

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Sylwii Aldony Gierałtowskiej
p.t. „Tlenki o wysokiej stałej dielektrycznej otrzymywane metodą osadzania warstw
atomowych (ALD) i ich zastosowanie w elektronice”

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Sylwii Aldony Gierałtowskiej, wykonana pod kierunkiem Prof. nazw. dr hab. Elżbiety Guziewicz w Oddziale Fizyki i Technologii Nanostruktur Półprzewodników Szerokopasmowych, jako zasadniczy cel stawia opracowanie technologii otrzymywania cienkich warstw głównie tlenków: hafnu, glinu, cyrkonu i tytanu a także ich warstw kompozytowych metodą osadzania warstw atomowych (ALD), oraz zbadanie za pomocą szeregu metod pomiarowych właściwości otrzymanych warstw i analizę parametrów testowych elementów elektronicznych wykorzystujących w swojej konstrukcji zarówno izolatory bazujące na cienkich warstwach dielektrycznych jak i półprzewodniki. Własności tych warstw były badane pod kątem potencjalnych zastosowań. Wykorzystana w omawianej rozprawie technika ALD pozwala na wytwarzanie warstw dielektrycznych i półprzewodnikowych w niskich temperaturach wzrostu, co umożliwia użycie elastycznych i przezroczystych materiałów jako podłoża. Warstwy osadzone tą metodą mają dobre właściwości dielektryczne, najlepszą jakość powierzchni, gęste upakowanie i małą koncentrację defektów. Metoda zapewnia bardzo dobrą kontrolę grubości i niską temperaturę przy osadzaniu warstw oraz bardzo dobrą powtarzalność procesu. Jako jedyną wadę można uznać wolne tempo wzrostu warstwy, jednak obecnie kiedy stosowane są warstwy o grubościach od kilkudziesięciu do kilkuset nm nie jest to istotna wada. Optymalizacja parametrów procesu związana jest z ustaleniem składu warstwy izolatora, określeniem optymalnej temperatury podłoża i temperatur prekursorów, czasów ich podawania i czasu płukania komory oraz liczby cykli.

Ważność podjętej tematyki badawczej podkreśla to, że wykorzystanie tlenków o wysokiej stałej dielektrycznej w produkcji urządzeń elektronicznych uznaje się ostatnio za jedną z najważniejszych zmian w technologii tranzystorowej i jest jedną z kilku strategii wprowadzanych w celu umożliwienia dalszej miniaturyzacji elementów elektronicznych.

Praca liczy 220 stron. Składa się ze wstępu, pięciu głównych rozdziałów z wyróżnionymi podrozdziałami, podsumowania, wykazu dorobku naukowego, bibliografii oraz aneksu zawierającego treść pięciu opublikowanych artykułów naukowych, na podstawie których została napisana rozprawa doktorska. We wstępie pracy mgr Gierałtowska wskazuje na istotne zmiany jakie wprowadziło wykorzystanie tlenków o wysokiej stałej dielektrycznej w produkcji urządzeń elektronicznych. Przedstawia, że przedmiotem niniejszej rozprawy jest optymalizacja parametrów technologicznych w procesach otrzymywania cienkich warstw dielektrycznych, a także kompleksowa charakteryzacja ich właściwości oraz analiza parametrów testowych elementów elektronicznych bazujących na cienkich warstwach dielektrycznych i półprzewodnikowych.

W rozdziale pierwszym pracy przedstawiony został aktualny stan wiedzy w nowoczesnej dziedzinie technologii określanej mianem „elektroniki przezroczystej”, bazującej się na cienkowarstwowych strukturach półprzewodnikowych i izolujących otrzymywanych na przezroczystych, wrażliwych termicznie podłożach wymagających niskotemperaturowych procesów wytwarzania elementów elektronicznych. Przedstawiona została historia intensywnych badań prowadzących do powstania i rozwoju pierwszych przezroczystych cienkowarstwowych struktur tranzystorów polowych (TFT) bazujących na tlenkach półprzewodnikowych, głównie ZnO. Przedstawiono rozwój struktur elektronicznych z izolatorem pozwalających na otrzymanie różnych elementów elektronicznych takich jak kondensatory typu MOS (metal – tlenek – półprzewodnik) oraz cienkowarstwowe struktury kondensatorowe (TFC) i tranzystorowe (TFT). Przedstawiono również wzory i zależności pozwalające na określenie podstawowych parametrów elektrycznych charakteryzujących wytworzone elementy elektroniczne.

