

Prof. dr hab. inż. Regina Paszkiewicz
Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki
Politechnika Wrocławska
50-370 Wrocław
ul. Janiszewskiego 11/17

Wrocław, 10.09.2012

**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ DLA RADY NAUKOWEJ
INSTYTUTU FIZYKI POLSKIEJ AKADEMII NAUK W WARSZAWIE**

Tytuł rozprawy: „Właściwości elektryczne cienkich warstw tlenku cynku otrzymywanych w procesie osadzania warstw atomowych (ALD)”

Autor rozprawy: mgr Tomasz Aleksander Krajewski

Rozwój, postępująca miniaturyzacja i integracja funkcjonalnych elementów elektronicznych i optoelektronicznych stawiają liczne wyzwania przed badaczami polegające na potrzebie opracowywania nowych materiałów, rozwijaniu metod ich wytwarzania i charakteryzacji w celu poznania i opisanie zjawisk warunkujących ich zastosowanie w przyrządach. Jednym z takich materiałów, którego rola w technologii współczesnych przyrządów półprzewodnikowych wzrasta w sposób znaczący, jest tlenek cynku. Ze względu na swoje właściwości takie jak: szeroka, prosta przerwa energetyczna, bio-kompatybilność oraz możliwość wytwarzania struktur jedno- dwu- i trójwymiarowych o zadanych właściwościach elektrycznych, strukturalnych i optycznych, materiał ten jest stosowany w elementach tzw. przezroczystej elektroniki, elementach pamięci, czujnikach gazów i bio-sensorach. Pośród wielu technik nanoszenia cienkich warstw i struktur ZnO na szczególną uwagę zasługuje technika ALD (ang. Atomic Layer Deposition) ponieważ umożliwia ona sterowanie procesem osadzania cienkich warstw materiału oraz modyfikację ich właściwości przez zmianę reagentów i/lub parametrów procesu osadzania. Jednym z czynników limitujących pełne wykorzystanie potencjalnych możliwości cienkich warstw ZnO w technologii przyrządów jest opanowanie metod kontrolowanego domieszkowania tego materiału, na typ n i typ p, oraz zbadanie związku między właściwościami materiału i parametrami procesu osadzania.

Mgr Tomasz Aleksander Krajewski – Autor rozprawy, postawił sobie za cel zbadanie właściwości elektrycznych cienkich warstw ZnO otrzymywanych techniką ALD (ang. Atomic Layer Deposition) oraz określenie zależności między parametrami procesu osadzania warstw i ich właściwościami elektrycznymi, strukturalnymi i optycznymi oraz analiza potencjalnych możliwości praktycznego wykorzystania struktur złączowych typu Schottky'ego, wykonywanych z użyciem kontaktów Ag do cienkich warstw ALD ZnO o zadanych parametrach w elementach pamięci i sensorach.

Rozprawa ma charakter doświadczalny z rozbudowanymi wątkami teoretycznymi. Jej cele zostały sformułowane przez Autora w sposób jasny i poprawny. Ma ona duży element nowości, a jej tematyka jest bardzo aktualna i ważna dla badań stosowanych w obszarze inżynierii materiałowej.

Na podstawie wyczerpującego przeglądu literaturowego, przeprowadzonych wstępnych prac eksperymentalnych oraz wielostronnej analizy danych pomiarowych mgr Tomasz Krajewski postawił sobie za cel wyjaśnienie przyczyn dominującego przewodnictwa typu elektronowego w nieintencjonalnie domieszkowanych warstwach ZnO oraz określenie wpływu parametrów procesu technologicznego, głównie temperatury i rodzaju stosowanych prekursorów na właściwości elektryczne warstw ZnO osadzanych techniką ALD.

