właściwościach strukturalnych i doskonałym ułożeniu względem powierzchni podłoża. Jeszcze trudniej jest wypracować metody kontroli właściwości takich obiektów.

Autorka zbadła mechanizmy spontanicznego zarodkowania i wzrostu metodą PAMBE nanodrutów GaN na warstwach buforowych a-Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, a następnie porównała te procesy z analogicznymi obserwowanymi podczas krystalizacji na azotowanych podłożach Si. W swoich badaniach wykorzystła ona przede wszystkim dyfrakcję wysokoenergetycznych elektronów RHEED i spektrometrię masową QMS do analizy *in-situ* wszystkich etapów wzrostu nanodrutów GaN na obu typach podłoża przy zachowaniu tych samych pozostałych warunków technologicznych. Wybór warstw buforowych a-Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> osadzonych w niskiej temperaturze metodą ALD oferuje krótkie czasy inkubacji i szybkie zarodkowanie nanodrutów GaN, nawet w bardzo wysokich temperaturach. Badania eksperymentalne Doktorantki wykazały, że bufory takie umożliwiają również pokonanie bariery na formowanie nanodrutów GaN na monokrystalicznym szafirze bez konieczności stosowania katalizatora czy wymuszających zarodkowanie wysp AlN. Argumenty te

wskazują więc na wielki potencjał aplikacyjny bufora  $a\text{-Al}_x\text{O}_y$  jako warstwy nukleacyjnej dla nanodrutów GaN.

Badania zrealizowane w ramach pracy doktorskiej mgr Sobańskiej doprowadziły do następujących ważnych wyników naukowych:

- Opracowano technologię wzrostu bez użycia katalizatora nanodrutów GaN na azotowanych podłożach Si ( $\text{Si}_x\text{N}/\text{Si}$ ) oraz warstwach buforowych  $a\text{-Al}_x\text{O}_y$  techniką PAMBE.
- Wykazano, że na czystym krystalicznym podłożu szafirowym bufor  $a\text{-Al}_x\text{O}_y$  jest niezbędny do spontanicznego formowania nanodrutów GaN.
- Wykorzystując dyfrakcję elektronów RHEED i spektroskopię masową QMS zbadano mechanizmy zarodkowania i wzrostu nanodrutów GaN na podłożu  $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ . Pokazano, że jakościowo są one podobne do mechanizmów aktywnych w czasie wzrostu nanodrutów na azotowanym podłożu Si, a różnice w kinetyce tych procesów związane są z mikrostrukturą podłoża i jej wpływem na atomowe procesy transportu atomów na powierzchni.
- Dla obu typów podłoży we wczesnych etapach wzrostu zaobserwowano transformację kształtu od półsferycznych zarodków GaN do formy nanodrutu wymuszoną anizotropią energii powierzchniowej GaN. Stwierdzono, że krytyczny promień zarodka w momencie transformacji jest taki sam na obu podłożach, jednak krytyczna wysokość zarodka jest ponad sześciokrotnie większa na  $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ , co może wskazywać na silniejsze oddziaływanie GaN z podłożem niż w przypadku wzrostu na azotowanych podłożach Si.
- Pokazano, że podłoże wpływa na procesy krystalizacji jedynie podczas inkubacji i zarodkowania nanodrutów. Dla w pełni wykształconego zespołu nanodrutów kinetyka wzrostu nie zależy od wyboru podłoża, gdyż wskutek efektu cienia dostarczany gal nie dociera do powierzchni podłoża.
- Określono zależność czasu inkubacji nanodrutów GaN na obu podłożach od temperatury krystalizacji  $T$  i strumienia galu.
- Wykorzystując stworzony model teoretyczny spontanicznego zarodkowania GaN na amorficznym podłożu wytłumaczono obserwacje doświadczalne wskazując na znacznie szybszą i łatwiejszą nukleację GaN na powierzchni  $a\text{-Al}_x\text{O}_y$  poprzez zarodkowanie heterogenne w porównaniu z powolnym, homogennym zarodkowaniem na  $\text{Si}_x\text{N}/\text{Si}$ . W ten sposób wyjaśniono znaczące różnice wysokości barier energetycznych na tworzenie zarodków GaN na buforach  $a\text{-Al}_x\text{O}_y$  i  $\text{Si}_x\text{N}$ , jednocześnie powiązано go z energiami aktywacji elementarnych procesów desorpcji, dyfuzji i wiązania atomów galu na powierzchni.
- Wykazano kluczowe znaczenie amorficznej warstwy buforowej ( $a\text{-Al}_x\text{O}_y$  i  $\text{Si}_x\text{N}$ ) i jej mikrostruktury dla przestrzennego ułożenia nanodrutów GaN względem powierzchni podłoża. Zebrane w rozprawie wyniki SEM, XRD i TEM pokazują, że bezpośrednią konsekwencją obecności amorficznej warstwy buforowej jest odmienne niż przy wzroście VLS ułożenie nanodrutów względem normalnej do podłoża, jak i w jego płaszczyźnie.
- Przeprowadzone badania techniką TEM wskazują na znakomite właściwości strukturalne nanodrutów na obu warstwach buforowych. W szczególności, konsekwencją wzrostu nanodrutów na warstwie amorficznej jest brak dyslokacji niedopasowania typowych dla epitaksji GaN bezpośrednio na Si.