Drugi rozdział pracy dotyczy materiałów o wysokiej stałej dielektrycznej, omawia ich właściwości i zastosowanie w mikroelektronice i „przezroczystej elektronice”. Podane są w sposób jasny i przejrzysty podstawowe parametry charakteryzujące te materiały oraz niezbędne wzory i definicje wykorzystywane w kolejnych rozdziałach pracy. Ponadto przedstawione zostały główne kryteria jakie powinny spełniać materiały dielektryczne stosowane jako izolatory i podjęta została próba wyjaśnienia jakie własności powinna mieć i jakie warunki powinna spełniać optymalna warstwa izolująca.

Kolejny rozdział, ważny pod względem technologicznym, poświęcony jest metodzie osadzania warstw atomowych. Po krótkim wprowadzeniu doktorantka charakteryzuje metodę ALD. Przedstawia urządzenia na których prowadzone są procesy osadzania warstw. Wyjaśnia, że proces osadzania warstw odbywa się w cyklach, polegających na

naprzemiennym podawaniu prekursorów gazowych do komory reakcyjnej i płukaniu czyli przedmuchiwaniu komory gazem obojętnym. Warstwa powstaje w komorze reakcyjnej na podłożu w wyniku reakcji chemicznej, a jej grubość zależy jedynie od liczby cykli. Przedstawione są również parametry technologiczne procesu osadzania warstw i zalety tej metody. Następnie przedstawiono kolejno otrzymywanie cienkich warstw dielektrycznych: dwutlenku hafnu (HfO_2), tlenku glinu (Al_2O_3), dwutlenku cyrkonu (ZrO_2) oraz dwutlenku tytanu (TiO_2) a także ich warstw kompozytowych oraz warstw półprzewodnikowych tlenku cynku (ZnO). Doktorantka przedstawiła metodykę jaką stosowała przy optymalizacji parametrów procesu technologicznego. Podaje jakie stosowano prekursory. Określiła czas płukania komory oraz czasy podawania prekursorów metali i prekursora tlenowego. Następnie zbadany został wpływ temperatury podłoża na szybkość zachodzących reakcji chemicznych, dobrano optymalne temperatury podłoża i określono typowe tempa wzrostu warstw badanych tlenków na jeden cykl.

Czwarty rozdział pracy poświęcony jest charakteryzacji warstw dielektrycznych. We wprowadzeniu mgr Gieraltowska wyjaśnia, że optymalny izolator powinien charakteryzować się szeregiem właściwości takich jak: atomowo gładka powierzchnia, struktura amorficzna, szeroka przerwa energetyczna zapewniająca dużą barierę dla nośników ładunku elektrycznego i mały prąd upływu oraz relatywnie dużą wartość przenikalności elektrycznej. Ponadto powinien zapewniać dobrze określoną, gładką międzywierzchnię z półprzewodnikiem. Ponieważ wartość stałej dielektrycznej dla izolatorów zmienia się przeciwnie do szerokości przerwy energetycznej optymalnym rozwiązaniem jest tworzenie warstw kompozytowych przez wykorzystywanie dwóch lub większej liczby materiałów dielektrycznych. Jak pokazano w poprzednim rozdziale tlenek glinu w przeciwieństwie do tlenków hafnu i cyrkonu, nie ma tendencji do tworzenia międzyfazowych warstw w kontakcie z półprzewodnikowym podłożem. Dlatego badane i charakteryzowane w pracy warstwy kompozytowe składały się z dwutlenku hafnu lub dwutlenku hafnu i cyrkonu stanowiących 80 – 90% całej warstwy, zaś na zewnątrz w pobliżu międzywierzchni z warstw tlenku glinu.

W dalszej części rozdziału przeprowadzono charakteryzację właściwości strukturalnych, morfologicznych, optycznych i elektrycznych otrzymanych warstw dielektrycznych i półprzewodnikowych. W celu charakteryzacji otrzymanych warstw wykorzystano imponujący szereg technik pomiarowych. Morfologię powierzchni zbadano przy użyciu mikroskopu sił atomowych. Charakteryzację strukturalną przeprowadzono za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej. Właściwości strukturalne badano również transmisyjnym mikroskopem elektronowym. Grubość warstw zmierzono spektroskopowym reflektometrem a

