



Załącznik nr 3

Autoreferat

Spis treści

1. Imiona i nazwisko	3
2. Wykształcenie i stopnie naukowe	4
3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.....	5
4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.)	6
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego oraz wykaz publikacji wchodzących w jego skład...	6
4.2. Wprowadzenie – tło naukowe badań.....	8
4.3. Opis osiągnięcia naukowego	12
4.4. Główne osiągnięcia – podsumowanie	30
4.5. Znaczenie prac [H1] – [H6] dla rozwoju technologii wzrostu nanodrutów GaN ..	32
5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.....	35
6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę.....	38
7. Opis dorobku naukowego nie związanego z tematem habilitacji.....	40
8. Referencje	43

1. Imiona i nazwisko

Marta Maria Sobańska

ResearcherID: [Q-8669-2016](https://orcid.org/0000-0002-7225-9236)

OrcidID: [0000-0002-7225-9236](https://orcid.org/0000-0002-7225-9236)

2. Wykształcenie i stopnie naukowe

(Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej)

- 2017/07/04 doktor nauk technicznych w dyscyplinie elektronika
Rozprawa wykonana w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie,
obroniona w Instytucie Technologii Elektronowej w Warszawie
Tytuł rozprawy: *Wzrost i właściwości nanodrutów azotku galu
otrzymywanych metodą MBE z plazmowym źródłem azotu*
Promotor: prof. dr hab. Zbigniew R. Żytkiewicz
- 2007/10 – 2009/06 Studia magisterskie na kierunku fizyka
Uniwersytet Kardynała Stefan Wyszyńskiego w Warszawie
Tytuł pracy magisterskiej: *Samoorganizujący się wzrost
nanometrowych wysp Au na powierzchni Mo*
Promotor: prof. dr hab. Andrzej Wawro
- 2004/10 – 2007/06 Studia licencjackie na kierunku Makrokierunek (matematyka,
fizyka, chemia, ze specjalizacją informatyka stosowana)
Uniwersytet Kardynała Stefan Wyszyńskiego w Warszawie
Tytuł pracy licencjackiej: *Bo liczy się refleks*
Promotor: prof. dr hab. Magdalena Załuska-Kotur

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

2021/04/01 – dziś	Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk <i>stanowisko:</i> adiunkt
2019/04/01 – 2021/03/31	Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk <i>stanowisko:</i> asystent
2017/09/01 – 2019/03/31	Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk <i>stanowisko:</i> badawczo-techniczne, specjalista
2010/01/01 – 2017/08/31	Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk <i>stanowisko:</i> technolog

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.)

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego oraz wykaz publikacji wchodzących w jego skład

Osiągnięciem naukowym będącym podstawą ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego jest cykl sześciu artykułów opublikowanych w czasopismach o międzynarodowym zasięgu zatytułowany:

Mechanizmy spontanicznej krystalizacji nanodrutów GaN techniką epitaksji z wiązek molekularnych na amorficznych podłożach

Lista publikacji wchodzących w skład cyklu:

[H1] **M. Sobanska**, Z.R. Zytkiewicz, G. Calabrese, L. Geelhaar, S. Fernández-Garrido
Comprehensive analysis of the self-assembled formation of GaN nanowires on amorphous Al_xO_y : in situ quadrupole mass spectrometry studies

Nanotechnology 30 (2019) 154002

<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aafe17>

- [H2] K. Lawniczak-Jablonska, Z.R. Zytkeiwicz, S. Gieraltowska, **M. Sobanska**, P. Kuzmiuk, K. Klosek
Chemical bonding of nitrogen formed by nitridation of crystalline and amorphous aluminum oxide studied by x-ray photoelectron spectroscopy
RSC Advances 10 (2020) 27932–27939
<http://dx.doi.org/10.1039/d0ra05104g>
- [H3] **M. Sobanska**, Z.R. Zytkeiwicz, K. Klosek, R. Kruszka, K. Golaszewska, M. Ekielski, S. Gieraltowska
Selective area formation of GaN nanowires on GaN substrates by the use of amorphous Al_xO_y nucleation layer
Nanotechnology 31 (2020) 184001
<http://dx.doi.org/10.1088/1361-6528/ab6bf2>
- [H4] **M. Sobanska**, Z.R. Zytkeiwicz, M. Ekielski, K. Klosek, A.S. Sokolovskii, V.G. Dubrovskii
Surface Diffusion of Gallium as the Origin of Inhomogeneity in Selective Area Growth of GaN Nanowires on Al_xO_y Nucleation Stripes
Crystal Growth & Design 20 (2020) 4770–4778
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00530>
- [H5] **M. Sobanska**, N. Garro, K. Klosek, A. Cros, Z.R. Zytkeiwicz
Influence of Si substrate preparation procedure on polarity of self-assembled GaN nanowires on Si(111): Kelvin Probe Force Microscopy studies
Electronics 9 (2020) 1904
<http://dx.doi.org/10.3390/electronics9111904>
- [H6] A. Wierzbicka, G. Tchutchulashvili, **M. Sobanska**, K. Klosek, R. Minikayev, J.Z. Domagala, J. Borysiuk, Z.R. Zytkeiwicz
Arrangement of GaN nanowires on Si(001) substrates studied by X-ray diffraction: Importance of silicon nitride interlayer
Applied Surface Science 425 (2017) 1014–1019
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.075>

4.2. Wprowadzenie – tło naukowe badań

Gwałtowny rozwój nanotechnologii umożliwił manipulowanie strukturą ciał stałych prawie w skali atomowej. Ponieważ zmniejszenie rozmiaru prowadzi do nowych interesujących właściwości fizyko-chemicznych materiałów, sprzyja to wytwarzaniu nowych klas funkcjonalnych przyrządów wykorzystujących nanostruktury. W szczególności nanodrut, obiekty krystaliczne o quasi-jednowymiarowym kształcie, uważane są za obiecujące elementy nowych przyrządów. Ze względu na swój kształt i niewielki obszar kontaktu z podłożem elastyczna relaksacja naprężeń sieciowych w nanodrutach jest wyjątkowo łatwa. Dzięki temu, nawet przy wykorzystaniu segmentów z materiałów o bardzo różnych wartościach parametrów sieci, nanodrut wykazuje brak dyslokacji [1], a powstawanie granic antyfazowych przy wzroście materiałów polarnych na niepolarnych (np. III-V na Si) jest znacznie utrudnione [2, 3]. Możliwe jest zatem otrzymywanie skomplikowanych nanostruktur o wysokiej jakości, nieosiągalnej w strukturach planarnych. Jest to kluczowe dla zastosowań heterostruktur w wydajnych nano-przyrządach elektronicznych, optoelektronicznych i sensorach biochemicznych. Szczególne nadzieje wiąże się z nanostrukturami półprzewodników azotków metali grupy III, np. azotku galu (GaN). GaN jest ważnym półprzewodnikiem grupy III-V o prostej i szerokiej przerwie energetycznej ($E_g = 3,4$ eV w temperaturze pokojowej). Związki mieszane GaN z azotkiem aluminium (AlN) i azotkiem indu (InN) pozwalają uzyskać emisję światła od podczerwieni ($E_g = 0,64$ eV dla InN) aż do ultrafioletu ($E_g = 6,2$ eV dla AlN). Żaden inny znany układ materiałowy o prostej przerwie energetycznej nie pozwala na emisję światła w tak szerokim zakresie spektralnym. Przykładowo, wykorzystując heterostruktury GaN/InGaN/AlGaInN wytworzono diody LED emitujące światło podczerwone, widzialne lub UV [4 – 7], diody laserowe [8, 9], jak również fotodetektory UV [10, 11].

Znane są dwie koncepcje wytwarzania nanodrutów: *top-down approach* polegający na wycinaniu nanodrutów (np. poprzez trawienie lub rozkład termiczny) z odpowiednich struktur planarnych pokrytych maską [12, 13] oraz *bottom-up approach*, kiedy to tak steruje się warunkami zarodkowania i wzrostu, by na podłożu zamiast warstwy planarnej powstawały nanodrut. Ponieważ w pierwszym przypadku eliminacja defektów strukturalnych powstających w trakcie planarnego wzrostu heterostruktur, jak i podczas ich trawienia jest bardzo trudna [14], preferowana jest bezpośrednia krystalizacja nanodrutów oferująca

naturalne mechanizmy elastycznej relaksacji naprężeń wynikających z niedopasowania parametrów sieci i rozszerzalności termicznej różnych materiałów.

Najpopularniejsze techniki wzrostu nanodrutów materiałów grup III-V wykorzystują spontaniczne formowanie zarodków GaN z fazy gazowej na podłożu (*self-induced mode*) lub mechanizmy zarodkowania wspomaganego zewnętrznym katalizatorem w modzie *vapor-liquid-solid* (VLS) lub *vapor-solid-solid* (VSS). Jak pokazują raporty literaturowe przy wzroście nanodrutów GaN techniką epitaksji z wiązek molekularnych z plazmowym źródłem azotu (*Plasma-Assited Molecular Beam Epitaxy* – PAMBE) wydajnym katalizatorem są wyspy niklu umieszczane na podłożu celem preferencyjnego wychwytywania prekursorów gazowych. Przesycenie katalizatora atomami Ga i N dostarczonymi z wiązek molekularnych prowadzi do krystalizacji GaN w dolnej części wyspy Ni i w konsekwencji do jednowymiarowego wzrostu nanodrutu [15]. Choć to bardzo wydajna metoda krystalizacji stwierdzono znaczące wbudowywanie się domieszki niklu do GaN [16], prowadzące do wysokiej koncentracji błędów ułożenia, silnej rekombinacji niepromienistej i obniżonej wydajności fotoluminescencji [17]. Stąd znaczne zainteresowanie krystalizacją nanodrutów GaN bez katalizatora, tj. techniką zainicjowaną w 1997 r. pionierskimi pracami grup prof. Katsumi Kishino [18, 19] oraz prof. Enrique Calleja [20, 21]. Od tego czasu wiele zespołów badawczych wykorzystuje mod spontanicznego formowania nanodrutów GaN, a zdecydowana większość prac koncentruje się na krystalizacji nanodrutów na podłożach krzemowych (Si). W tym miejscu warto zaznaczyć, że powszechnie stosowane sformułowanie *wzrost nanodrutów na podłożu Si* nie jest precyzyjne i często prowadzi do nieporozumień. Jak wiadomo, energia wiązania Ga-N (2,17 eV/wiązanie [22]) jest mniejsza niż wiązania Si-N (4,6 eV/wiązanie [23]). Zatem jednoczesna ekspozycja podłoża Si na strumienie azotu i galu prowadzi do rywalizacji pomiędzy powierzchniowymi procesami tworzenia azotku krzemu i zarodkowania GaN. Trwa ona tak długo, aż wysyczone zostaną wszystkie wiązania Si-N i podłoże pokryje się cienką warstwą SiN_x, na której (a nie bezpośrednio na Si) krystalizują nanodrutu. Wiadomo, że niekontrolowane współzawodnictwo tworzenia wiązań Si-N i Ga-N prowadzi do większej szorstkości warstwy SiN_x, a w konsekwencji do zwiększonej przestrzennej dezorientacji nanodrutów [24]. W trakcie naszych badań zaproponowaliśmy rozwiązanie tego problemu poprzez odseparowanie od siebie etapów azotowania Si i wzrostu GaN. W opracowanej metodologii oczyszczone podłoże najpierw ekspozowane jest na strumień aktywnego azotu, by wytworzyć ciągłą warstwę azotku krzemu o grubości ~2 nm, a dopiero w kolejnym kroku otwierane jest źródło Ga, by rozpocząć krystalizację GaN [B13]. W ten sposób niezależnie od parametrów

procesu krystalizacji GaN uzyskaliśmy kontrolę właściwości warstwy SiN_x , na której krystalizują nanodruły GaN, a przez to możemy sterować ich ułożeniem względem podłoża [B13].

Jak wspomniałam, azotowany krzem jest standardowym podłożem stosowanym do krystalizacji nanodrutów GaN. Jednak podłoże Si ma istotne ograniczenia, podczas gdy wykorzystanie niekonwencjonalnych podłoży (amorficzne warstwy buforowe, metale, dwuwymiarowe materiały van der Waalsa, etc.) i ich specyficznych właściwości fizycznych (np. optycznych lub elektronowych) umożliwi nowe funkcjonalności struktur półprzewodnikowych na bazie nanodrutów. Przegląd literatury pokazuje, że właśnie w tym kierunku rozwijane są najnowsze prace badawcze. Jednak pomimo intensywnych prac prowadzonych w wielu ośrodkach nad wytwarzaniem układów nanodrutów bez użycia katalizatora nadal brak pogłębionej analizy mechanizmów spontanicznego zarodkowania nanodrutów na różnych podłożach. Bez tego precyzyjna kontrola właściwości wytwarzanych układów jest bardzo trudna i często sprowadza się do mało efektywnej metodologii prób i błędów.

Zrozumienie mechanizmów zarodkowania i wzrostu techniką PAMBE nanodrutów GaN na niekryształicznych podłożach jest podstawowym celem cyklu moich prac składających się na osiągnięcie habilitacyjne. Za niezmiernie ważne uważam poznanie, jak mikrostruktura podłoża (lub warstwy buforowej) wpływa na kinetykę zarodkowania i właściwości krystalizowanych na nim nanodrutów. Poza istotnymi walorami naukowymi, w aspekcie aplikacyjnym może to pozwolić na dobieranie podłoża dla potrzeb konkretnego przyrządu półprzewodnikowego i umożliwić krystalizację na nim układu nanodrutów o pożądanych właściwościach.

