

Dr hab. Kazimierz Regiński, prof. nadzw. ITE

Warszawa, 15.05.2017

Instytut Technologii Elektronowej

Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

reginski@ite.waw.pl

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Tytuł rozprawy: Wzrost i właściwości nanodrutów azotku galu otrzymywanych metodą MBE z plazmowym źródłem azotu

Autor rozprawy: mgr Marta Sobańska

Recenzowana rozprawa ma charakter eksperymentalny. Przedstawiono w niej wyniki badań nad technologią wytwarzania nanodrutów azotku galu w reaktorze MBE wyposażonym w plazmowe źródło azotu. Jakkolwiek nanodrutu azotku galu są wytwarzane metodą MBE już od dłuższego czasu, to rosnące wymagania coraz wyższej jakości tych struktur wymuszają stałe doskonalenie tej technologii, i co za tym idzie, prowadzenie szeroko zakrojonych badań w tej dziedzinie.

Stałą tendencją rozwoju współczesnej mikroelektroniki jest ewolucja struktur od trójwymiarowych (3D), przez dwuwymiarowe (2D), jednowymiarowe (1D), aż do zerowymiarowych (0D). Postęp ten jest realizowany głównie poprzez rozwój technologii MBE i technologii pokrewnych. Nanodrutu kwantowe, jako struktury jednowymiarowe, odgrywają tu ważną rolę ze względu na zastosowania w przyrządach transportowych i optoelektronicznych. Mamy tu na myśli tranzystory, fotodiody półprzewodnikowe, lasery, a także detektory chemiczne. Choć przedstawiona praca nie wiąże się bezpośrednio z żadnym z tych zastosowań, to stanowi dla nich bazę doświadczalną a także w dużym zakresie teoretyczną. **Tak więc tematyka rozprawy jest aktualna w wymiarze międzynarodowym i ważna zarówno z poznawczego punktu widzenia, jak i ze względu na szerokie zastosowania.**

Nanodrutu półprzewodnikowe są strukturą bardzo trudną do wytworzenia nawet w warunkach doskonale wyposażonego stanowiska MBE i przy dostępie do wszystkich niezbędnych charakteryzacji *ex-situ*. Przyczyny tego są wielorakie: Pierwsza z nich to wybór podłoża i co się z tym wiąże opanowanie technologii wytwarzania warstwy buforowej i zapoczątkowania wzrostu. Sprawa ta jest cały czas przedmiotem kontrowersji w międzynarodowej literaturze przedmiotu. Sam wzrost nanodrutów dzieli się na kilka wyraźnie wyróżnionych etapów, z których każdy musi być zoptymalizowany, by można było osiągnąć zamierzony wynik końcowy. Autorka rozprawy w zgodzie z literaturą przedmiotu wyróżnia następujące etapy wzrostu nanodrutów: (i) inkubacja poprzedzająca

powstanie wysp GaN, (ii) zarodkowanie i transformacja wysp GaN do kształtu nanodrutów oraz (iii) dalszy anizotropowy wzrost nanodrutów.

Przedstawiona rozprawa dotyczy każdego z wymienionych etapów wzrostu struktury, jednak, jak podkreśla Autorka, szczególny nacisk został położony na wyjaśnienie roli warstwy buforowej amorficznego tlenku glinu, $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ w procesie inkubacji i zarodkowania nanodrutów.

Tak więc celem pracy sformułowanym przez Autorkę było zbadanie mechanizmów spontanicznego zarodkowania i wzrostu nanodrutów azotku galu (GaN) na warstwach buforowych $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ metodą Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy (PAMBE) ze szczególnym uwzględnieniem roli podłoża i wpływu jego właściwości na proces wzrostu.

Rozprawa składa się z sześciu zasadniczych rozdziałów uzupełnionych o bibliografię i dwa aneksy.

W rozdziale 1, będącym wstępem, autorka formułuje przedmiot i cel rozprawy. Rozdział ten zawiera też wyraźnie sformułowaną tezę: Według słów autorki „Wyniki przedstawione w rozprawie wskazują na 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”.