optyczną transmisję cienkich warstw za pomocą spektrometru solar CM₂₂₀₃. Zdjęcia przekrojów poprzecznych i powierzchni otrzymanych warstw i struktur wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego a analizy ich składu chemicznego w funkcji głębokości przy pomocy spektroskopii masowej jonów wtórnych. Parametry elektryczne warstw dielektrycznych badano z wykorzystaniem struktur typu metal-tlenek-półprzewodnik (MOS) w konfiguracji kondensatora płaskiego. Przeprowadzono również charakteryzację pojemnościowo-napięciową oraz prądowo-napięciową i pomiary elektryczne tranzystorów. Do wyznaczenia koncentracji i ruchliwości nośników stosowano pomiary efektu Halla. Wartości współczynników załamania dla wybranych długości fali oraz wartości przerw energetycznych dla badanych warstw dielektrycznych określono na podstawie pomiarów przeprowadzonych za pomocą elipsometru spektroskopowego.

Celem wyboru najkorzystniejszej warstwy dielektrycznej w strukturach elektronicznych zbadano wpływ parametrów technologicznych procesu ALD na właściwości strukturalne warstw. Badania dotyczyły morfologii powierzchni w zależności od temperatury wzrostu i grubości osadzanej warstwy. Dla warstw ZrO₂ i HfO₂ chropowatość powierzchni osadzanych warstw silnie wzrastała ze wzrostem grubości warstwy. Dla osadzanych warstw Al₂O₃ i TiO₂ nie zaobserwowano takiej zależności. Mała chropowatość powierzchni izolatorów zarówno tlenków (HfO₂, Al₂O₃, TiO₂) jak i warstw kompozytowych Al₂O₃, HfO₂, Al₂O₃ (AHA) i Al₂O₃, ZrO₂, HfO₂, Al₂O₃ (AZHA) została osiągnięta przy niskich temperaturach wzrostu (poniżej 100°C). Badania struktury krystalicznej w zależności od temperatury wzrostu i grubości prowadzono za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej. Stwierdzono, że warstwy ZrO₂ i HfO₂ o grubości powyżej 200 nm miały strukturę krystaliczną a warstwy Al₂O₃ i TiO₂ korzystną strukturę amorficzną w całym zakresie grubości. Warstwy kompozytowe AHA i AZHA nie wykazywały struktury krystalicznej.

Na podstawie przeprowadzonych badań strukturalnych i elektrycznych mgr Gieraltowska wyciąga szereg ważnych wniosków. Prowadzenie procesów ALD w niskich temperaturach zmniejsza tendencję do krystalizacji. Warstwy kompozytowe o grubości poniżej 200 nm osadzone w temperaturze poniżej 100°C są gładkie, pozbawione defektów i międzywarstw przejściowych, mają strukturę amorficzną a ponadto charakteryzują się korzystnymi parametrami elektrycznymi. Optymalny izolator składa się z kompozytowej warstwy AHA wykazującej bardzo małą chropowatość powierzchni, równą chropowatości podłoża, a także przy relatywnie dużej wartości względnej przenikalności elektrycznej mają najniższy prąd upływu i najwyższą wytrzymałość dielektryczną spośród badanych warstw.

W ostatnim merytorycznym rozdziale 5. pracy wykorzystując wybrane cienkowarstwowe struktury izolacyjne, tlenek cynku a także grafen wykonano cienkowarstwowe testowe struktury elektroniczne i przeprowadzono nastawioną na praktyczne zastosowania analizę ich właściwości. Otrzymano i zbadano cienkowarstwowe struktury tranzystora polowego otrzymane na podłożu ze szkła kwarcowego. Izolator został wykonany z kompozytowej warstwy AHA a bramkę i kanał tworzyła warstwa ZnO. Temperatura wzrostu warstwy ZnO tworzącej bramkę wynosiła 100°C a każdy kolejny składnik osadzany był w niższej temperaturze. Kontakty omowe zostały napyłone w postaci metalicznych warstw Ti/Au. Testowe elementy elektroniczne z kompozytową warstwą izolującą o grubości 100 nm i bramką ZnO otrzymaną przy użyciu roztworu wody amoniakalnej, jako prekursora tlenowego, wykazywały dobre parametry elektryczne (wytrzymałość dielektryczną około 10 MV/cm i prąd upływu poniżej 10⁻⁸A/cm²). Charakterystyki wyjściowe wykazują wyraźny obszar nasycenia a prąd przewodzenia poniżej 10⁻⁷ A. Badana przezroczysta struktura tranzystora polowego pracowała w trybie tzw. normalnie włączonym (kanałem płynął prąd elektryczny przy zerowym napięciu bramka-źródło). W zakresie dostępnych napięć nie udało się wyłączyć tranzystora. Badany tranzystor wykazuje gwałtowny wzrost przewodności kanału w obecności odpowiednich substancji chemicznych (aceton, etanol, izopropanol), co umożliwiłoby wykorzystanie go jako sensora. Korzystne dla potencjalnego zastosowania jest to, że czujnik wykorzystujący opracowaną strukturę tranzystorową pracuje w temperaturze pokojowej i nie wymaga wygrzewania, aby powrócić do stanu normalnego. Otrzymany i badany w pracy cienkowarstwowy tranzystor jest jak dotąd pierwszym raportowanym na świecie, gdzie zasadnicze elementy (kanał, izolator i bramka) zostały wytworzone na przezroczystym nieprzewodzącym podłożu metodą ALD w temperaturze nieprzekraczającej 100°C.