Szczegółowymi celami moich badań prowadzonych w tym zakresie po obronie rozprawy doktorskiej były:

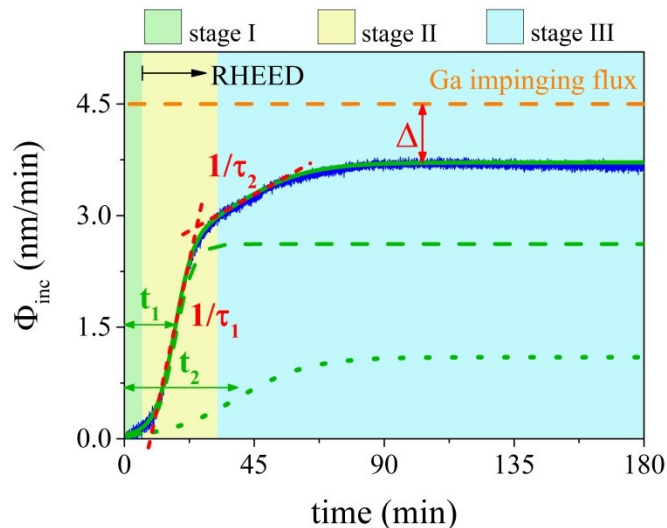
1. kompleksowe zbadanie wpływu amorficznego podłoża na kinetykę spontanicznego zarodkowania nanodrutów GaN poprzez przeprowadzenie pełnej analizy zależności czasu inkubacji GaN od warunków wzrostu na warstwie nukleacyjnej $\alpha\text{-Al}_x\text{O}_y$ i porównanie z wynikami na standardowym podłożu azotowanego krzemu – *uzyskane wyniki zostały opisane w pracy [H1]*;
2. opracowanie wydajnych metod kontroli czasu inkubacji GaN poprzez wybór warunków krystalizacji oraz podłoża – *uzyskane wyniki zostały opisane w pracy [H1]*;

3. wyjaśnienie natury centrów przyspieszających zarodkowanie GaN na warstwie nukleacyjnej $\alpha\text{-Al}_x\text{O}_y$ poprzez zbadanie mechanizmu wbudowywania azotu do $\alpha\text{-Al}_x\text{O}_y$ w trakcie wygrzewania w plazmie azotowej – *uzyskane wyniki zostały opisane w pracy [H2]*;
4. opracowanie technologii i optymalizacja warunków selektywnego formowania nanodrutów GaN przy użyciu warstwy nukleacyjnej – *uzyskane wyniki zostały opisane w pracach [H3] i [H4]*;
5. próba wyjaśnienia źródła zjawiska mieszanej polarności nanodrutów GaN w obrębie jednej próbki – *uzyskane wyniki zostały opisane w pracy [H5]*;
6. określenie wpływu resztkowych zanieczyszczeń podłoża Si(001) na mechanizm krystalizacji nanodrutów GaN i ich orientację przestrzenną – *uzyskane wyniki zostały opisane w pracy [H6]*.

Pomimo iż, znaczenie tych tematów sygnalizowałam wcześniej, zadania te realizowałam już po obronie rozprawy doktorskiej poświęconej wykorzystaniu techniki dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów RHEED i kwadrupolowej spektrometrii masowej QMS do analizy procesów zarodkowania nanodrutów GaN oraz pomiarom ich właściwości fizycznych. Jedynie pierwszy z nich jest znaczącym rozwinięciem prac rozpoczętych w ramach przygotowywania rozprawy doktorskiej. Jednak w opublikowanej wcześniej pracy [B26] dyskutującej to zagadnienie całkowicie pominięto rolę strumienia azotu, a jak pokazaliśmy w pracy [H1] jego wielkość istotnie wpływa na kinetykę zarodkowania GaN. Podobnie, pod uwagę nie był brany znaczący efekt desorpcji galu z układu nanodrutów. Zatem dopiero wyniki doświadczalne zaprezentowane w pracy [H1] pozwoliły na kompletny, analityczny opis zależności czasu inkubacji GaN od wszystkich parametrów wzrostowych. Jak zostanie to przedstawione w sekcji 4.3 Autoreferatu, dopiero wówczas możliwe było opracowanie metod kontroli etapu inkubacji nanodrutów, jak również skonstruowanie diagramów opisujących zmiany morfologii struktur GaN na powierzchni bufora $\alpha\text{-Al}_x\text{O}_y$ i porównanie ich z rezultatami wzrostów na standardowych podłożach azotowanego krzemu.

Poniżej szczegółowo zostały opisane wyniki badań zaprezentowane w publikacjach [H1] – [H6]. W kolejnej sekcji (punkt 4.5) pokazuję jak znacząco wyniki te przyczyniły się do rozwoju naszych prac nad fizyką wzrostu i wykorzystaniem aplikacyjnym układów nanodrutów GaN.

4.3. Opis osiągnięcia naukowego



Rys. 1. Czasowa zależność strumienia galu wbudowanego Φ_{inc} do GaN w czasie wzrostu nanodrutów GaN na podłożu $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ (linia niebieska). Zielona linia pokazuje dopasowanie krzywej QMS zgodnie z równaniem (1), zaś przerywane czerwone linie ilustrują znaczenie parametrów τ_1 i τ_2 . t_1 i t_2 są odpowiednio średnim opóźnieniem zarodkowania (czasem inkubacji) oraz efektów kolektywnych (zielone strzałki). Profil QMS podzielony jest na trzy etapy oznaczające inkubację, zarodkowanie GaN i transformację kształtu zarodka oraz osiowy wzrost nanodrutów. Δ oznacza wielkość strumienia Ga desorbowanego z podłoża podczas ostatniego etapu wzrostu. Rysunek z pracy [H1].

Podstawową w omawianym cyklu jest praca [H1] prezentująca wyniki kompleksowej analizy zarodkowania nanodrutów GaN techniką PAMBE na amorficznej warstwie buforowej $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ osadzonej na podłożu Si. Wzrost prowadziliśmy w modzie spontanicznego zarodkowania, bez wykorzystania katalizatora i w warunkach bogatych w azot, tzn. takich, gdy prędkość wzrostu GaN limitowana jest strumieniem galu. Podstawowym narzędziem badawczym był spektrometr masowy QMS (*Quadrupole Mass Spectrometer*) mierzący *in-situ* tę część strumienia galu wysyłanego do podłoża, która nie była wbudowywana w kryształy GaN i desorbowała z podłoża w trakcie procesu. Znając ilość galu podawanego w kierunku podłoża, z wielkości sygnału QMS można uzyskać ilościową informację o szybkości wbudowywania galu do GaN, tzn. o szybkości powstawania, a następnie rozrastania się nanodrutów. Rys. 1 przedstawia typowy przebieg krzywej QMS uzyskanej podczas wzrostu PAMBE nanodrutów GaN na warstwie buforowej $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ (linia niebieska). W pracy [B26] pokazaliśmy, że zarodkowanie i wzrost nanodrutów GaN na podłożu $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ przebiega w trzech etapach: (i) inkubacja poprzedzająca powstawanie trójwymiarowych zarodków, (ii)

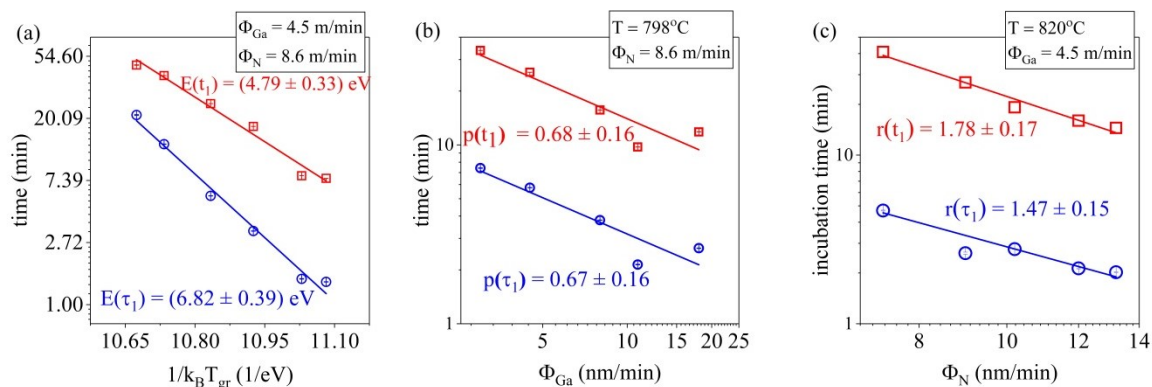
formowanie półsferycznych zarodków, a następnie ich transformacja do kształtu nanodrutów oraz (iii) osiowy wzrost nanodrutów i wyrównywanie ich długości wskutek efektów kolektywnych wraz z ewentualną koalescencją sąsiadujących nanodrutów. Etapy te zaznaczono odpowiednimi kolorami na Rys. 1 (*stage I, II, III*). Warto wspomnieć, że taka sama sekwencja etapów była obserwowana podczas wzrostu nanodrutów GaN na azotowanych podłożach Si [25]. Zatem nasze badania pokazują, że jest to generalna właściwość procesu samoorganizującego formowania się nanodrutów techniką PAMBE na amorficznych podłożach.

Nasze wcześniejsze prace badawcze [B26] pokazały, że czasowe zmiany strumienia galu wbudowywanego w kryształ Φ_{inc} dobrze opisuje suma dwóch funkcji logistycznych zgodnie z równaniem:

$$\Phi_{inc} = \frac{R_1}{1 + \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau_1}\right)} + \frac{R_2}{1 + \exp\left(-\frac{t-t_2}{\tau_2}\right)}, \quad (1)$$

gdzie t_1 i $1/\tau_1$ są odpowiednio średnim opóźnieniem zarodkowania (czasem inkubacji) oraz stałą czasową opisującą szybkość zarodkowania. Analogicznie, parametry t_2 i $1/\tau_2$ odpowiadają opóźnieniu efektów kolektywnych oraz czasowej zmianie ich udziału w całkowitej szybkości wbudowywania galu, zaś R_1 i R_2 są stałymi. Wartości powyższych parametrów zaznaczono na Rys. 1 wraz z wkładami pierwszej i drugiej funkcji logistycznej (zielone linie przerywane) oraz pełnym dopasowaniem profilu QMS formułą z równania (1) (zielona linia ciągła).

Dla analizy procesu samoorganizującego się zarodkowania nanodrutów na różnych podłożach kluczowym jest etap inkubacji, podczas którego adatomy galu migrują po powierzchni podłoża aż do wytworzenia zarodka GaN o rozmiarach większych od krytycznego, a więc stabilnego termodynamicznie i zdolnego do dalszego rozwoju poprzez przyłączanie kolejnych atomów Ga. I właśnie ten etap szczegółowo analizowaliśmy w pracy [H1]. W tym celu przeprowadziliśmy serię procesów wzrostu nanodrutów GaN w różnych warunkach (temperatura wzrostu oraz wartości strumieni Ga i N) dążąc do określenia zależności czasu inkubacji t_1 GaN na podłożach $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ od parametrów procesu krystalizacji. Wartość czasu inkubacji określano z dopasowania profilu QMS formułą (1). Jako referencję, wykonaliśmy podobne pomiary podczas krystalizacji na standardowych podłożach azotowanego Si (SiN_x/Si). Wyniki doświadczalne uzyskane w szerokim zakresie zmian parametrów wzrostowych pokazano na Rys. 2.

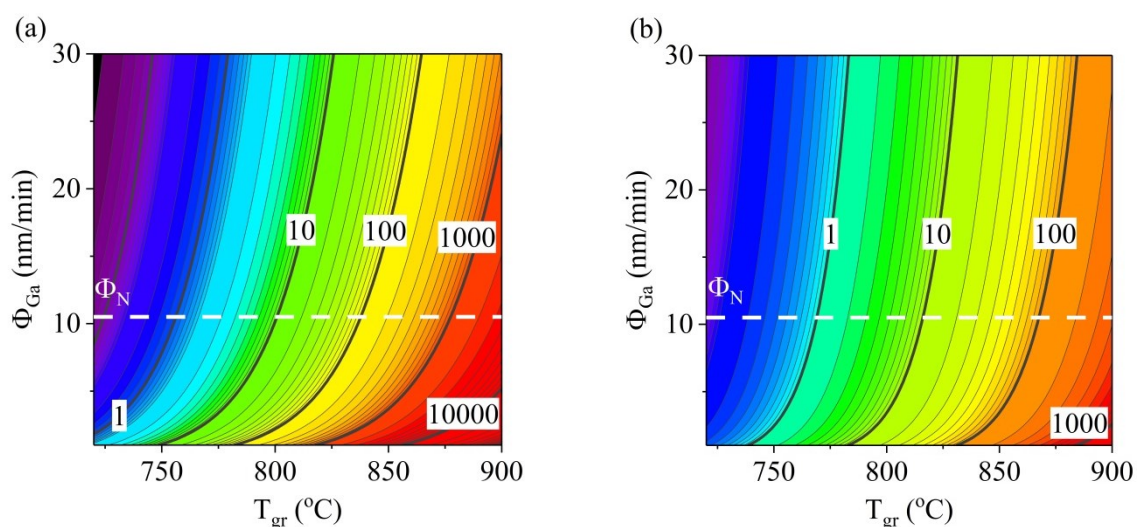


Rys. 2. Zależność czasu inkubacji nanodrutów GaN na podłożach $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ od (a) temperatury wzrostu, (b) strumienia galu i (c) strumienia azotu. Rysunki z pracy [H1].

Co ważne, stwierdziliśmy, że zależności doświadczalne dobrze opisane są równaniem:

$$t_1 = C \times \Phi_N^{-r(t_1)} \times \Phi_{Ga}^{-p(t_1)} \times \exp\left(\frac{-E(t_1)}{k_B T_{gr}}\right), \quad (2)$$

w którym k_B to stała Boltzmanna, T_{gr} temperatura wzrostu, $E(t_1)$ energia nukleacji, C stała. Jego wykorzystanie wraz z danymi z Rys. 2 pozwoliło na określenie wartości parametrów E , p oraz r charakterystycznych dla samoorganizującego się zarodkowania nanodrutów GaN na $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ techniką PAMBE. Ponadto, możliwym stało się przewidzenie wartości czasu inkubacji GaN na takim podłożu dla zakresu parametrów wzrostowych niezbadanych eksperymentalnie, jak również opracowanie procedur kontroli długości etapu inkubacji. Przykładowo, Rys. 3 pokazuje wyliczone z równania (2) diagramy wzrostowe ilustrujące wpływ temperatury wzrostu i strumienia galu na wartość czasu inkubacji nanodrutów GaN na podłożach (a) SiN_x/Si i (b) $a\text{-Al}_x\text{O}_y$. Porównanie wyników pokazanych w obu panelach pokazuje, że w tych samych warunkach wzrostowych czas inkubacji GaN na podłożach SiN_x/Si jest kilka – kilkanaście razy dłuższy niż na $a\text{-Al}_x\text{O}_y$, co wskazuje na potencjalnie różne mechanizmy zarodkowania GaN na obu podłożach i będzie dyskutowane w dalszej części Autoreferatu. Warto również wspomnieć, że tak duże różnice w szybkości formowania zarodków GaN sprzyjają wykorzystaniu obu materiałów do selektywnego wzrostu SAG (*Selective Area Growth*) nanodrutów GaN w układzie, gdy SiN_x jest maską zaś $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ warstwą nukleacyjną. Odpowiednie przykłady zostaną pokazane przy omawianiu pracy [H4].