W swojej rozprawie Autor powołuje się na 209 prac źródłowych, w tym 13, w których jest głównym autorem lub współautorem. Są to prace wieloautorskie, co jest zrozumiałe w przypadku zaawansowanych prac technologicznych i pomiarowych. Wnioski wynikające z analizy źródeł literaturowych Autor sformułował w sposób jasny i przekonujący. Dobór źródeł, sposób ich wykorzystania i prezentowania oraz umiejętność krytycznej analizy prezentowanych w nich rezultatów, świadczy o dobrym przygotowaniu merytorycznym Autora w zakresie fizyki półprzewodników i technik charakteryzacji. Jest to tym istotniejsze, że dostępne dane literaturowe, dotyczące cienkich warstw tlenku cynku, chociaż bardzo obszerne, są często wrywkowe i rozbieżne. Wynika to głównie z faktu istotnego wpływu na właściwości warstw ZnO czynników aparaturowo-technologicznych. Zaangażowanie Autora rozprawy w badania dotyczące przewodnictwa warstw ZnO zaowocowało ponad 30 publikacjami (wg. bazy Scopus), aktywnym uczestnictwem w licznych konferencjach naukowych oraz uzyskanymi nagrodami i wyróżnieniami. O randze publikacji, których współautorem jest mgr Tomasz Krajewski, świadczą ich licznie cytowaniach (72). Indeks Hirscha mgr Tomasza Krajewskiego wynosi 5.

Na podkreślenie zasługuje przejrzysty i logiczny układ rozprawy, która liczy 164 strony i składa się ze wstępu, pięciu rozdziałów, podsumowania, spisu dorobku Autora oraz obszernej bibliografii. W pierwszej części rozprawy, na podstawie danych literaturowych, mgr Tomasz Krajewski przedstawił właściwości strukturalne i transportowe ZnO, omówił defekty rodzime, intencjonalne i nieintencjonalne domieszki występujące w tym materiale, przeanalizował procesy transportu elektrycznego w ZnO, opisał mechanizmy rozpraszania nośników w cienkich warstwach i materiale objętościowym oraz przedstawił problemy i sposoby wykonywania powtarzalnych kontaktów do ZnO.

Druga część rozprawy zawiera omówienie metod otrzymywania ZnO. Autor przedstawił wybrane metody otrzymywania objętościowych kryształów i cienkich warstw ZnO oraz przedyskutował wady i zalety każdej z nich. Główna część rozdziału poświęcona jest opisowi metody ALD. Mgr Tomasz Krajewski, szczegółowo omówił samą metodę, jej zalety oraz wybrane zastosowania przemysłowe. Końcowa część rozdziału zawiera opis metodyki osadzania warstw ALD ZnO, które Autor badał w ramach realizacji

Rozprawy. Warstwy osadzano z zastosowaniem dwóch różnych prekursorów cynku: dimetylocynku oraz dietylocynku, prekursorem tlenu była woda. Warstwy osadzano na podłożach krzemowych, szklanych, kwarcowych oraz szafirowych, przy ciśnieniu obniżonym do pojedynczych milibarów i zakresie temperatur od 60°C do 350°C.

W rozdziale trzecim zostały opisane metody pomiarowe zastosowane do charakteryzacji wytworzonych warstw. Na podkreślenie zasługuje ich różnorodność oraz właściwy dobór, pozwalający na wszechstronną charakteryzację wytworzonych próbek. Mgr Tomasz Krajewski badał morfologię, właściwości strukturalne i optyczne warstw ZnO stosując mikroskopię sił atomowych (AFM), skaningową mikroskopię elektronową (SEM), spektroskopię dyspersji energii (EDS), spektroskopię masowa jonów wtórnych (SIMS), dyfrakcję rentgenowską (XRD) oraz fotoluminescencję (PL). Do badania przewodnictwa w warstwach ALD ZnO wykorzystano efekt Halla. Pomiaru były prowadzone w temperaturze pokojowej z wykorzystaniem struktur Van der Pauwa i w zakresie temperatur od 4 K do 450 K w konfiguracji sześciostorzowej, w stałym polu magnetycznym. W obu przypadkach kontakty metaliczne do warstw ZnO wykonywano nanosząc wielowarstwową Ti/Au/In. W ostatniej części rozdziału przedstawiono analizę procesów fizycznych zachodzących w spolaryzowanych i niespolaryzowanych złączach prostujących typu: metal-półprzewodnik typu n oraz omówienie podstawowych parametrów takiego złącza.