Opracowane i charakteryzowane w pracy warstwy tlenków dielektrycznych mogą być wykorzystywane także do konstruowania elementów elektronicznych bazujących na innych materiałach. W dalszej części tego rozdziału przedstawiono krótko wstępne wyniki badań tranzystora polowego na bazie grafenu otrzymanego we współpracy z Instytutem Technologii Materiałów Elektronicznych. Jako izolator zastosowano warstwę HfO₂ wykonaną techniką ALD w temperaturze 85°C. Przedstawiono również podstawowe parametry elektryczne i przykładowe charakterystyki przejściowe dla struktury tranzystora polowego wykonanej na bazie grafenu typu p. Prezentowane w pracy struktury wymagają dalszej optymalizacji, jednak nawet wstępne wyniki badań elementów elektronicznych wykorzystujących w swojej

konstrukcji grafenu i tlenki o wysokiej stałej dielektrycznej są obiecujące dla przyszłych zastosowań w dziedzinie elektroniki.

Ostatni rozdział jest podsumowaniem pracy i przedstawieniem dorobku naukowego mgr Gierałtowskiej, a praca kończy się szerokim spisem literatury, liczącym 200 pozycji. Następnie dołączony jest aneks zawierający treść pięciu opublikowanych artykułów naukowych na podstawie których została napisana praca doktorska.

Całość rozprawy sprawia bardzo dobre wrażenie, i pozwala ją ocenić bardzo wysoko. Dobrze i syntetycznie napisane wstępy teoretyczne w każdym z rozdziałów przedstawiają aktualny stan wiedzy w danej dziedzinie, pozwalają na porównanie z wynikami uzyskanymi w pracy oraz ułatwiają jej ocenę i zrozumienie. Uzyskane wyniki uważam za oryginalne i bardzo ciekawe. Praca jest przygotowana zgodnie z logiczną metodyką, polegającą na precyzyjnym określeniu celu pracy, następnie na wytworzeniu próbek do badań, a w końcu na starannym ich zbadaniu pod jasno sprecyzowanym kierunkiem. Daje to w efekcie znakomite wyniki naukowe, a także doskonale świadczy o umiejętnościach doktorantki.

Doktorantka jest współautorką 33 prac (w tym 24 z listy filadelfijskiej) oryginalnych i konferencyjnych, opublikowanych w dobrych czasopismach o międzynarodowym zasięgu. Mgr Gierałtowska jest także współautorką 6 zgłoszeń patentowych, co świadczy o ważności tematyki i możliwościach aplikacyjnych technologii prezentowanej w rozprawie doktorskiej. Autorka rozprawy bardzo dobrze opanowała technikę wzrostu warstw dielektrycznych metodą ALD, a we współpracy z szeregiem osób z innych zespołów Instytutu Fizyki PAN oraz z Instytutu Mikroelektroniki i Optoelektroniki Politechniki Warszawskiej a także z Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych wykonała imponujący szereg badań charakteryzujących właściwości strukturalne, morfologiczne, optyczne i elektryczne wytworzonych przez siebie warstw dielektrycznych oraz półprzewodnikowych. To dobrze świadczy o jej umiejętnościach współpracy z innymi grupami badawczymi.

W moim przekonaniu rozprawa doktorska mgr. Sylwii Aldony Gierałtowskiej całkowicie spełnia wymagania Ustawy o Tytule Naukowym i Stopniach Naukowych niezbędne dla uzyskania stopnia naukowego doktora i wnioskuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Fizyki PAN o wyróżnienie pracy ze względu na uzasadnioną w recenzji powyżej jej wysoką wartość naukową i aplikacyjną.