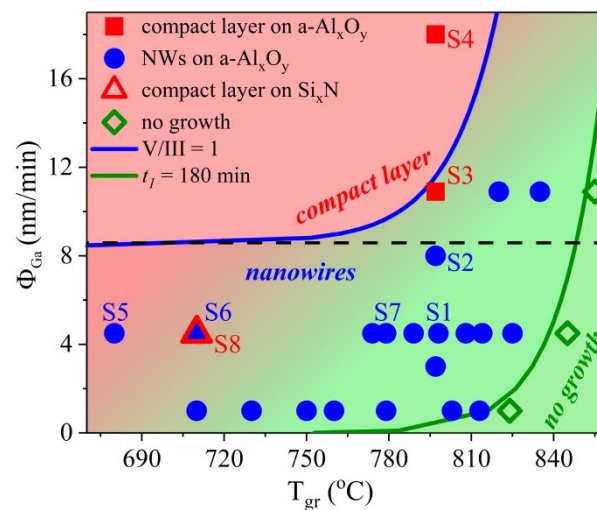


Rys. 3. Zależność czasu inkubacji nanodrutów GaN na podłożach (a) SiN_x/Si i (b) $a\text{-Al}_x\text{O}_y/\text{Si}$ od temperatury wzrostu i strumienia galu przy ustalonej wartości strumienia azotu. Rysunek z pracy [H1].

Wyniki pokazane na Rys. 3 wskazują, że szybszą inkubację nanodrutów na obu podłożach uzyskać można poprzez obniżenie temperatury wzrostu albo poprzez zwiększenie strumienia Ga dostarczanego do podłoża. Podobnie, stwierdziliśmy, że zwiększenie strumienia aktywnego azotu sprzyja krótszej inkubacji, choć technicznie nie jest to rozwiązanie tak łatwe, jak dwa poprzednie. To ważne konkluzje, również z praktycznego punktu widzenia. Przy wysokich temperaturach wymaganych do wzrostu nanodrutów GaN o wyjątkowych własnościach optycznych [26] czasy inkubacji GaN na podłożach SiN_x/Si wynosić mogą kilka godzin, co implikuje wysokie koszty i niską wydajność procesu. Zatem opracowanie procedur przyspieszenia inkubacji (np. poprzez zwiększenie strumienia galu lub zastosowanie wydajniejszej warstwy nukleacyjnej) jest niezwykle ważne.

Przeprowadzona analiza kinetyki zarodkowania i wzrostu nanodrutów GaN pozwoliła nam na konstrukcję diagramu pokazującego zakres parametrów wzrostowych, dla których na podłożu $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ powstaje ciągła warstwa planarna, układ nanodrutów lub krystalizacja GaN jest niemożliwa (Rys. 4). Przebieg linii rozgraniczających obszary na mapie wyliczony został z równania (2) przy założeniu, że obszar *no growth* oznacza czasy inkubacji dłuższe niż trzy godziny, a więc są mało użyteczne w praktycznych zastosowaniach. Niebieską granicę pomiędzy obszarami warstwa planarna/nanodrutu wyznaczono z warunku, że efektywna (tzn. po uwzględnieniu desorpcji Ga z podłoża) wartość stosunku strumieni Ga/N na powierzchni jest ≥ 1 . Poprawność przebiegu tych granic zweryfikowaliśmy doświadczalnie wykonując obszerną serię procesów wzrostu, a następnie analizując obrazy SEM otrzymanych struktur i klasyfikując je do odpowiednich obszarów na mapie. Jak widać na Rys. 4, zarówno układy

nanodrutów (niebieskie kółka), jak i planarne warstwy GaN (czerwone kwadraty) oraz próbki z czasami inkubacji większymi niż 3h (zielone romby) znakomicie pasują do wyników obliczeń. Wprawdzie pokazana mapa jest ilościowo poprawna jedynie dla konkretnej wartości strumienia azotu ($\Phi_N = 8,6$ nm/min), jednak obrazuje ona podstawowe sposoby kontrolowania morfologii struktur GaN na powierzchni bufora a-Al_xO_y. Ponadto wyniki przedstawione w pracy [H1] wskazują, że a-Al_xO_y jest znacznie wydajniejszą warstwą nukleacyjną dla nanodrutów GaN od powszechnie stosowanego układu SiN_x/Si oferując krótsze czasy inkubacji oraz znacznie szerszy zakres parametrów wzrostowych umożliwiających formowania nanodrutów.



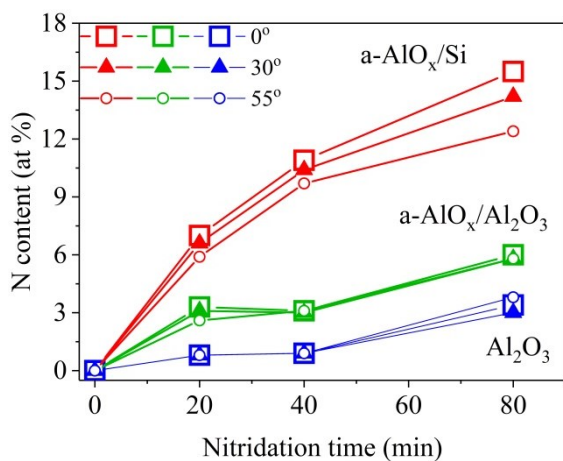
Rys. 4. Diagram wzrostowy pokazujący granice pomiędzy zakresami parametrów prowadzących do wzrostu warstwy planarnej GaN, układu nanodrutów oraz brakiem krystalizacji GaN. Rysunek z pracy [H1].

W świetle powyższych wyników pojawiło się fundamentalne pytanie, co sprawia, że nanodrutu GaN łatwiej formują się na amorficznej warstwie a-Al_xO_y niż na amorficznej warstwie SiN_x powstałej w trakcie azotowania podłoża Si plazmą azotową w komorze MBE? We wcześniejszej pracy [B27] pokazaliśmy, że na podłożu SiN_x/Si szybkość spontanicznego powstawania zarodków GaN limitowana jest koncentracją i szybkością powierzchniowej dyfuzji adatomów Ga. Jednak dla powierzchni a-Al_xO_y zależność czasu inkubacji od strumienia Ga (tzn. wartość parametru p wprowadzonego w pracy [H1]) wskazuje na bardziej wydajne zarodkowanie heterogenne na zewnętrznych centrach nukleacji. Wówczas szybkość tworzenia zarodków GaN limitowana jest koncentracją tych centrów podłożowych, jak i szybkością wychwytu przez nie adatomów Ga. Obecność takich centrów w buforze a-Al_xO_y może również tłumaczyć nasze wcześniejsze obserwacje, iż podczas gdy na krystalicznym podłożu Al₂O₃ powstaje planarna warstwa GaN, w tych samych warunkach na amorficznym

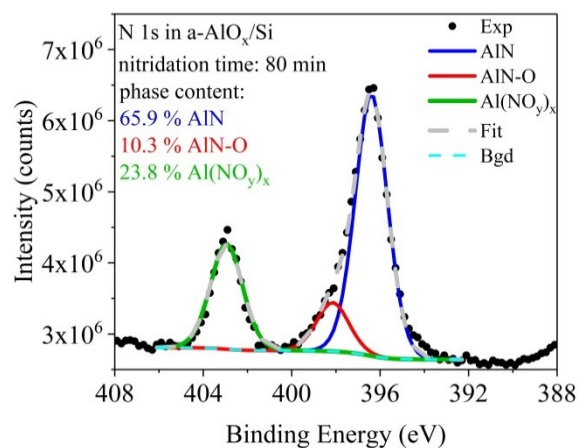
buforze $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ krystalizują nanodrutu GaN [B18]. Intensywne badania buforów $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ technikami mikroskopii sił atomowych AFM (*Atomic Force Microscopy*) i transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM (*Transmission Electron Microscopy*) nie doprowadziły do wykrycia defektów strukturalnych, które mogłyby sprzyjać zlokalizowanej krystalizacji GaN (jak np. *voids* w SiO_2 prowadzące do powstawania nanodrutów GaAs [27]). Dlatego przyjęliśmy, że centra te mogą mieć charakter lokalnej niejednorodności chemicznej i przeprowadziliśmy badania składu chemicznego warstw $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ techniką rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) [H2]. Wiadomo, że przy wzroście GaN techniką epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych MOVPE (*Metalorganic Vapour-Phase Epitaxy*) wygrzewanie krystalicznych podłoży szafirowych w amoniaku w bardzo wysokich temperaturach ($\sim 1050^\circ\text{C}$) generuje powstanie powierzchniowych wysp AlN sprzyjających nukleacji GaN [28]. Dlatego interesowały nas mechanizmy wbudowywania azotu do cienkich warstw buforowych $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ na podłożach Si ($a\text{-Al}_x\text{O}_y/\text{Si}$) i Al_2O_3 ($a\text{-Al}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$) oraz do objętościowego szafiru krystalicznego. Próbki zostały wygrzane w plazmie komórki azotowej układu MBE w warunkach symulujących inkubację nanodrutów GaN.

Rys. 5 pokazuje całkowitą ilość azotu wbudowanego do fazy stałej w funkcji czasu azotowania próbek w temperaturze 800°C . Na szczególną uwagę zasługuje fakt, iż wbudowywanie azotu jest znacznie łatwiejsze do amorficznej warstwy buforowej $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ niż do objętościowego kryształu Al_2O_3 , co wskazuje na potencjalnie różne mechanizmy wychwytu azotu w obu przypadkach. Niespodziewaną jest natomiast obserwacja, iż wbudowywanie azotu do warstw $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ jest zależne od podłoża, na którym te warstwy są osadzone. Zawartość azotu w warstwach $a\text{-Al}_x\text{O}_y/\text{Si}$ jest zdecydowanie wyższa niż w osadzonych na szafirze ($a\text{-Al}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$). W celu określenia chemicznego wiązania azotu w badanych próbkach analizie poddaliśmy linię N 1s w widmie XPS. Rys. 6 przedstawia przykładowe widmo dla warstwy $a\text{-Al}_x\text{O}_y/\text{Si}$ azotowanej przez 80 min. Wyraźnie widoczne są trzy składowe o energiach wiązania odpowiadających fazom heksagonalnego AlN, oxinitride AlN–O oraz fazie $\text{Al}(\text{NO}_y)_x$ zawierającej przyłączone cząsteczki NO_x i krystalizującej w strukturze soli kuchennej NaCl. Co ciekawe, ostatniej z tych faz nie obserwujemy w widmach próbek azotowanego szafiru krystalicznego. Jej obecność stwierdziliśmy jedynie w azotowanych warstwach $a\text{-Al}_x\text{O}_y$. Inny przebieg procesu azotowania amorficznych warstw $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ niż obserwowany dla krystalicznej fazy szafiru tłumaczymy znacznymi różnicami stechiometrii obu materiałów. W krystalicznym szafirze zaobserwowaliśmy nadmiar Al w stosunku do O, tzn. wysoką koncentrację wakansji tlenowych, co sprzyja wbudowywaniu

azotu poprzez zamianę tlenu azotem i tworzenie fazy AlN. W amorficznych warstwach $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ dominują wakansje Al, co otwiera nową, wydajną ścieżkę wychwytu azotu poprzez akumulację N w oktaedrycznych wakansjach Al otoczonych atomami tlenu i tworzenie fazy $\text{Al}(\text{NO}_y)_x$. Przykładowo, w popularnej fazie $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ atom Al jest związany z trzema molekułami NO_3 . Ponieważ każdy atom N wiąże więcej niż jeden atom O, powstanie fazy $\text{Al}(\text{NO}_y)_x$ wydajnie redukuje nadmiar tlenu, pojawiają się wakansje tlenowe, a to umożliwia dalsze wbudowywanie azotu poprzez powstawanie faz AlN i AlN–O, jak w przypadku krystalicznego szafiru. Taki scenariusz tłumaczy trudniejszy wychwyt azotu przez warstwy $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ na podłożu Al_2O_3 . Wówczas podłoże jest dodatkowym źródłem tlenu i powstawanie wakansji tlenowych niezbędnych do dyfuzji azotu i tworzenia faz AlN i AlN–O jest znacznie mniej efektywne niż w warstwach $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ na podłożach Si.



Rys. 5. Ilość azotu wbudowanego do fazy stałej w funkcji czasu azotowania warstw $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ na podłożach Si (symbole czerwone) i Al_2O_3 (zielone) oraz krystalicznego szafiru (niebieskie). Rysunek z pracy [H2].

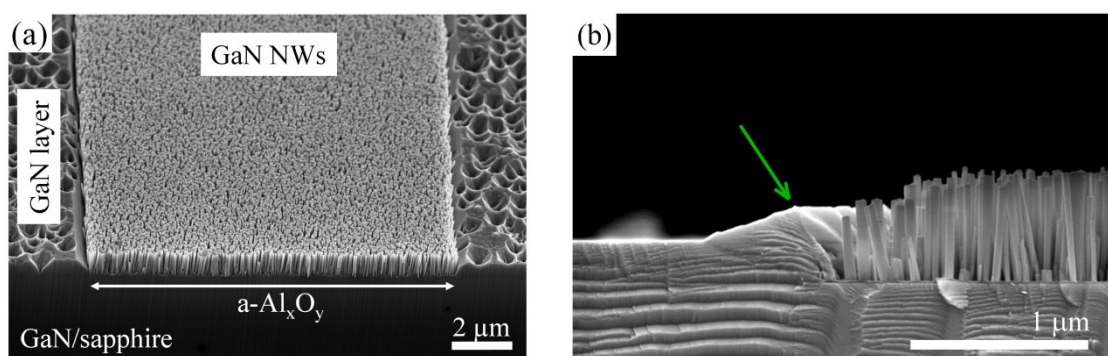


Rys. 6. Linia N 1s azotu w próbce $a\text{-Al}_x\text{O}_y/\text{Si}$ azotowanej przez 80 min w 800°C . Rysunek z pracy [H2].

Przedstawione wyniki wydają się wskazywać, że to właśnie lokalne wytrącenia fazy $\text{Al}(\text{NO}_y)_x$ powstałe na powierzchni warstwy buforowej w czasie inkubacji nanodrutów mogą być heterogennymi centrami przyspieszającymi zarodkowanie GaN na amorficznych warstwach buforowych $a\text{-Al}_x\text{O}_y$, a ich brak w azotowanych podłożach krystalicznego szafiru tłumaczy kłopoty z formowaniem nanodrutów na takich podłożach, w naszych warunkach technologicznych. Jednak traktujemy to raczej jako wskazanie do dalszych badań niż definitywną odpowiedź na postawione wcześniej pytanie. Przykładowo, celowym byłyby symulacje numeryczne krystalizacji GaN na powierzchni trzech faz wykrytych

w eksperymentach XPS, by móc porównać energie tworzenia na nich krystalitu GaN i stwierdzić, która z konfiguracji jest najkorzystniejsza energetycznie.