- Stwierdzono, że obecność warstwy buforowej determinuje polarność otrzymywanych nanodrutów; przeprowadzone pomiary pokazały, że na obu testowanych buforach nanodrutu wykazują polarność azotową.

- Pokazano, że wysoka jakość krystalograficzna nanodrutów GaN krystalizowanych na azotowanym podłożu Si(111) prowadzi do bardzo dobrych właściwości optycznych tego materiału. Również przy wykorzystaniu bufora  $a\text{-Al}_x\text{O}_y$  uzyskuje się nanodrutu o bardzo dobrej jakości optycznej, o ile wzrost prowadzony jest w wysokich temperaturach. Jednocześnie analiza widm PL pokazała, że bufor  $a\text{-Al}_x\text{O}_y$  jest skuteczną barierą dla dyfuzji krzemu z podłoża Si do GaN.

Podsumowując, przeprowadzono kompleksową analizę mikroskopowych mechanizmów zarodkowania i wzrostu PAMBE nanodrutów GaN ze szczególnym uwzględnieniem roli podłoża w procesie krystalizacji i jego wpływu na właściwości fizyczne otrzymywanych nanodrutów. Wyniki te otwierają drogę do kontrolowanej krystalizacji nanodrutów GaN na różnych warstwach buforowych dobieranych w zależności od konkretnych potrzeb aplikacyjnych.

Rozprawa została przygotowana na podstawie ośmiu opublikowanych artykułów naukowych autorstwa mgr Marty Sobańskiej w prestiżowych czasopismach takich jak: *Crystal Growth & Design* 16 (2016) 7205–7211, *Nanotechnology* 27 (2016) 325601 (8pp), *J. Appl. Phys.* 118 (2015) 184303 (8pp), *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 043517 (5pp), *J. Cryst. Growth* 401 (2014) 657–660, *Nanotechnology* 24 (2013) 035703 (7pp), *Postępy Fizyki* 67 (2016) 45–58, zaś pełna lista publikacji własnych Autorki zawiera 33 pozycje. Taka lista publikacji spełnia w pełni wymagania stawiane w przewodzie doktorskim.

Należy podkreślić wysoką staranność edycyjną rozprawy doktorskiej, jasną, uporządkowaną strukturę pracy. Bogata lista bibliografii (163 pozycje literaturowe) oraz Aneksy do pracy zawierające publikacje własne w sposób znaczący ułatwiają analizę rozprawy doktorskiej i weryfikację otrzymanych wyników.