Rozdział 2 zawiera przegląd technik eksperymentalnych, przez co Doktorantka rozumie zarówno opis aparatury MBE, opis jej działania i wyposażenia jak i omówienie metod charakteryzacji struktur *in-situ* i *ex-situ*. Dodatkowo została krótko omówiona metoda Atomic Layer Deposition (ALD), którą w pracy wykorzystano do otrzymania amorficznych warstw $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ na podłożach Si(111). W zakresie metod charakteryzacji *in-situ* najbardziej szczegółowo została omówiona odbiciowa dyfrakcja elektronów wysokiej energii RHEED, pozwalająca określić strukturę krystaliczną powierzchni, gładkość powierzchni, prędkość wzrostu warstwy, a w przypadku wzrostu nanodrutów, momenty przejścia między poszczególnymi etapami wzrostu. Ponadto krótko omówiono pirometrię termoparową i optyczną oraz kwadrupolową spektrometrię masową. W zakresie charakteryzacji *ex-situ* Autorka stosowała szeroki zestaw nowoczesnych metod pomiarowych, w tym skaningową mikroskopię elektronową (SEM), transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM), dyfrakcję rentgenowską (XRD) i mikroskopię sił atomowych (AFM). Omawiając techniki eksperymentalne Autorka nawiązywała do prowadzonych przez siebie badań a także odnosiła się do danych literaturowych. Na podkreślenie zasługuje fakt, że metody pomiarowe były stosowane komplementarnie, np. pomiarom *in-situ* wykonanym na pewnym etapie wzrostu struktury towarzyszyły pomiary *ex-situ* na wyhodowanych fragmentach struktury. Metodologia pracy badawczej została szczegółowo przedstawiona w dalszych rozdziałach.

Rozdział 3 zawiera we wstępnej części omówienie teorii formowania nanodrutów GaN na podstawie danych literaturowych i własnych wyników Autorki. Na tym tle w dalszej części Autorka przedstawia schemat procesów atomowych zachodzących w trakcie wzrostu bez katalizatora

nanodrutów GaN metodą PAMBE, czyli metodą stosowaną w recenzowanej pracy. Model ten jest w pewnym zakresie rezultatem nielicznych prac zagranicznych autorów dotyczących omawianej dziedziny, ale też, jak łatwo zauważyć, zawiera elementy znanej teorii epitaksji z wiązek molekularnych warstw dwuwymiarowych. Scalenie tych wszystkich informacji w jeden model jest niewątpliwą zasługą Autorki.

Zasadniczą część pracy zawierają rozdziały 4 i 5. W rozdziale 4 przedstawiono badania *in-situ* mechanizmów zarodkowania i wzrostu nanodrutów GaN na dwóch rodzajach podłoża krzemowych różniących się pokryciem. Pierwsze z nich to bufora $\alpha\text{-Al}_x\text{O}_y$. Drugie to azotowane podłoża krzemowe $\text{Si}_x\text{N}/\text{Si}$. Zasadniczym celem badań było poznanie mechanizmów wzrostu i optymalizacja procesów MBE na buforach $\alpha\text{-Al}_x\text{O}_y$. Procesy na azotowanych podłożach krzemowych $\text{Si}_x\text{N}/\text{Si}$ traktowano jako procesy referencyjne. W obu przypadkach głównym narzędziem badawczym była odbiciowa dyfrakcja elektronów wysokiej energii (RHEED). Stosowano analizę pełnego obrazu RHEED w czasie wzrostu, analizę wybranych fragmentów obrazu dyfrakcyjnego, a także analizowano zależność czasową natężenia obrazu dyfrakcyjnego w wybranych punktach. Badania te pozwoliły określić czas trwania poszczególnych etapów wzrostu, tj. inkubacji, zarodkowania i właściwego wzrostu nanodrutów, a także przeanalizować postać struktur wyhodowanych na tych etapach. Wyniki badań RHEED skonfrontowano z pomiarami *ex-situ* morfologii powierzchni wzrostu wykonanymi głównie przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