Zjawisko wydajnego formowania nanodrutów GaN na amorficznych warstwach buforowych $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ wykorzystaliśmy do selektywnego wzrostu epitaksjalnego SAG (*selective area growth*) nanodrutów, tzn. do krystalizacji ich w ściśle określonych obszarach podłoża. Zagadnieniu temu poświęcone są nasze dwie prace [H3 i H4]. Pierwsza z nich przedstawia analizę wzrostu prowadzonego na podłożach GaN/szafir z nałożonymi wąskimi paskami $a\text{-Al}_x\text{O}_y$.



Rys. 7. Zdjęcia SEM powierzchni (a) i przekroju (b) struktury GaN krystalizowanej na podłożu GaN z paskiem $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ o szerokości $12\ \mu\text{m}$. Strzałką zaznaczono przyspieszony krawędziowy wzrost GaN. Rysunek z pracy [H3].

Jak pokazuje Rys. 7 proces wzrostu na takim podłożu prowadzi do krystalizacji układu nanodrutów GaN na powierzchni paska $a\text{-Al}_x\text{O}_y$, podczas gdy pozostała część podłoża pokryta jest planarną warstwą GaN o szorstkiej morfologii powierzchni typowej dla krystalizacji GaN w warunkach bogatych w azot. Jest oczywistym, że naszym priorytetem było, by dostarczany do podłoża gal i azot wykorzystać głównie do krystalizacji nanodrutów w wyznaczonych miejscach. Pojawiło się zatem pytanie czy wykorzystując różnice mechanizmów wzrostu warstwy planarnej i nanodrutów można tak dobrać warunki wzrostu, aby długość nanodrutów h była maksymalna, zaś grubość d warstwy planarnej minimalna. Innymi słowy, jak operując wartościami strumieni Ga (Φ_{Ga}) i N (Φ_N) uzyskać maksymalną wartość stosunku $AR = h/d$? W analizie przyjęliśmy, że w warunkach bogatych w azot grubość planarnej warstwy GaN jest iloczynem strumienia galu i czasu wzrostu $d = \Phi_{Ga} \times t$. Dla nanodrutów sytuacja jest inna i pomimo zewnętrznych warunków bogatych w azot, wskutek dyfuzji Ga po ściankach bocznych, na górnej powierzchni nanodrutów mogą lokalnie pojawić się warunki bogate w gal [25]. Wówczas szybkość wzrostu nanodrutów jest limitowana strumieniem azotu, zaś ich długość opisana jest zależnością $h = \Phi_N \times (t - t_1)$,

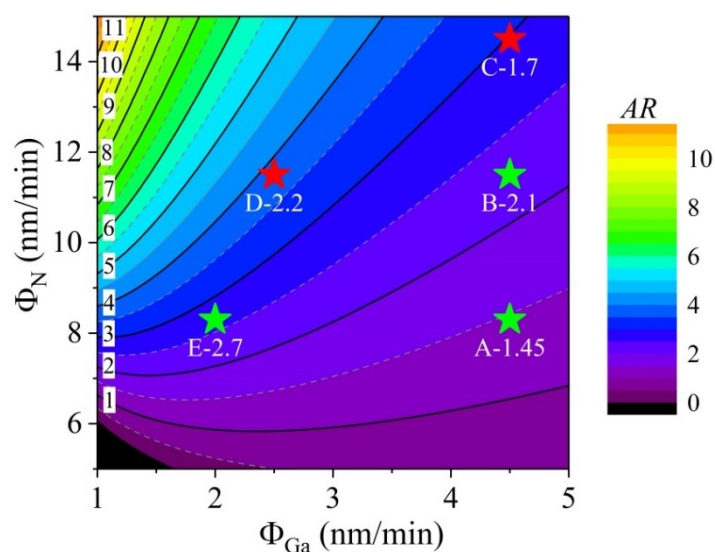
w której uwzględniono opóźnienie t_l związane z inkubacją nanodrutów. Wówczas wartość parametru AR opisana jest wzorem:

$$AR = h/d = \frac{\Phi_N \times (t - t_l)}{\Phi_{Ga} \times t}, \quad (3)$$

w którym Φ_{Ga} i Φ_N są strumieniami Ga i N, t jest czasem wzrostu, zaś t_l czasem inkubacji nanodrutów opisanym równaniem (2). Na Rys. 8 pokazana jest zależność wartości parametru AR od strumieni galu i azotu wyliczona z równań (2) i (3) dla temperatury podłoża 814°C i czasu wzrostu 120 min. Mapa jest przydatnym narzędziem do kontroli wartości AR dla różnych warunków wzrostu. W szczególności pokazuje, że dla ustalonego strumienia Ga wartość AR szybko rośnie ze wzrostem strumienia azotu. Jest to związane z szybszą krystalizacją nanodrutów limitowaną azotem, jak również krótszym czasem ich inkubacji, jak pokazaliśmy w pracy [H1]. Dla ustalonego strumienia azotu oczekujemy większych wartości AR dla niższych strumieni galu, gdyż wówczas szybkość wzrostu warstwy planarnej w warunkach limitowanych galem jest mniejsza. Powyższe przewidywania zweryfikowaliśmy doświadczalnie przeprowadzając procesy wzrostu dla różnych wartości Φ_{Ga} i Φ_N . Wyniki pokazano jako gwiazdki na Rys. 8, a ich etykiety zawierają wartości parametru AR zmierzone na zdjęciach SEM przełomów struktur. Jak widać, dla punktów doświadczalnych zaznaczonych na zielono zgodność obliczeń z doświadczeniem jest znakomita. Jeśli jednak strumień azotu jest zbyt duży, lub strumień galu za mały, równanie (3) przewiduje znacznie większe wartości parametru AR niż obserwowane doświadczalnie. Wynika to z faktu, iż dla zbyt dużego strumienia N (zbyt małego strumienia Ga) dyfuzja galu po ściankach bocznych do końcówki nanodrutu nie wystarczy by koncentracja galu na górnej jego powierzchni była wyższa niż azotu, tzn. by wytworzyć tam warunki bogate w gal. Innymi słowy, dla próbek wyróżnionych na Rys. 8 kolorem czerwonym ich warunki wzrostu nie są poprawnie opisane równaniem (3), które zakłada wzrost nanodrutów limitowany azotem, a więc szybszy niż obserwowany doświadczalnie.

Warto zwrócić uwagę, że na Rys. 7b widoczny jest, zaznaczony strzałką, przyspieszony wzrost warstwy planarnej przy granicy paska $a\text{-Al}_x\text{O}_y$, podczas gdy nanodrutu po drugiej stronie tej granicy są niższe niż w środku paska. Szybszy wzrost krawędziowy warstwy planarnej tłumaczymy powierzchniową dyfuzją adatomów galu z paska $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ w kierunku warstwy GaN w okresie inkubacji, tj. w czasie gdy zarodki nanodrutów na pasku jeszcze nie powstały. Wówczas koncentracja adatomów Ga na powierzchni $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ jest wysoka, gdyż

poza desorpcją nie istnieje wydajny kanał ich wychwytu. Gdy tylko rozpocznie się krystalizacja planarnej warstwy GaN pojawia się dyfuzja tych adatomów poprzez granicę. Jak wspomniałam, wzrost warstwy odbywa się w warunkach bogatych w azot. Zatem dodatkowy dyfuzyjny strumień galu z powierzchni paska $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ lokalnie przyspiesza planarny wzrost GaN w pobliżu granicy dwóch obszarów. Równocześnie obniża się koncentracja adatomów Ga w przygranicznej części paska $a\text{-Al}_x\text{O}_y$, co prowadzi do wydłużenia tam czasu inkubacji i lokalnego wzrostu krótszych nanodrutów. Z profilu długości nanodrutów przy krawędzi oszacowaliśmy, że w naszych warunkach droga dyfuzji Ga na powierzchni $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ wynosi ~ 500 nm.

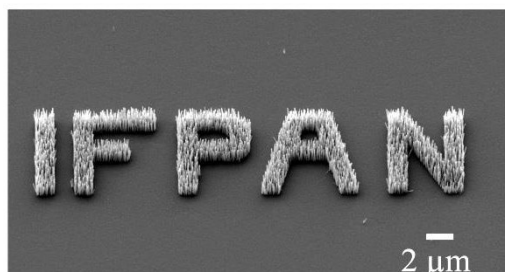


Rys. 8. Mapa wartości parametru AR w funkcji strumieni galu Φ_{Ga} i azotu Φ_N obliczona z równania (3) dla temperatury 814°C i czasu wzrostu 120 min. Gwiazdki odpowiadają punktom doświadczalnym; ich etykiety zawierają zmierzoną wartość parametru AR . Rysunek z pracy [H3].

Omówione wyniki ponownie pokazują, że $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ jest wydajną warstwą nukleacyjną dla nanodrutów GaN. Przeprowadzone eksperymenty pozwoliły określić zakres warunków wzrostu, w których pomimo zewnętrznego nadmiaru azotu nanodrutu krystalizują w warunkach lokalnie bogatych w gal, jak również wyjaśnić naturę wzrostu krawędziowego i oszacować drogę dyfuzji Ga na powierzchni $a\text{-Al}_x\text{O}_y$. Jednak uzyskane wartości parametru AR nie są duże i w praktycznych zastosowaniach należy zapobiec krystalizacji GaN poza obszarem paska nukleacyjnego, by uzyskać w pełni selektywny wzrost nanodrutów.

Przykład takiego rozwiązania pokazuje praca [H4] poświęcona dyfuzji powierzchniowej adatomów Ga jako źródle niejednorodności selektywnego wzrostu nanodrutów GaN. Wzrost prowadziliśmy na podłożach Si z paskami nukleacyjnymi $a\text{-Al}_x\text{O}_y$. Pozostała część podłoża pokryta była maskującą warstwą azotku krzemu. Jak pokazaliśmy w pracy [H1], w tych

samych warunkach czas inkubacji GaN na podłożach SiN_x/Si jest kilka – kilkanaście razy dłuższy niż na $\text{a-Al}_x\text{O}_y$. Możliwy jest zatem taki dobór warunków wzrostu, by nanodrutu GaN powstały jedynie na powierzchni warstwy nukleacyjnej, podczas gdy krystalizacja na powierzchni maski SiN_x jest zablokowana. Jak widać na Rys. 9, rzeczywiście uzyskaliśmy efekt pełnej selektywności wzrostu nanodrutów.

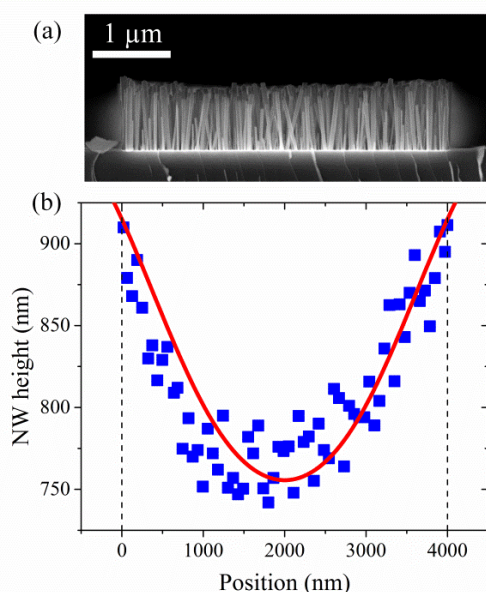


Rys. 9. Selektywny wzrost epitaksjalny nanodrutów GaN na warstwie nukleacyjnej $\text{a-Al}_x\text{O}_y$ z maską SiN_x . Rysunek z pracy [H4].

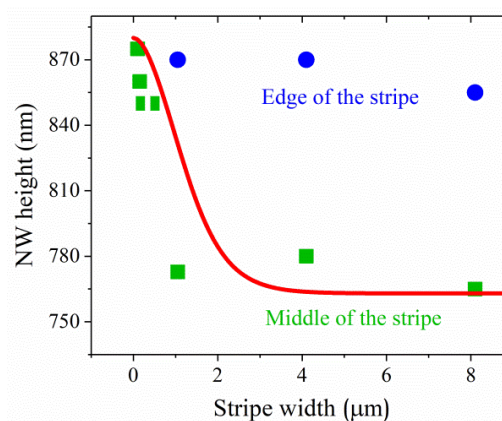
Analizując rozkład wysokości nanodrutów zaobserwowaliśmy, iż przeciwnie niż w poprzednim przypadku, nanodrutu przy krawędzi paska są dłuższe niż w jego środku. Efekt ten dobrze ilustruje Rys. 10b, przedstawiający rozkład wysokości nanodrutów GaN zmierzony w poprzek paska warstwy nukleacyjnej $\text{a-Al}_x\text{O}_y$. Dodatkowo zaobserwowaliśmy, że niejednorodność rozkładu długości nanodrutów silnie zależy od szerokości paska nukleacyjnego: przy zawężeniu paska wysokość nanodrutów przy krawędzi prawie nie zmieniała się (niebieskie punkty na Rys. 11). Początkowo podobnie zachowywały się nanodrutu w środku paska (punkty zielone), lecz dla pasków węższych od $\sim 1 \mu\text{m}$ ich wysokość szybko rosła osiągając taką samą wartość jak przy krawędzi.

Rozważaliśmy szereg mechanizmów mogących prowadzić do szybszego wzrostu nanodrutów przy krawędzi paska w badanym układzie. Jednym z nich był wychwyt galu desorbującego z maski poprzez rosnące nanodrutu, jak obserwowano to przy wzroście nanodrutów GaP [29]. Gdyby nanodrutu GaN krystalizowały w warunkach bogatych w azot to rzeczywiście prowadziłyby to do lokalnie ich szybszego wzrostu. Jednak nasze pomiary wskazują, że *na etapie wydłużania* wzrost nanodrutów jest limitowany azotem a nie galem. Ponadto, nanodrutu są zbyt gęste i efekt cienia nie pozwala by gal desorbujący z maski wpłynął na ich wzrost aż tak daleko w głąb paska. Natomiast warto zauważyć, że jak pokazuje Rys. 11, niejednorodność długości nanodrutów znika, gdy szerokość paska nukleacyjnego jest mniejsza niż $\sim 1 \mu\text{m}$, co zgodnie z wynikami poprzedniej pracy [H3], odpowiada podwójnej długości drogi dyfuzji adatomów Ga na powierzchni $\text{a-Al}_x\text{O}_y$. Sugeruje to dyfuzyjny charakter obserwowanego zjawiska. Aby ustalić kiedy pojawia się przestrzenna

niejednorodność rozmiarów nanodrutów przerwaliśmy proces krystalizacji zaraz po czasie inkubacji obliczonym z równania (2) i poddaliśmy analizie gęstość oraz rozmiary powstałych zarodków GaN.