Rozdział czwarty zawiera wyniki prac eksperymentalnych. Autor rozprawy zauważył, że w niedomieszkowanych intencjonalnie warstwach ALD ZnO, głównym czynnikiem wpływającym na koncentrację nośników i ich ruchliwość, w temperaturze pokojowej, jest temperatura procesu wzrostu i ilość cykli (grubość warstwy). Mgr Tomasz Krajewski analizował przyczyny zależności temperaturowej przewodnictwa elektronowego w wytwarzanych warstwach. Sformułował hipotezę badawczą, że wzrost koncentracji elektronów w warstwach ALD ZnO, obserwowany przy wzroście temperatury procesu osadzania, związany jest ze zmianą składu warstw i zwiększeniem prawdopodobieństwa powstawania defektów typu Zn_i , które w przerwie energetycznej tworzą płytkie poziomy donorowe. W celu jej weryfikacji zbadał wpływ procesu wygrzewania warstw ZnO w atmosferze powietrza, azotu i tlenu, w temperaturach od 160°C do 400°C, na ich właściwości elektryczne i optyczne. Pomiaru widm fotoluminescencji (w zakresie temperatur od 15 K do 300 K) i przewodnictwa (zakresie w temperatur od 4K do 300 K) pozwoliły mu na wyznaczenie energii aktywacji dominującego płytkiego donora. Ponadto, analiza wyników pomiarów efektu Halla, wykonanych w zakresie temperatur od 4K do 450 K w konfiguracji sześciostorzowej, umożliwiła mgr Tomaszowi Krajewskiemu identyfikację mechanizmów rozpraszania elektronów w warstwach ALD ZnO oraz określenie wpływu tych mechanizmów na ruchliwość nośników. W analizie uwzględniono pięć czynników rozpraszania takie jak: granice ziaren, zjonizowane defekty, efekt piezo-elektryczny, fonony akustyczne i fonony optyczne.

W rozdziale piątym Autor omówił możliwości wykorzystania złącz Schottky'ego, Ag/ZnO w kon-

struktury zaawansowanych przyrządów elektronicznych, sensorów i elementów pamięci. Zaproponował szereg rozwiązań pozwalających na poprawę parametrów złącz, które są istotne dla poszczególnych zastosowań takich jak modyfikacja topografii złącza, wygrzewanie warstw ZnO, pasywacja powierzchni ZnO warstwą HfO₂. Jego sugestie wykorzystano w wytworzonych, testowych, strukturach czujników gazów i cieczy organicznych.

W podsumowaniu Autor przedstawił najważniejsze rezultaty pracy oraz podkreślił, że zrealizował wszystkie cele pracy oraz potwierdził sformułowane hipotezy badawcze.

Przygotowana przez mgr Tomasza Krajewskiego rozprawa jest oryginalna, a prezentowane wyniki badań stanowią samodzielny i oryginalny dorobek Autora. Do najważniejszych jego osiągnięć można zaliczyć:

- wykazanie, że w warunkach prowadzonych eksperymentów, wzrost koncentracji elektronów w warstwach ZnO ALD, towarzyszący wzrostowi temperatury procesu osadzania, spowodowany jest wzrostem zawartości atomów cynku w warstwie i zwiększeniu prawdopodobieństwa powstawania defektów typu: atom cynku w pozycji międzywęzłowej,
- wyznaczenie dwoma niezależnymi sposobami (z analizy widm PL i pomiarów efektu Halla, w zakresie temperatur od 4K do 300K) energii aktywacji dominującego centrum donorowego. Uzyskana wartość wynosiła $E_D \approx 32 \pm 5$ meV, co jest zgodne z danymi literaturowymi,
- stwierdzenie, że za wzrost koncentracji nośników w warstwach ALD ZnO nie jest odpowiedzialny wodór i węgiel obserwowany w widmach SIMS i EDS, co było sugerowane w literaturze przedmiotu,
- przeanalizowanie mechanizmów rozpraszania nośników w warstwach ALD ZnO, w szerokim zakresie temperatur (od 4 K do 450 K) i stwierdzenie, że na ruchliwość elektronów wpływają głównie granice ziaren (w wyższych temperaturach) i zjonizowane defekty (w niższych temperaturach) oraz zaobserwowanie wzrastającej roli rozpraszania na fononach przy wzroście temperatury, co znajduje potwierdzenie literaturowe,
- określenie korelacji między właściwościami warstw i parametrami procesu osadzania,
- podjęcie ambitnej próby wskazania potencjalnych obszarów aplikacyjnych złącz Ag/ZnO oraz określenie ich parametrów istotnych w zastosowaniach przyrządowych,
- zaproponowanie nowej architektury złącz (kontakt Ag od spodu warstwy ZnO), która pozwala na ograniczenie problemów z niestabilnością kontaktu metalicznego.