Niestety technika RHEED w przypadku drutów kwantowych nie umożliwia pomiaru szybkości wbudowywania galu do rosnącej warstwy GaN. Dlatego też Doktorantka użyła do tego celu wypróbowaną metodę kwadrupolowej spektroskopii masowej (QMS). Metoda ta polega na umieszczeniu głowicy spektrometru tak, by mierzyła strumień galu desorbowanego z powierzchni próbki w czasie wzrostu nanodrutów. Znając ten strumień oraz uprzednio zmierzony strumień galu padający na podłoże, można łatwo obliczyć strumień galu wbudowywanego do próbki a następnie szybkość wzrostu GaN. Tak jak w przypadku badań techniką RHEED uzyskane wyniki zostały skorelowane z morfologią powierzchni próbek, co pozwoliło zbadać trzy wymienione wyżej etapy formowania nanodrutów. Pewnym niedostatkiem tych badań jest jednak fakt, że były one przeprowadzone na dwóch różnych maszynach: W laboratorium MBE w Paul-Drude-Institut w Berlinie, gdzie wykonywano pomiary QMS, nie było układu detekcji i obróbki sygnału RHEED. Z kolei w laboratorium IF PAN dysponowano doskonałym układem RHEED, ale spektrometr QMS nie był dostępny. W takim przypadku porównanie ilościowych wyników pomiarów jest utrudnione i obarczone nieuniknionymi błędami. Natomiast wnioski jakościowe z tak przeprowadzonych doświadczeń nie budzą wątpliwości.

Rozdział 5 jest poświęcony wpływowi warunków wzrostu na właściwości nanodrutów GaN. Tak jak poprzednio główną uwagę Doktorantka poświęciła nanodrutom krystalizowanym na warstwach buforowych amorficznego tlenku glinu, $\alpha\text{-Al}_x\text{O}_y$, wzrosty na innych podłożach, jakkolwiek obszernie scharakteryzowane, traktując jako referencyjne. Analizowane były głównie geometryczne

charakterystyki wyhodowanych struktur: kształt pojedynczego nanodrutu, jego nachylenie w stosunku do podłoża, orientacja przestrzenna nanodrutów, obrót zespołu nanodrutów w płaszczyźnie podłoża, itd. Natomiast zmiana warunków wzrostu dotyczyła, oprócz rodzaju podłoża, głównie temperatury podłoża na poszczególnych etapach wzrostu. Analiza *ex-situ* wyhodowanych struktur została przeprowadzona głównie przy pomocy różnorodnych technik mikroskopowych: TEM i SEM a także analizy rentgenowskich krzywych odbić refleksu 0002 GaN. Badania te wykazały wysoką jakość krystalograficzną nanodrutów GaN. Powyższe badania uzupełniono prezentacją widm fotoluminescencji i fotoluminescencji czasowo-rozdzielczej, które wykazały również znakomitą jakość optyczną nanodrutów.

Podsumowanie rozprawy zawarte jest w rozdziale 6. Autorka wymienia w nim najważniejsze osiągnięcia, które można by dla porządku podzielić na dwie grupy ściśle ze sobą powiązane. Pierwsza to wyniki badań mikroskopowych procesów atomowych formowania nanodrutów. Do tej grupy zaliczyłbym udowodnienie, że podłoże wpływa na procesy krystalizacji jedynie podczas inkubacji i zarodkowania nanodrutów, a po wykształceniu zespołu nanodrutów kinetyka wzrostu nie zależy już od wyboru podłoża. Następnie ważnym wynikiem jest określenie zależności czasu inkubacji nanodrutów od temperatury krystalizacji T i strumienia galu Φ_{Ga} . Autorka wykazała, że zależność czasu inkubacji od temperatury dana jest równaniem Arrheniusa i określiła energię aktywacji odpowiednio na buforach $a-Al_xO_y$ i Si_xN . Określiła też zależność czasu inkubacji t_{inc} od strumienia galu jako funkcję potęgową o odpowiednich wykładnikach dla obu buforów. Na koniec wykorzystując model teoretyczny spontanicznego zarodkowania GaN na amorficznym podłożu, Doktorantka wytłumaczyła obserwacje doświadczalne wskazując na znacznie szybszą i łatwiejszą nukleację GaN na buforach $a-Al_xO_y$ w porównaniu z powolnym zarodkowaniem na Si_xN/Si .