Rys. 10. Zdjęcie SEM (a) i rozkład wysokości nanodrutów GaN w poprzek paska warstwy nukleacyjnej $a\text{-Al}_x\text{O}_y$. Linia ciągła pokazuje wyniki obliczeń. Rysunek z pracy [H4].

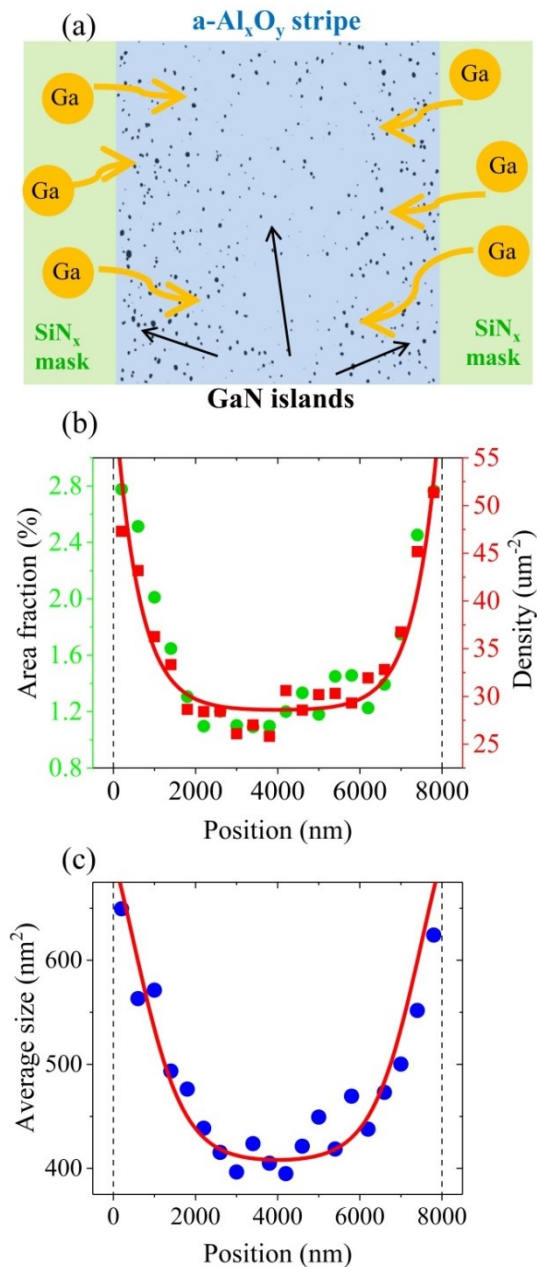


Rys. 11. Zależność wysokości nanodrutów przy krawędzi (punkty niebieskie) i w środku paska (punkty zielone) od szerokości paska $a\text{-Al}_x\text{O}_y$. Rysunek z pracy [H4].

Rys. 12a pokazuje zdjęcie SEM zarodków GaN, zaś panele (b) i (c) zmierzone rozkłady ich, odpowiednio, gęstości oraz średniego rozmiaru w poprzek paska $a\text{-Al}_x\text{O}_y$. Jak widać, już w początkowym etapie zarodkowania krystality GaN są większe i ułożone gęściej przy krawędzi paska niż w jego środku. Oznacza to, że obserwowane niejednorodności pojawiają się już na etapie zarodkowania. Jednak w przeciwieństwie do przypadku pokazanego na Rys. 7 dyfuzyjna wymiana adatomów Ga z paska nukleacyjnego do maski w *okresie inkubacji nanodrutów* jest niemożliwa, gdyż na tym etapie na podłożu nie ma żadnych zarodków GaN mogących wychwytywać gal. Co więcej, jak diskutujemy w pracy [H4] ze względu na krótszy czas życia atomów Ga na powierzchni maski SiN_x spodziewamy się, że właśnie tam powierzchniowa koncentracja adatomów Ga jest niższa, a ewentualna dyfuzja z paska $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ zablokowana jest barierą Ehrlicha-Schwöebela na wysokim stopniu maski.

Przeprowadzone rozważania doprowadziły nas do scenariusza, w którym powierzchniowa dyfuzja Ga z maski do paska nukleacyjnego rozpoczyna się *na etapie zarodkowania* nanodrutów. Pojawiające się pierwsze zarodki GaN wychwytyują dodatkowe atomy galu, rosną szybciej i są gęstsze niż te w środku szerokiego paska, jak pokazano na Rys. 12. W konsekwencji, nanodrutu przy krawędzi paska są znacząco wyższe niż w jego

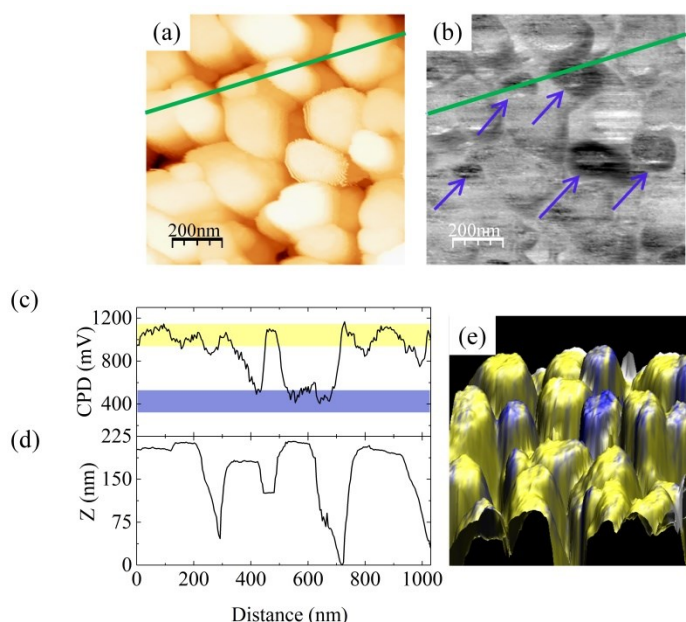
środku. Jest oczywistym, że niejednorodność rozmiarów i gęstości zarodków, a co za tym idzie i długości nanodrutów, silnie maleje gdy dodatkowe atomy Ga z maski zasilają cały pasek, tzn. gdy jego szerokość jest bliska lub mniejsza od podwojonej drogi dyfuzji Ga na powierzchni $a\text{-Al}_x\text{O}_y$, co tłumaczy wyniki pokazane na Rys. 11.



Rys. 12. Zdjęcie SEM krystalitów GaN (a) i rozkłady ich gęstości (b) oraz średniego rozmiaru (c) w poprzek paska $a\text{-Al}_x\text{O}_y$. Linie ciągłe pokazują wyniki obliczeń. Żółte strzałki w (a) schematycznie pokazują kierunek dyfuzji atomów Ga z powierzchni maski SiN_x na etapie zarodkowania nanodrutów. Rysunek z pracy [H4].

We współpracy z grupą teoretyków z St. Petersburg State University pod kierunkiem prof. Władimira Dubrowskiego opracowaliśmy model teoretyczny opisujący wpływ

powierzchniowej dyfuzji galu z maski SiN_x do paska $\text{a-Al}_x\text{O}_y$ na rozkład selektywnego zarodkowania i wzrostu nanodrutów GaN. Wyniki obliczeń przedstawiono na Rys. 10 – 12 liniami ciągłymi. Uzyskaliśmy znakomitą zgodność z zależnościami eksperymentalnymi dla długości drogi dyfuzji Ga na powierzchni $\text{a-Al}_x\text{O}_y$ równej 600 nm, a więc zgodnej z naszymi poprzednimi oszacowaniami [H3]. Kończąc tę część autoreferatu chcę podkreślić, że znaczenie omawianych tutaj wyników SAG nie ogranicza się do jednego układu wzrostowego. Pokazują one generalne zjawisko, że poprzez istotny wpływ dyfuzyjnej wymiany masy między różnymi obszarami na podłożu, kinetyki zarodkowania i selektywnego wzrostu nanodrutów silnie zależą od rozmiarów otworów w masce i zdecydowanie różnią się od obserwowanych podczas krystalizacji w tych samych warunkach na jednorodnych podłożach planarnych.



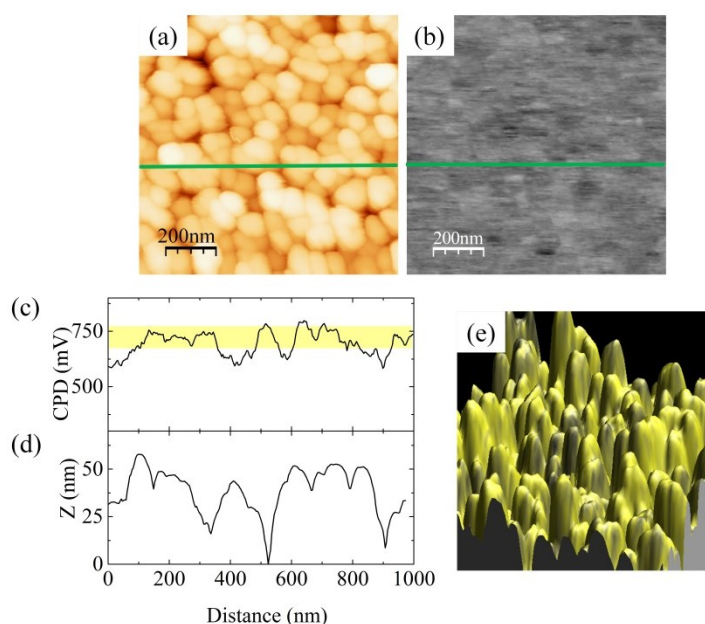
Rys. 13. (a) obraz AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) i (b) odpowiednia mapa CPD układu nanodrutów GaN na podłożu Si trawionym HF. Fioletowe strzałki w (b) pokazują nanodrutu o odwróconej polarności (Ga-polar). Rozkład wartości CPD i wysokości nanodrutów wzdłuż zielonej linii pokazano odpowiednio w (c) i (d), zaś w (e) nałożenie obrazu topografii i wartości CPD. Kolor fioletowy oznacza polarność Ga, żółty N. Rysunek z pracy [H5].

Jak już wspominałam, we wcześniejszej pracy [B27] pokazaliśmy, że na podłożu SiN_x/Si szybkość spontanicznego powstawania zarodków GaN limitowana jest koncentracją i szybkością powierzchniowej dyfuzji adatomów Ga. Jednak jest to prawda jedynie w przypadku, gdy powierzchnia Si jest idealnie czysta, a warstwa SiN_x wytworzona podczas azotowania podłoża w komorze MBE jest ciągła i doskonale jednorodna. Resztkowe zanieczyszczenia podłoża Si zakłócają proces azotowania, co może prowadzić do lokalnej

zmiany mechanizmu zarodkowania, a w konsekwencji do modyfikacji właściwości nanodrutów GaN. W szczególności, wiadomo że samoorganizujące się nanodrutu GaN wytwarzane techniką PAMBE na azotowanym podłożu Si powinny mieć polarność azotową (N-polar) [B16]. Często jednak obserwuje się zjawisko mieszanej polarności, tzn. występowanie nanodrutów o obu polarnościach w obrębie jednej próbki [30, 31], jednak w pracach tych przyczyna tego zjawiska nie została wyjaśniona.

W pracy [H5] wykorzystaliśmy mikroskopię sił atomowych z sondą Kelvina (*Kelvin Probe Force Microscopy* – KPFM) do analizy jednorodności polarności w próbkach nanodrutów GaN na azotowanych podłożach Si(111). Technika KPFM mierzy się kontaktową różnicę potencjałów CPD (*contact potential difference*) pomiędzy ostrzem sondy i próbką, a wiadomo, że wartość ta silnie zmienia się z polarnością GaN [31]. W odróżnieniu od technik wykorzystujących transmisyjną mikroskopię elektronową metoda KPFM jest nieniszcząca i pozwala wydajnie badać układy zawierające kilkaset nanodrutów, a więc zapewnia odpowiednią statystykę wyników [32]. Szczególnie interesował nas wpływ procedury czyszczenia podłoża Si przed epitaksją, a więc potencjalnie jego czystość, na jednorodność polarności w zespole nanodrutów GaN. Jako przykład, Rys. 13 pokazuje mapę AFM (a) i mapę wartości CPD (b) tego samego obszaru układu nanodrutów. Podłoże do procesu wzrostu trawione było w rozcieńczonym roztworze HF, a następnie przenoszone na powietrzu do komory załadowczej układu MBE. Jak wiadomo, w trakcie trawienia w rozcieńczonym kwasie fluorowodorowym HF usuwane są powierzchniowe tlenki i płytka Si pokrywa się zaadsorbowaną warstwą wodoru pasywującą jej powierzchnię [33 – 35]. W kolejnym kroku wodór usuwano wygrzewając podłoże w komorze wzrostowej w temperaturze $\sim 700^\circ\text{C}$. Skutkowało to pojawianiem się rekonstrukcji 7×7 , co powszechnie uznawane jest za dowód wysokiej czystości podłoża Si(111). Ze względu na swą prostotę trawienie w HF jest najpowszechniejszym sposobem przygotowania podłoża Si do krystalizacji nanodrutów [36 – 40]. Jednak, jak pokazuje Rys. 13 wiele z nanodrutów badanych w tej próbce ($\sim 18\%$ z testowanych 125) wykazuje nieoczekiwaną polarność galową. Podobny efekt mieszanej polarności był raportowany w wielu eksperymentach wykorzystujących podłoża trawione w HF [30, 31]. Jak zostanie to szczegółowo omówione w dalszej części, obecność nanodrutów o polarności galowej wskazuje na obecność wosp resztkowego tlenku krzemu, a zatem świadczy o ograniczonej zdolności ochrony powierzchni Si przed utlenianiem poprzez pasywację jej wodorem. W omawianej pracy przetestowaliśmy wiele alternatywnych sposobów przygotowania podłoża Si do epitaksji GaN (trawienie RCA (*Radio Corporation of America*), odtlenianie w strumieniu galu, etc.), ale najlepsze wyniki,