Lektura Rozprawy pokazuje, że Autor przyjął właściwe i uzasadnione założenia badawcze, a do ich udowodnienia wybrał szeroki i adekwatny zestaw metod badawczych. Przeprowadzone prace pozwoliły na osiągnięcie zamierzonych celów badań. Na podkreślenie zasługuje tak szerokie spektrum technik charakteryzacji, które Autor uznał za niezbędne do prawidłowego określenia właściwości elektrycznych, optycznych i strukturalnych warstw ZnO ALD. Zdaniem recenzenta świadczy to o dużej rzetelności badawczej

mgr Tomasza Krajewskiego i zasługuje na wyróżnienie.

Uzyskane przez mgr Tomasza Krajewskiego wyniki mają duże znaczenie dla dalszego rozwoju stanu wiedzy na temat właściwości elektrycznych warstw ALD ZnO i umożliwiają praktyczne wykorzystanie cienkich warstw ZnO w nowoczesnych, zaawansowanych, elementach elektronicznych, elementach pamięci i sensorach.

Autor wykazał się umiejętnością poprawnego i przekonującego przedstawienia wyników swoich badań. Recenzent pragnie zaznaczyć, że trzy pierwsze rozdziały rozprawy mają dużą wartość dydaktyczną i mogłyby być wykorzystane w procesie kształcenia studentów, szczególnie na studiach politechnicznych. Są one napisane przejrzysto i świadczą o ugruntowanej wiedzy mgr Tomasza Krajewskiego. Cała Rozprawa napisana jest w sposób staranny, jasny i logiczny, poprawny pod względem językowym i stylistycznym. Również od strony graficznej i edytorskiej przygotowana jest ona w sposób zasługujący na wyróżnienie. Jej układ jest przejrzysty i nie budzi zastrzeżeń. Jednak zdaniem recenzenta, w rozdziale 4 Rozprawy, ze względu na dużą ilość analizowanych próbek może byłoby wskazane ich wcześniejsze jednoznaczne ponumerowanie i zestawienie, np. w tabeli, podstawowych parametrów procesu osadzania. Ułatwiłoby to czytelnikowi Rozprawy analizę uzyskanych danych.

Pewien niedosyt recenzenta budzi również brak uzasadnienia, dlaczego do wytwarzania kontaktów omowych, stosowanych przy pomiarach efektu Halla, zastosowano nietypowy układ wielowarstw Ti/Au/In oraz nie podano czy kontakty te były formowane termicznie. Nie podano liniowości i rezystywności kontaktów.

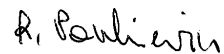
Nie stwierdzam, poza sformułowanymi wyżej uwagami, występowania innych, istotnych uchybień i słabych stron prezentowanej rozprawy.

Sformułowane uwagi nie mają wpływu na ogólnie pozytywną ocenę rozprawy i pozwala stwierdzić, że na podstawie przeprowadzonych eksperymentów cele pracy zostały osiągnięte a postawione hipotezy badawcze potwierdzone.

Prezentowana praca ma też duże znaczenie poznawcze i praktyczne. Może ona stanowić istotny wkład Autora w rozwój badań nad zastosowaniem warstw ALD ZnO do wytwarzania zaawansowanych przyrządów elektronicznych, elementów pamięci i sensorów. Ponadto, poczynione przez Autora rozprawy obserwacje, są istotne dla lepszego zrozumienia związku między parametrami procesu osadzania i właściwościami wytwarzanych warstw. Uzyskiwanie warstw o zadanych parametrach warunkuje ich zastosowanie w przyrządach i umożliwia projektowanie nowych elementów, o lepszych właściwościach i/lub nowym przeznaczeniu.

Ze względu na duże walory poznawcze i potencjalne możliwości aplikacyjne technologii ZnO ALD przedstawioną rozprawę uważam za bardzo dobrą, zasługującą na wyróżnienie.

Recenzent stwierdza, że rozprawa mgr Tomasza Krajewskiego stanowi oryginalny i samodzielny dorobek Autora oraz spełnia z wyraźnym nadmiarem wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy. Dlatego biorąc pod uwagę dorobek naukowy mgr Tomasza Krajewskiego i pozytywną ocenę Jego pracy doktorskiej uważam, że w myśl ustawy z 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki mgr Tomasz Krajewski spełnia wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora nauk technicznych i wnioskuję o dopuszczenie do publicznej obrony przedstawionej Rozprawy.



Prof. dr hab. inż. Regina Paszkiewicz