Po wnikliwej analizie rozprawy doktorskiej mgr M. Sobańskiej do uwag krytycznych mógłbym jedynie zaliczyć kilka, ale jedynie o charakterze edytorskim:

- język czasami wykorzystujący „żargon laboratoryjny” (np. maszyna MBE),
- drobne błędy stylistyczne, interpunkcyjne, problemy z odmianą rzeczownika „podłoża”: (*dopełniacz*) podłoży a nie „podłóż”,
- s.28 : Autorka napisała miejsce lokalizacji urządzeń na których prowadziła badania, z wyjątkiem informacji o TEM,
- str.39 : niejasne pojęcie „spontaniczne zarodkowanie nanodrutów”,
- str.13 : niejasne pojęcie „stabilne jądro krystaliczne”.

Rozprawa doktorska mgr Marty Sobańskiej pt. „Wzrost i właściwości nanodrutów azotku galu otrzymywanych metodą MBE z plazmowym źródłem azotu” została wykonana

pod kierunkiem prof. dr. hab. Zbigniewa R. Żytkiewicza - wybitnego specjalisty w zakresie MBE o uznanej pozycji naukowej w Kraju i zagranicą, co dodatkowo gwarantuje wysoki poziom pracy. Mgr M. Sobańska wyniki swoich badań przedstawiła na 13 konferencjach, w tym na jednej z prestiżowym wykładem zaproszonym. Jest ona także współautorem jednego zgłoszenia patentowego nr P.416837 „Struktura półprzewodnikowa nanodrutów azotku galu z zagrzebanym kontaktem elektrycznym oraz sposób wykonania tej struktury” oraz laureatką nagrody Student Award Portugalskiego Towarzystwa Próżniowego (SOPORVAC) za całokształt osiągnięć naukowych i prezentację wyników na konferencji 13th EXMATEC - Expert Evaluation and Control of Compound Semiconductor Materials and Technologies odbywającej się w Aveiro (Portugalia). Powyższe informacje stanowią dodatkowe potwierdzenie wysokiej wartości uzyskanych przez Doktorantkę wyników.

### Wnioski końcowe

Wybór tematu pracy i jego sformułowanie wychodzi naprzeciw zapotrzebowaniem zarówno nauki jak i współczesnej techniki. Wyznaczone cele pracy w mojej opinii zostały osiągnięte i dokonano je na drodze realizacji zamierzonego zakresu pracy. Doktorantka przeprowadziła wyczerpujące rozważania, oparte na bogatej liczbie pozycji aktualnej literatury, a w szczególności własnych badań i dojrzałej ich interpretacji. Praca wnosi nowe wartości poznawcze dla nauki w zakresie syntezy wysokoefektywnych nanostruktur na bazie GaN do zastosowań optycznych. Wyniki przedstawione w rozprawie wskazują kluczowe znaczenie amorficznej warstwy buforowej i jej mikrostruktury dla przestrzennego ułożenia nanodrutów GaN względem powierzchni podłoża, a także ich właściwości elektronowych i optycznych. Dobierając odpowiednie warunki krystalizacji na warstwach buforowych  $a\text{-Al}_x\text{O}_y$  można otrzymać nanodrutu GaN o doskonałych właściwościach strukturalnych i optycznych. W ten sposób wyniki rozprawy otwierają drogę do wytwarzania wysokiej jakości nanodrutów GaN na dowolnym podłożu, o ile tylko jest ono kompatybilne z technologią epitaksji z wiązek molekularnych i osadzono na nim cienką warstwę buforową  $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ .

Uważam, że rozprawa doktorska mgr Marty Sobańskiej spełnia wszystkie warunki oraz wymagania określone dla prac naukowych w rozumieniu Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 (Dz. U. Nr 65, poz. 595 ze zm. Dz. U. z 2005r. nr 164, poz. 1365). Stawiam wniosek o przyjęcie pracy doktorskiej **mgr Marty Sobańskiej pt. "Wzrost i właściwości nanodrutów azotku galu otrzymywanych metodą MBE z plazmowym źródłem azotu"** jako rozprawy naukowej i wnoszę jednocześnie o dopuszczenie do jej publicznej obrony.

Uwzględniając, jakość prowadzonych badań, znaczenie uzyskanych wyników i wysokie walory naukowe recenzowanej pracy, wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Technologii Elektronowej o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Marty Sobańskiej.

  
Wojciech Sadowski

Gdańsk, 3.06.2017