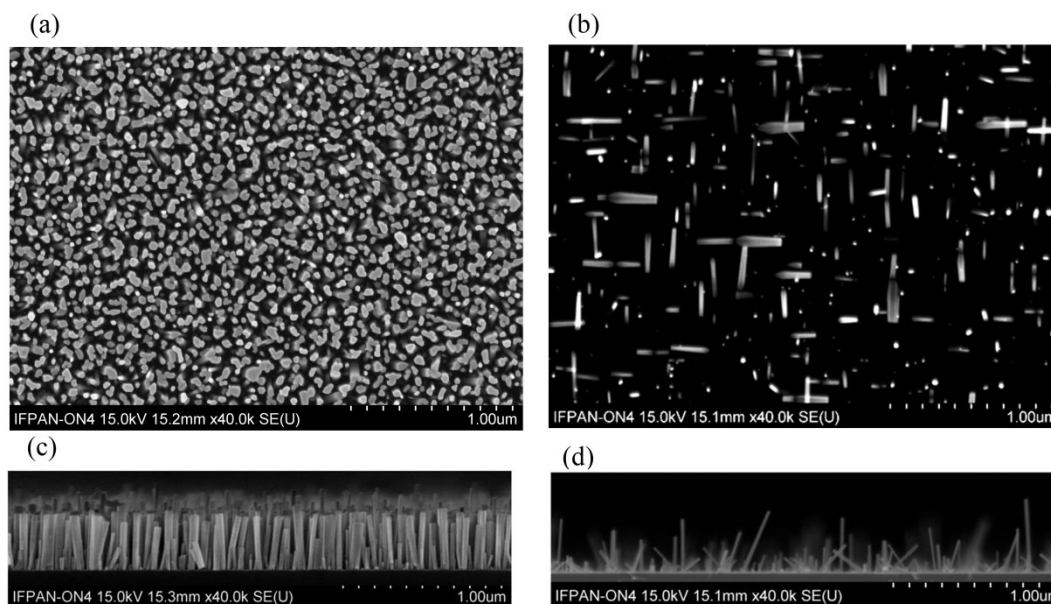
tzn. całkowitą eliminację efektu mieszanej polarności, zapewniało termiczne usunięcie tlenu w komorze wzrostowej poprzez wygrzewanie podłoża w warunkach ultra wysokiej próżni UHV w temperaturze $\sim 1000^\circ\text{C}$. Niestety, wymaga to instalacji w układzie MBE specjalnego grzejnika pozwalającego osiągnąć tak wysokie temperatury podłoża i stąd zapewne duża popularność znacznie łatwiejszej metody wykorzystującej pasywację wodorową powierzchni.



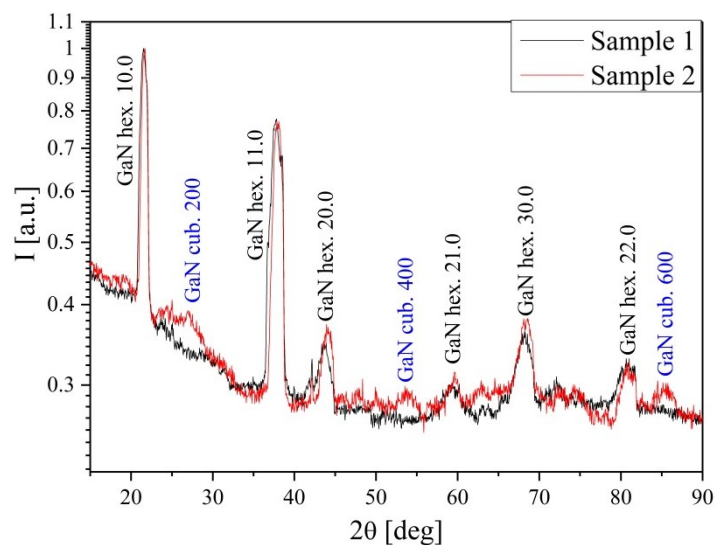
Rys. 14. (a) obraz AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) i (b) odpowiednia mapa CPD układu nanodrutów GaN na podłożu $a\text{-Al}_x\text{O}_y$. Rozkład wartości CPD i wysokości nanodrutów wzdłuż zielonej linii pokazany jest odpowiednio w (c) i (d), zaś w (e) nałożenie obrazu topografii i wartości CPD. Kolor żółty oznacza polarność N. Rysunek z pracy [H5].

Co dla nas szczególnie istotne, podobny efekt pełnej eliminacji nanodrutów o polarności galowej (badano ponad 400 nanodrutów) uzyskaliśmy prowadząc wzrost na podłożu Si z warstwą buforową $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ (Rys. 14), pomimo że przed nałożeniem bufora podłożę Si standardowo trawione było w HF, a następnie przechowywane na powietrzu przez ponad godzinę przed procesem osadzania bufora. Wynik ten wskazuje, że warstwa buforowa $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ wydajnie zagrzebuje resztkowy tlenek krzemu i zapewnia stabilną, czystą powierzchnię dla wzrostu nanodrutów. Natomiast cała praca przekonuje, że pojawienie się rekonstrukcji 7×7 na obrazie RHEED powierzchni podłoża Si(111) nie jest wystarczającym dowodem jej absolutnej czystości w nanoskali, szczególnie jeśli obraz RHEED traktowany jest jakościowo bez precyzyjnej analizy ilościowej. W tym sensie, pojawienie się nanodrutów o odwróconej polarności jest znacznie czulszym wskaźnikiem lokalnego zanieczyszczenia powierzchni. Kłopot w tym, że na podłożu Si(111) druty o obu polarnościach zachowują taką samą orientację prostopadłą do powierzchni podłoża i nie są łatwo rozróżnialne np. metodami

skaningowej mikroskopii elektronowej. Zatem detekcja lokalnej zmiany polarności wymaga bardziej skomplikowanych narzędzi badawczych, jak np. technika KPFM.



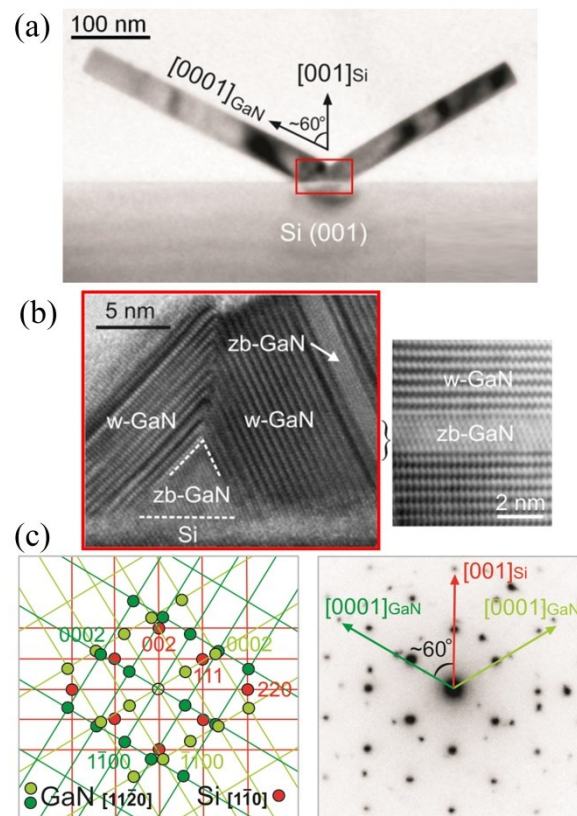
Rys. 15. Widok od góry (a) – (b) i przekroje (c) – (d) układu nanodrutów GaN krystalizowanych w tych samych warunkach na podłożu Si(001). Rysunek z pracy [H6].



Rys. 16. Skany GIXRD dla układu nanodrutów GaN prostopadłych (*Sample 1*) i nachylonych (*Sample 2*) do podłoża Si(001). Rysunek z pracy [H6].

Jak pokazaliśmy w pracy [H6] sytuacja jest inna, gdy używane podłoże Si ma orientację (001). Wówczas, w zależności od sposobu jego czyszczenia przed procesem wzrostu, zdjęcia SEM pokazują dwa rodzaje nanodrutów GaN: prostopadłe i nachylone pod kątem $\sim 60^\circ$ do powierzchni podłoża (Rys. 15). Badania obu układów standardową metodą dyfrakcji rentgenowskiej nie pokazały żadnych różnic, poza inną orientacją osi c GaN. Dopiero użycie

metody rentgenowskiej dyfrakcji poślizgowej (*Grazing Incidence X-Ray Diffraction – GIXRD*) z wykorzystaniem intensywnej wiązki promieniowania synchrotronowego pozwoliło wykryć dodatkowe refleksy od kubicznego GaN w próbce z pochyłymi nanodrutami (Rys. 16).



Rys. 17. Obraz TEM nanodrutów prostopadłych (a) i nachylonych (b) do podłoża Si(001). Zdjęcie (c) pokazuje powiększony obraz międzypowierzchni nachylonego nanodrutu i podłoża, zaś (d) obraz dyfrakcyjny pochyłonego nanodrutu z identyfikacją indeksów płaszczyzn sieciowych. Rysunek z pracy [H6].

Ich obecność przy granicy z podłożem ujawniły zdjęcia TEM zebrane na Rys. 17. Rys. 17(a) pokazuje, że nanodrutu prostopadłe do podłoża zarodkują, a następnie rosną w strukturze wurcytu na powierzchni warstwy SiN_x powstałej podczas azotowania podłoża. Druga próbka zawiera nanodrutu nowego rodzaju ułożone prostopadłe do płaszczyzn Si(111), a więc pochyłone względem podłoża Si(001) (Rys. 17(b-d)). Nanodrutu te krystalizują bezpośrednio na powierzchni Si (tzn. bez pośredniej warstwy azotku krzemu), początkowo jako wyspy zb-GaN w strukturze blendy cynkowej. Ściany boczne tych wysp przekształcają się następnie w bardziej stabilną fazę heksagonalnego GaN poprzez wzrost nachylonych nanodrutów o czystej strukturze wurcytu (Rys. 17(c)). Nanodrutu te wykazują polarność galową. Ich powstanie wytłumaczyliśmy obecnością wysp reszkowego tlenu krzemu

pozostałych na podłożu po jego trawieniu w HF, jak omówiono to w poprzedniej pracy [H5]. Wyspy te działają jako maska lokalnie blokując utworzenie warstwy SiN_x w trakcie azotowania podłoża, a po rozpoczęciu procesu wzrostu są rozpuszczane w strumieniu galu. Prowadzi to do formowania pochylonych nanodrutów w modzie wzrostu inicjowanego kroplami galu (*Ga-assisted nucleation*) powstałymi w kontakcie z podłożem Si w miejscach nieciągłości warstwy SiN_x . Pokazaliśmy, że taki scenariusz jest realny. Gdy podłoże Si(001) trawione w HF zostało wstępnie zaazotowane, a następnie wyczyszczone w strumieniu galu celem usunięcia resztkowych tlenków i zaazotowane ponownie, uzyskano wzrost jedynie nanodrutów prostopadłych do podłoża, zaś pochylone nanodruły nie powstały (próbka na Rys. 17(a)).

Przeprowadzone badania pokazują fundamentalną rolę powierzchniowej warstwy azotku krzemu dla mechanizmu wzrostu i ułożenia krystalograficznego nanodrutów GaN na podłożach Si. Dodatkowo, nawiązując do wyników pracy [H5] wskazaliśmy ścisłą korelację obecności obu grup nanodrutów z parametrami procesu przygotowania podłoża Si do krystalizacji GaN, uzyskując w ten sposób możliwość blokowania lub indukowania formowania nanodrutów pożądanego typu.

4.4. Główne osiągnięcia – podsumowanie

Głównymi osiągnięciami zaprezentowanymi w cyklu publikacji [H1] – [H6] są:

- kompleksowy opis kinetyki spontanicznego zarodkowania nanodrutów GaN i analityczne sformułowanie zależności czasu ich inkubacji od parametrów procesu wzrostu, co umożliwiło:
 - ❖ wyliczenie map ilustrujących wartości czasów inkubacji GaN w warunkach niezbadanych doświadczalnie i opracowanie na ich podstawie wydajnych sposobów kontroli etapu inkubacji GaN poprzez wybór warunków krystalizacji oraz podłoża ($a\text{-Al}_x\text{O}_y$ vs. SiN_x) [H1],
 - ❖ modelowanie i weryfikację doświadczalną diagramów wzrostowych wskazujących zakres parametrów wzrostowych sprzyjających krystalizacji nanodrutów lub warstwy planarnej [H1],
 - ❖ wykazanie, że $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ jest znacznie wydajniejszą warstwą nukleacyjną dla nanodrutów GaN od powszechnie stosowanego układu SiN_x/Si , oferującą

- krótsze czasy inkubacji oraz znacznie szerszy zakres parametrów wzrostowych umożliwiających formowanie nanodrutów [H1],
- ❖ opracowanie technologii selektywnego formowania nanodrutów GaN na podłożach GaN [H3] i SiN_x/Si [H4] z warstwą nukleacyjną a-Al_xO_y,
 - ❖ określenie, poprzez porównanie wyników doświadczalnych z obliczeniami, zakresu warunków, w których wskutek dyfuzji Ga wzdłuż ścianek bocznych nanodrutów do ich górnych powierzchni krystalizują one w warunkach lokalnie bogatych w gal pomimo zewnętrznego nadmiaru azotu [H3];
- opracowanie modelu ilościowo opisującego powierzchniową dyfuzję adatomów Ga podczas selektywnego wzrostu nanodrutów GaN i wykorzystanie go do wyjaśnienia przestrzennej niejednorodności nanodrutów, a następnie poprzez dopasowanie przewidywań modelu do danych doświadczalnych określenie drogi dyfuzji adatomów Ga na powierzchni a-Al_xO_y [H4];
 - pokazanie, że podczas selektywnego formowania nanodrutów na podłożu GaN/szafir przyspieszony wzrost krawędziowy warstwy planarnej, jak również mniejsza długość nanodrutów przy krawędzi paska nukleacyjnego, wynikają z powierzchniowego transportu masy z paska a-Al_xO_y w kierunku warstwy GaN w okresie inkubacji nanodrutów [H3];
 - identyfikacja wysp resztkowego tlenu jako źródła efektu mieszanej polarności oraz zmiany ułożenia krystalograficznego nanodrutów GaN na podłożach Si; wykazanie, że warstwa buforowa a-Al_xO_y wydajnie zagrzebuje resztkowe tlenki krzemu na podłożu Si zapewniając czystą i stabilną powierzchnię dla wzrostu nanodrutów o jednorodnej polarności azotowej i uporządkowanym ułożeniu prostopadłym do podłoża [H5] i [H6];
 - zaproponowanie mechanizmu wbudowywania azotu do warstw buforowych a-Al_xO_y/Si i a-Al_xO_y/szafir oraz do podłoża krystalicznego szafiru w trakcie ich wygrzewania w plazmie azotowej w warunkach imitujących inkubację nanodrutów GaN. Wskazano, że lokalne wytrącenia fazy Al(NO_y)_x powstałe na powierzchni warstwy buforowej w czasie inkubacji nanodrutów mogą być heterogennymi centrami przyspieszającymi zarodkowanie GaN na amorficznych warstwach buforowych a-Al_xO_y, a ich brak w azotowanych podłożach krystalicznego szafiru tłumaczy kłopoty z formowaniem nanodrutów na takich podłożach, w naszych warunkach technologicznych [H2].