Druga grupa osiągnięć to ważne wyniki technologiczne, do których zaliczyłbym w pierwszym rzędzie opracowanie technologii wzrostu bez użycia katalizatora nanodrutów GaN na azotowanych podłożach Si (Si_xN/Si) oraz na warstwach buforowych $a-Al_xO_y$. Szczególnie druga z wymienionych technologii została wyeksponowana przez Autorkę, z czym całkowicie się zgadzam. W zakresie opracowanej technologii wzrostu na warstwach buforowych $a-Al_xO_y$ ważnym wynikiem jest stwierdzenie, że warstwy te, o ile już dadzą się nanieść na podłoże, umożliwiają wyhodowanie struktury nanodrutów o bardzo wysokiej jakości krystalicznej i optycznej. Wyniki te wskazują na duży potencjał aplikacyjny bufora $a-Al_xO_y$ jako podłoża dla nanodrutów GaN. Stwierdzenie to przewija się w pracy kilkakrotnie, ale niestety Autorka nie wychodzi tu poza sformułowania ogólnikowe.

Bibliografia zamieszczona na końcu rozprawy jest obszerna i wyczerpująca – składa się ze 163 pozycji i obejmuje literaturę przedmiotu od końca ubiegłego wieku do 2016 roku.

Ponadto rozprawa jest uzupełniona o Aneks 1, w którym został przedstawiony dorobek naukowy Autorki składający się z 38 pozycji. Duża część wymienionych prac została opublikowana w prestiżowych czasopismach międzynarodowych, takich jak J. Appl. Phys., J. Crystal Growth, Appl. Phys. Lett., i.in. Jest to niewątpliwie poważny dorobek naukowy.

Rozprawę zamyka Aneks 2 zawierający odbitki ośmiu opublikowanych artykułów naukowych, na podstawie których została przygotowana praca doktorska, w sześciu z nich mgr Sobańska jest pierwszą autorką.

Rozprawa wyróżnia się staranną redakcją. Wykład jest klarowny a język poprawny. Rysunki i wykresy są bardzo staranne, i nie są one, co warto podkreślić, zwykłymi kopiami z opublikowanych wcześniej prac, lecz zostały opracowane na nowo dla potrzeb rozprawy. Jedynym zarzutem redakcyjnym jest zbyt duża, w moim odczuciu, rozwlekłość tekstu - tę samą myśl Autorka często powtarza kilkakrotnie w tej samej formie. Większa zwięzłość niewątpliwie poprawiłaby czytelność tekstu.

Przedstawione powyżej nieliczne uwagi krytyczne nie umniejszają mojej wysokiej oceny pracy. Podsumowując osiągnięcia mgr Marty Sobańskiej przedstawione w rozprawie stwierdzam, że osiągnęła ona cele wymienione we Wstępie, a tezy rozprawy zostały udowodnione. Przedstawiona praca ma duże walory poznawcze i aplikacyjne. Wartość pracy podnosi też fakt, że opracowane rozwiązanie technologiczne zostało zgłoszone w postaci wniosku patentowego do Urzędu Patentowego RP. Część wyników przedstawionych w rozprawie została też opublikowana w pracach o zasięgu międzynarodowym. Przedstawiona rozprawa świadczy o tym, że doktorantka opanowała w stopniu bardzo dobrym szeroki zakres technik eksperymentalnych oraz umiejętność jasnego formułowania celów badań oraz konsekwentnej ich realizacji.

Mając na uwadze szeroki zakres przeprowadzonych badań oraz dużą naukową i praktyczną wartość otrzymanych wyników stwierdzam, że praca mgr Marty Sobańskiej spełnia z nadwyżką wymagania stawiane pracom na stopień naukowy doktora nauk technicznych i wnioskuje o dopuszczenie mgr Marty Sobańskiej do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Uważam, że recenzowana rozprawa zasługuje na wyróżnienie.