4.5. Znaczenie prac [H1] – [H6] dla rozwoju technologii wzrostu nanodrutów GaN

W moim odczuciu wyniki uzyskane w ramach opisanego osiągnięcia habilitacyjnego w istotny sposób przyczyniły się do głębszego zrozumienia zjawisk fizycznych zachodzących w nano-skali podczas spontanicznej nukleacji GaN na niekryształicznych podłożach. Jednak poza znaczeniem dla badań podstawowych z zakresu fizyki ciała stałego, istotnie przyczyniły się one do rozwoju naszych prac nad wykorzystaniem aplikacyjnym układów nanodrutów GaN. Poznanie mechanizmów zarodkowania i wzrostu nanodrutów GaN, a więc procesów opisanych w zbiorze publikacji stanowiącym prezentowane osiągnięcie naukowe, jest kluczowe dla projektowania i kontrolowanego wytwarzania nanostruktur o właściwościach wymaganych dla konkretnych zastosowań aplikacyjnych lub badawczych. Przykładowo, efektywne wykorzystanie nanodrutów GaN w hybrydowych ogniwach słonecznych GaN – polimer P3HT:PC71BM wymaga zastosowania układu krótkich (< 100 nm) nanodrutów o równej długości. Warunek ten, wynikający z wysokiej absorpcji światła i jego płytkiego wnikania do polimeru, generalnie jest dosyć trudny do zrealizowania przy wzroście w modzie samoorganizacji, ze względu na rozciągnięty w czasie proces zarodkowania nanodrutów. Wykorzystanie wyników naszych prac na temat kinetyki nukleacji i wzrostu nanodrutów pozwoliło na wytworzenie wspomnianych struktur poprzez takie dobranie warunków wzrostu, by zapewnić bardzo szybką inkubację i zarodkowanie oraz odpowiednio wolny wzrost nanodrutów [A6, A8]. Z kolei do spektroskopowych badań właściwości grafenu „rozwieszono” na układzie nanodrutów GaN potrzebne były długie nanodrutki o dużym rozrzucie wysokości i różnych zawartościach Al w osiowych segmentach AlGaN. Celem była kontrola deformacji i właściwości elektrycznych warstwy grafenu poprzez zmianę średniej odległości i średnicy punktów jego podparcia oraz składu chemicznego nanodrutów [A1, A4, A11]. Podobnie, przedstawiona w pracy [H1] analiza procesów zarodkowania nanodrutów GaN na różnych warstwach buforowych była kluczowa dla rozwoju techniki selektywnego formowania nanodrutów SAG ([H3, H4]). Znajomość zależności szybkości inkubacji GaN od wyboru podłoża pozwoliła tak dobrać warunki wzrostu, by nanodrutki powstały jedynie na powierzchni warstwy nukleacyjnej, podczas gdy krystalizacja GaN na powierzchni maski była zablokowana.

Pokazanie, że niezależnie od podłoża samoorganizujące się formowanie nanodrutów techniką PAMBE przebiega w podobny sposób (tzn. w sekwencji etapów inkubacji, zarodkowania i wydłużania) pozwoliło nam opracować technologię wytwarzania nanodrutów GaN na metalicznych warstwach buforowych ZrN. Jak pokazaliśmy, kontakt elektryczny GaN/ZrN wykazuje liniową charakterystykę I – V. Zatem warstwa ZrN nie tylko indukuje formowanie nanodrutów, lecz jednocześnie może pełnić rolę zagrzebanego kontaktu o wysokim przewodnictwie elektrycznym do dolnych ich końców oraz zagrzebanego zwierciadła wydajnie odbijającego światło widzialne, co jest szczególnie istotne np. w strukturach fotodetektorów lub diod LED. Rozwiązanie to zostało przez nas opatentowane [P1]. Otwiera ono drogę do konstrukcji nowych przyrządów na bazie nanodrutów GaN. Przykładowo, jest bardzo obiecującą alternatywą dla struktur LED wykorzystujących skomplikowany wzrost nanodrutów GaN na warstwach grafenu [7]. Ponadto, możliwy jest transfer układu nanodrutów na buforze ZrN z pierwotnego podłoża i osadzenie na innym elastycznym podłożu (np. na foli plastikowej lub miedzianej). Rozwiązanie takie dobrze wpisuje się w intensywnie rozwijane ostatnio badania z zakresu konstrukcji przyrządów *flexible electronics* [41].

Podobnie ochroną patentową objęte są nasze wyniki na temat selektywnego wzrostu nanodrutów GaN na buforze $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ [P2]. Jak wspomniałam wcześniej, znaczenie prac [H3, H4] nie ogranicza się do jednego układu wzrostowego. Pokazują one generalne zjawisko, że poprzez istotny wpływ dyfuzji powierzchniowej kinetyka zarodkowania i selektywnego wzrostu nanodrutów silnie zależą od rozmiarów otworów w masce i zdecydowanie różnią się od obserwowanych podczas krystalizacji w tych samych warunkach na jednorodnych podłożach planarnych. Obecnie koncentruję się na połączeniu wyników naszych wcześniejszych eksperymentów i opracowaniu technologii SAG nanodrutów GaN z wykorzystaniem metalicznej warstwy nukleacyjnej ZrN. Przewiduję, że doprowadzi to do zaproponowania nowych konstrukcji przyrządów półprzewodnikowych na bazie nanodrutów azotków grupy III.

Za niezwykle znaczące uważam wyniki prac [H5, H6] pokazujących fundamentalną rolę powierzchniowej warstwy buforowej, jej jednorodności i ewentualnej obecności resztkowych zanieczyszczeń dla mechanizmu wzrostu, ułożenia krystalograficznego i właściwości elektronowych nanodrutów GaN. Rzucają one nowe światło na źródło efektu mieszanej polarności często raportowanego w zespołach nanodrutów. Pokazując korelację polarności nanodrutów z parametrami procesu przygotowania podłoża Si do krystalizacji GaN wskazaliśmy możliwość blokowania lub indukowania formowania nanodrutów pożądanego

typu. A ma to istotne implikacje praktyczne, gdyż jak ostatnio pokazaliśmy zmiana polarności silnie wpływa na wydajność elektroluminescencji nanodrutowych struktur GaN/AlGaN ze złączem p-n [A10].

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej

Istotna część mojej aktywności zawodowej realizowana była we współpracy z badaczami z krajowych i zagranicznych instytucji naukowych nawiązanych podczas spotkań konferencyjnych lub w trakcie pobytów w tych ośrodkach. W znaczący sposób poszerzyło to moje perspektywy umożliwiając dostęp do nowych metod badawczych, zarówno teoretycznych, jak i doświadczalnych, jak również do aparatury technologicznej i pomiarowej niedostępnej w Instytucie Fizyki PAN. Poniżej przedstawiam listę ośrodków oraz krótki opis efektów nawiązanych współprac zagranicznych:

- **Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik, Berlin, Niemcy**

dr Lutz Geelhaar oraz dr Sergio Fernández-Garrido

Cztery pobyty badawcze w Berlinie celem przeprowadzenia badań zarodkowania i wzrostu nanodrutów GaN na podłożach $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ przy użyciu techniki QMS. Wyniki opublikowano w pracach [H1, B26] oraz w kilkunastu wspólnych prezentacjach konferencyjnych.

- **St. Petersburg University, St. Petersburg, Rosja**

prof. Vladimir Dubrovskii

Modelowanie zarodkowania nanodrutów GaN na warstwach buforowych $a\text{-Al}_x\text{O}_y$ i SiN_x oraz dyfuzji powierzchniowej Ga podczas selektywnego wzrostu nanodrutów GaN. Wyniki opublikowano w pracach [H4, B27] oraz w postaci wspólnych prezentacji konferencyjnych.

- **University of Valencia, Walencja, Hiszpania**

dr Ana Cross

Wykorzystanie mikroskopii sił atomowych z sondą Kelvina (KPFM) do analizy polarności nanodrutów GaN na podłożach Si. Wyniki opublikowano w pracy [H5] oraz jako wspólne prezentacje konferencyjne.

- **University of Arkansas, Fayetteville, USA**

dr A. V. Kuchuk i dr Yu. I. Mazur

Badania techniką dyfrakcji rentgenowskiej i modelowanie naprężeń w strukturach LED na bazie nanodrutów GaN/AlGa_N. Wyniki opublikowano w pracach [A5, B23].

- **V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine**

prof. Vasyl Kladko i dr A. V. Kuchuk

Tygodniowy pobyt w Kijowie celem rozpoczęcia prac nad modelowania naprężeń i rentgenowskich krzywych odbić w nanodrutach GaN/AlGa_N. Kontynuacja tych badań doprowadziła do opublikowania wyników w pracach [B14, B20].

- **Ioffe Physical-Technical Institute, St. Petersburg, Rosja**

dr Dmitrii V. Nechaev

Optymalizacja wzrostu techniką PAMBE planarnych warstw AlN i AlGa_N na podłożach szafirowych. Wyniki opublikowano w pracy [A9].

- **Institut für Angewandte Physik, Technische Universität Dresden, Dreżno, Niemcy**

dr Vladimir Kolkovsky

Badania właściwości elektronowych planarnych warstw GaN i AlGa_N oraz układów nanodrutów GaN techniką spektroskopii poziomów energetycznych defektów DLTS. Wyniki opublikowano w pracach [B5, B12, B21].

Jednocześnie prowadziłam wspólne prace badawcze z wieloma krajowymi uczelniami i ośrodkami naukowymi:

- **Instytut Technologii Elektronowej w Warszawie (obecnie Sieć Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki)**

We współpracy z *dr. Markiem Ekielskim* prowadziliśmy badania selektywnego formowania nanodrutów GaN. Wyniki opublikowano w pracach [H3, H4] oraz zaprezentowano podczas wystąpień konferencyjnych.

- **Instytut Fizyki Doświadczalnej, Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego**

W ramach współpracy z *prof. Krzysztofem Koroną* badane były własności optyczne nanodrutów GaN i AlGa_N oraz heterostruktur GaN/AlGa_N. Wyniki przedstawiono w pracach [A2, A6, A8, A10, B6, B16, B17, B21, B22] oraz w wielu prezentacjach konferencyjnych.

Z *dr. Anetą Drabińską* i jej współpracownikami realizowaliśmy wspólne badania właściwości warstw grafenu osadzonych na nanodrutach GaN i AlGa_N. Wyniki opublikowano w pracach [A1, A4, A11].

- **Politechnika Wrocławska**

We współpracy z *prof. Robertem Kudrawcem* i *dr. Lukaszem Janickim* z Wydziału Inżynierii Materiałów Półprzewodnikowych przeprowadziliśmy pomiary wewnętrznych pól elektrycznych w heterostrukturach GaN/AlGa_N/GaN i położenia poziomu Fermiego w planarnych układach powietrze/GaN i grafen/GaN. Wyniki opublikowano w pracach [A7, B10, B24, B28].

Z *prof. Ewą Płaczek-Popko* i *dr. Euniką Zielony* z Wydziału Fizyki prowadziliśmy analizę stanów elektronowych w nanodrutach GaN oraz ramanowskie badania drgań sieci krystalicznej w nanodrutach GaN/AlGa_N. Wyniki opublikowano w pracach [B8, B9].

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę

W okresie swojej aktywności zawodowej w Instytucie Fizyki PAN uczestniczyłam w zajęciach dydaktycznych dla studentów. W 2012 r. prowadziłam zajęcia w laboratorium MBE ON4 ze studentami trzeciego i czwartego roku Wydziału Matematyczno – Przyrodniczego Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie. W okresie 18 sierpnia – 11 września 2015 r. opiekowałam się dwoma studentami Politechniki Gdańskiej odbywającymi praktyki licencjackie w naszym laboratorium. Podobnie, w 2018 r. pod moim nadzorem praktykę zawodową w laboratorium MBE ON4 odbywał kolejny student Politechniki Gdańskiej. Obecnie jestem opiekunem naukowym dwojga studentów Politechniki Warszawskiej przygotowujących swoje prace magisterskie. Od listopada 2019 r. do października 2021 r. byłam również promotorem pomocniczym studenta Waqasa Perweza, który wykonywał u nas pracę doktorską w ramach Warszawskiej Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i BioMedycznych.

W zakresie działań organizacyjnych na rzecz środowiska naukowego brałam udział w pracach Komitetu Organizacyjnego konferencji *17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy* organizowanej w sierpniu 2013 r. w Warszawie pod auspicjami Międzynarodowej Organizacji Wzrostu Kryształów. Do zakresu moich obowiązków należała edycja ponad 900 abstraktów złożonych na konferencję oraz przygotowanie do druku programu naukowego i książki abstraktów konferencji ICCGE-17 (ISBN 83-89585-36-7).

W ramach popularyzacji nauki przygotowałam zaproszony artykuł przeglądowy poświęcony aktywności naszego zespołu ON4 w dziedzinie technologii krystalizacji techniką PAMBE nanostruktur półprzewodników azotkowych:

[B25] **M. Sobańska**, A. Wierzbicka, K. Kłosek, G. Tchutchulashvili, J. Borysiuk, Z.R. Żytkiewicz

Mechanizm spontanicznego zarodkowania i wzrostu techniką MBE oraz właściwości nanodrutów GaN

Postępy Fizyki 67 (2016) 45–58

ISSN 0032-5430

[Postępy Fizyki 67 \(2016\) 45–58](#)

Ukazał się on w specjalnym numerze Postępów Fizyki wydanym z okazji 100. rocznicy odkrycia metody Czochralskiego i zawierał cykl artykułów prezentujących przegląd prac nad wzrostem i badaniami właściwości materiałów krystalicznych w Polsce. W okresie 14 – 18 stycznia 2013 uczestniczyłam w warsztatach *Fizyka magnetyzmu, nadprzewodnictwa i półprzewodników oraz biofizyka* dla zdolnej młodzieży zorganizowanych w Instytucie Fizyki przy współpracy z Krajowym Funduszem na Rzecz Dzieci.

7. Opis dorobku naukowego nie związanego z tematem habilitacji

Jak wspomniałam wcześniej, moja główna działalność naukowa koncentruje się wokół zagadnień związanych z fizyką i technologią krystalizacji nanodrutów azotków metali grupy III. Jednak uczestnictwo w wielu projektach badawczych (patrz pkt. II.5 w Załączniku nr 4) i współpracach naukowych (patrz pkt. 5 Autoreferatu) dodatkowo spowodowało moje zaangażowanie w różnorakie prace badawcze nie związane bezpośrednio z tematem habilitacji.

Znacząca ich część dotyczy planarnych warstw GaN, AlN i heterostruktur GaN/AlGaN dedykowanych do konkretnych projektów. Przykładowo, w ramach projektu InTechFun rozwijałam technologię krystalizacji metodą PAMBE warstw GaN na podłożach Si [B7]. W szczególności pokazaliśmy, że przy bezpośredniej krystalizacji GaN na Si nie można uniknąć lokalnego rozpuszczania krzemu w ciekłym galu, co skutkuje dużą koncentracją defektów powierzchniowych. Konieczne jest rozpoczęcie wzrostu od nałożenia na podłoże cienkiej warstwy AlN, która zapobiega reakcji podłoża z galu, a jednocześnie redukuje naprężenia wynikające z różnych wartości współczynników rozszerzalności termicznej Si i GaN. W ramach projektu NanoBiom prowadziliśmy badania wzrostu PAMBE oraz charakteryzacji struktur tranzystorowych HEMT AlGaIn/GaN [B3, B10, B15]. Prace te dotyczyły charakteryzacji strukturalnej układów GaN/AlGaIn [B3, B15], pomiarów rozkładu koncentracji elektronów w takich układach, a także wpływu przekładki AlN na rozkład pól elektrycznych w strukturze tranzystora i koncentrację nośników w kanale dwuwymiarowym [B10].

W ramach tego samego projektu opracowaliśmy metodę kontroli strumienia azotu emitowanego przez plazmową komórkę azotową. Wykorzystaliśmy pomiar widma emisji światła plazmy we wnęce komórki, co pozwoliło określić zmiany intensywności charakterystycznych linii emisyjnych w zależności od przepływu gazowego azotu i mocy dostarczanej z cewki RF [B11]. Doprowadziło to do identyfikacji stanu aktywnego azotu

emitowanego z komórki (azot atomowy vs. wzbudzony azot cząsteczkowy) w funkcji warunków jej zasilania. To ważne informacje, gdyż wiadomo, iż stan energetyczny prekursora azotowego wpływa na atomowe procesy krystalizacji GaN i ewentualną kreację defektów punktowych w materiale [42 – 44]. Umożliwia również precyzyjną kontrolę strumienia aktywnego azotu. Obecnie technika ta rutynowo używana jest w naszym laboratorium zapewniając wysoką powtarzalność procesów krystalizacji struktur planarnych, które zazwyczaj prowadzone są w warunkach wzrostu limitowanego azotem (tzn. bogatych w gal).

Brałam również udział w pracach związanych z badaniami optycznych właściwości wielostudni kwantowych GaN/AlGaIn [A3] i analizą ich jakości strukturalnej [B4], jak również w projektach dotyczących pomiarów elektrycznych właściwości warstw GaN i AlGaIn [B5], jak i fotoluminescencji warstw AlN na podłożach szafirowych [A9]. Aktywnie współpracowałam z grupą prof. Roberta Kudrawca z Politechniki Wrocławskiej przygotowując struktury epitaksjalne do pomiarów rozkładu pól elektrycznych w heterostrukturach GaN/AlGaIn/GaN [B24] oraz położenia poziomu Fermiego na złączu powietrze/GaN [B28] i grafen/GaN [A7]. Powyższe przykłady pokazują, że opracowane przy moim udziale technologie planarnego wzrostu półprzewodników azotkowych umożliwiły interesujące badania ich właściwości fizycznych.

Podobnie zainicjowane i prowadzone przeze mnie prace technologiczne związane ze spontanicznym zarodkowaniem i krystalizacją techniką PAMBE nanodrutów GaN/AlGaIn pozwoliły badać specyficzne właściwości tych obiektów, takich jak natura charakterystycznej luminescencji 3,42 eV nanodrutów GaN związanej z rekombinacją ekscytonów na błędach ułożenia powstających podczas koalescencji nanodrutów [B17], wpływ lokalnych mikronaprężeń na katodoluminescencję nanodrutów GaN/AlGaIn [B23], poziomye elektronowe w zarośniętych nanodrutach GaN ze złączem p-n badane technikami I-V oraz DLTS (*Deep Level Transient Spectroscopy*) [B12, B21] czy drgania sieci w nanodrutach GaN obserwowane w pomiarach spektroskopii Ramana [B8, B9]. Już po obronie rozprawy doktorskiej rozpoczęłam współpracę z grupą dr Anety Drabińskiej z Uniwersytetu Warszawskiego, która zainteresowała się układami nanodrutów GaN i GaN/AlGaIn jako „podstawkami”, na których rozwieszane były warstwy grafenu. Wyniki tych badań pokazały, że oddziaływanie z nanodrutami wprowadzało istotną deformację warstwy grafenu modyfikując jego właściwości elektryczne i doprowadzając do powierzchniowego wzmocnienia rozpraszania Ramana. Wyniki tych badań opublikowaliśmy w pracach [A1, A4, A11].

Zgodnie z rekomendacjami Rady Doskonałości Naukowej moje pozostałe osiągnięcia, w tym lista wykładów i prezentacji konferencyjnych, patentów, nagród, udział w projektach badawczych, działalność organizacyjna i dydaktyczna oraz wartości współczynników naukowych szczególnie przedstawione zostały w Załączniku nr 4.

8. Referencje

Jak zaznaczono w spisie moich publikacji w Załączniku nr 4 literą H w tekście autoreferatu oznaczone zostały prace wchodzące w skład habilitacji, literą A inne moje prace opublikowane po obronie rozprawy doktorskiej, zaś literą B moje prace opublikowane przed doktoratem. Literą P oznaczono moje patenty przywoływane w tekście (lista w Załączniku nr 4, punkt III.1.).

- [1] K. Kishino, S. Ishizawa, *Nanotechnology* **26** (2015) 225602.
- [2] E.P.A.M. Bakkers, M.T. Borgstrom, M.A. Verheijen, *MRS Bull.* **32** (2007) 117.
- [3] S. Conesa-Boj, E. Russo-Averchi, A. Dalmau-Mallorqui, J. Trevino, E.F.Pecora, C. Forestiere, A. Handin, M. Ek, L. Zweifel, L.R. Wallenberg, D.Ruffer, M. Heiss, D. Troadec, L. Dal Negro, P. Caroff, A. Fontcuberta i Morral, *ACS Nano* **6** (2012) 10982.
- [4] A. Kikuchi, M. Kawai, M. Tada, K. Kishino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) L1524.
- [5] H. Sekiguchi, K. Kishino, A. Kikuchi, *Electron. Lett.* **44** (2008) 151.
- [6] K. Kishino, J. Kamimura, K. Kamiyama, *Appl. Phys. Express* **5** (2012) 031001.
- [7] I.M. Høiaas, A.L. Mulyo, P.E. Vullum, D-C. Kim, L. Ahtapodov, B.O. Fimland, K. Kishino, H. Weman, *Nano Letters* **19** (3) (2019) 1649-1658.
- [8] K. Kishino, J. Kamimura, K. Kamiyama, *Appl. Phys. Express* **5** (2012) 031001.
- [9] J.C. Johnson, H.J. Choi, K.P. Knutsen, R.D. Schaller, P.D. Yang, R.J. Saykally, *Nature Mater.* **1** (2002) 106.
- [10] R.S. Chen, H.Y. Chen, C.Y. Lu, K.H. Chen, C.P. Chen, L.C. Chen, Y.J. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 223106.
- [11] L. Rigutti, M. Tchernycheva, A.D. Bugallo, G. Jacopin, F.H. Julien, L.F. Zagonel, K. March, O. Stephan, M. Kociak, R. Songmuang, *Nano Lett.* **10** (2010) 2939.
- [12] Q. Li, J.B. Wright, W.W. Chow, T.S. Luk, I. Brener, L.F. Lester, G.T. Wang, *Opt. Express* **20** (2012) 17873–17879.

- [13] B. Damiliano S. Vézian, J. Brault, B. Alloing, J. Massies, *Nano Lett.* **16** (2016) 1863 – 1868.
- [14] Q. Li, K.R. Westlake, M.H. Crawford, S.R. Lee, D.D. Koleske, J.J. Figiel, K.C. Cross, S. Fatholouloumi, Z. Mi, G.T. Wang, *Opt. Express* **19** (2011) 25528.
- [15] L. Geelhaar, C. Chèze, B. Jenichen, O. Brandt, C. Pfuller, S. Munch, R. Rothmund, S. Reitzenstein, A. Forchel, T. Kehagias, P. Komninou, G.P. Dimitrakopoulos, T. Karakostas, L. Lari, P.R. Chalker, M.H. Gass, H. Riechert, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **17** (2011) 878.
- [16] L. Lari, T. Walther, M.H. Gass, L. Geelhaar, C. Chèze, H. Riechert, T.J. Bullough, P.R. Chalker, *J. Cryst. Growth* **327** (2011) 27–34.
- [17] C. Chèze, L. Geelhaar, O. Brandt, W.M. Weber, H. Riechert, S. Munch, R. Rothmund, S. Reitzenstein, A. Forchel, T. Kehagias, P. Komninou, G.P. Dimitrakopoulos, T. Karakostas, *Nano Res.* **3** (2010) 528–536.
- [18] M. Yoshizawa, A. Kikuchi, M. Mori, N. Fujita, K. Kishino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L459.
- [19] M. Yoshizawa, A. Kikuchi, N. Fujita, K. Kushi, H. Sasamoto, K. Kishino, *J. Cryst. Growth* **189/190** (1998) 138.
- [20] M.A. Sánchez-García, E. Calleja, E. Monroy, F.J. Sánchez, F. Calle, E. Muñoz, R. Beresford, *J. Cryst. Growth* **183** (1998) 23.
- [21] E. Calleja, M.A. Sánchez-García, F.J. Sánchez, F. Calle, F.B. Naranjo, E. Muñoz, S.I. Molina, A.M. Sanchez, F.J. Pacheco, R. Garcia, *J. Cryst. Growth* **201/202** (1999) 296.
- [22] J.E. Northrup, J. Neugebauer, *Phys. Rev. B* **53** (1996) R10477.
- [23] B.Q.Y. Tong, U.M. Gösele, *Adv. Mater.* **11** (1999) 1409–1425.
- [24] S. Eftychis, J. Kruse, T. Koukoula, Th. Kehagias, Ph. Komninou, A. Adikimenakis, K. Tsagaraki, M. Androulidaki, P. Tzanetakis, E. Iliopoulos, A. Georgakilas, *J. Cryst. Growth* **442** (2016) 8–13.
- [25] S. Fernández-Garrido, J.K. Zettler, L. Geelhaar, O. Brandt, *Nano Lett.* **15** (2015) 1930–1937.
- [26] J.K. Zettler, Ch. Hauswald, P. Corfdir, M. Musolino, L. Geelhaar, H. Riechert, O. Brandt, S. Fernández-Garrido, *Cryst. Growth Des.* **15** (2015) 8.
- [27] A. Fontcuberta i Morral, C. Colombo, G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 063112.
- [28] T. Aschenbrenner, K. Goepel, C. Kruse, S. Figge, D. Hommel, *Phys. Stat. Sol. (c)* **5** (2008) 1836–1838.

- [29] F. Oehler, A. Cattoni, A. Scaccabarozzi, G. Patriarche, F. Glas, J-C. Harmand, *Nano Lett.* **18** (2018) 701–708.
- [30] A. Concordel, G. Jacopin, B. Gayral, N. Garro, A. Cros, J.-L. Rouviere, B. Daudin, *Appl. Phys. Lett.* **114** (2019) 17210.
- [31] A. Minj, A. Cros, N. Garro, J. Colchero, T. Auzelle, B. Daudin, *Nano Lett.* **15** (2015) 6770–6776.
- [32] J. Zúñiga-Pérez, V. Consonni, L. Lymperakis, X. Kong, A. Trampert, S. Fernández-Garrido, O. Brandt, H. Renevier, S. Keller, K. Hestroffer, M.R. Wagner, J.S. Reparaz, F. Akyol, S. Rajan, S. Rennesson, T. Palacios, G. Feuillet, *Appl. Phys. Rev.* **3** (2016) 041303.
- [33] Y. Morita, K. Miki, H. Tokumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 3570–3574.
- [34] J.M.C. Thornton, R.H. Williams, *Semicond. Sci. Technol.* **4** (1989) 847.
- [35] T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda, Y. Nagasawa, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 3516.
- [36] K. Hestroffer, C. Leclere, C. Bougerol, H. Renevier, B. Daudin, *Phys. Rev. B.* **84** (2011) 245302.
- [37] K. Hestroffer, B. Daudin, *Phys. Status Solidi RRL* **7** (2013) 835–839.
- [38] L. Largeau, D.L. Dheeraj, M. Tchernycheva, G.E. Cirlin, J.C. Harmand, *Nanotechnology* **19** (2008) 155704.
- [39] F. Furtmayr, M. Vielemeyer, M. Stutzmann, J. Arbiol, S. Estradé, F. Peirò, J.R. Morante, M. Eickhoff, *J. Appl. Phys.* **104** (2008) 034309.
- [40] F. Furtmayr, M. Vielemeyer, M. Stutzmann, A. Laufer, B.K. Meyer, M. Eickhoff, *J. Appl. Phys.* **104** (2008) 074309.
- [41] H. Sun, X. Li, *Phys. Status Solidi A* **216** (2019) 1800420.
- [42] N. Newman, *J. Cryst. Growth* **178** (1997) 102.
- [43] A.J. Ptak, M.R. Millecchia, T.H. Myers, K.S. Ziemer, C.D. Stinespring, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 3836.
- [44] T.H. Myers, M.R. Millecchia, A.J. Ptak, K.S. Ziemer, C.D. Stinespring, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** (1999) 1654.



dr Marta Sobańska