

Prof. dr hab. Andrzej Mycielski
Instytut Fizyki PAN
w Warszawie

Do Rady Naukowej
Instytutu Fizyki PAN
w Warszawie

Recenzja

Przedstawioną mi do zrecenzowania rozprawę doktorską mgr. Grzegorza Łuki pod tytułem : „Warstwy ZnO i ZnO:Al otrzymane metodą osadzania warstw atomowych do zastosowań w organicznej elektronice” oceniam bardzo dobrze.

Praca doktorska mgr. Grzegorza Łuki składa się z siedmiu rozdziałów, podsumowania i opisu dorobku naukowego. Pierwsze cztery rozdziały opisują : elektronikę na półprzewodnikach organicznych, otrzymywanie i własności warstw tlenku cynku (ZnO), osadzanie warstw ZnO przy użyciu metody Atomic Layer Deposition (ALD) oraz metody charakteryzacji tych warstw przy pomocy różnego typu badań. Następny rozdział (piąty) mówi o otrzymywanych i badanych przez mgr. Łukę niedomieszkowanych warstwach ZnO otrzymanych metodą ALD. Zamiarem tej części pracy było otrzymanie warstw ZnO niedomieszkowanych o wysokiej transmisji i mających parametry elektryczne zmienne w szerokim zakresie. Warstwy, o których tu jest mowa miały grubość około 200 nm. Dobrano optymalny zakres temperatur wzrostu 100 – 150 °C. Otrzymywane warstwy badano różnymi metodami takimi jak : skaningowa mikroskopia (SEM), dyfrakcja rentgenowska (XRD), pomiary własności transportowych nośników prądu (elektronów), transmisja optyczna i fotoluminescencja, spektroskopia masowa jonów wtórnych (SIMS) oraz Electron Dispersive Spectroscopy (EDS). Wynikiem badań niedomieszkowanych warstw ZnO jest stwierdzenie, że za wysoką koncentrację donorów i idącą za tym wysoką koncentrację elektronów odpowiedzialny jest głównie międzywęzłowy cynk Zn_i. Wszechobecny wodór, azot i węgiel nie wnoszą tu nic zasadniczego. Podkreślić tu jeszcze należy, że dzięki różnym temperaturom prowadzenia procesu ALD koncentracje elektronów w otrzymywanych warstwach zmieniały się o więcej niż dwa rzędy wielkości.

Następne prace, przedstawione w rozdziale szóstym, to otrzymanie warstw ZnO o jak najmniejszej oporności właściwej z jednoczesnym zachowaniem wysokiej optycznej transmisji. Pierwiastkiem, który tu użyto jest Al - glin zwany tu z łańciskiej nazwy aluminium. Nie robię z tego zarzutu bo sam tej nazwy używam. Najciekawsze rezultaty otrzymano dodając aluminium do ZnO do około 3% atomowych. Otrzymano około 5-cio krotną poprawę przewodnictwa (oporność spadła do wartości $\sim 8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) przy około 10-cio krotnym wzroście koncentracji elektronów. Porównując te parametry z danymi literaturowymi można powiedzieć, że są to bardzo dobre rezultaty. Badano wpływ zawartości aluminium na jednorodność jego rozkładu w otrzymywanych warstwach. Dla niskich składów otrzymano fluktuacje składu, które można wyrównać przez wygrzewanie w atmosferze azotu.

Idąc w kierunku organicznej elektroniki wykonano metodą ALD przewodzące i przezroczyste warstwy ZnO i ZnO:Al na elastycznym organicznym podłożu polietylenowo – tereftalenowym PET i dla porównania na szkle. Ze względu na degradację własności PET powyżej 120 ° C procesy zoptymalizowano dla 110 ° C. Otrzymywane warstwy zbadano różnymi metodami. Dla oporności warstw otrzymano wynik $\rho \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ przy jednocześnie wysokiej transmisji optycznej $\approx 90\%$. Są to bardzo dobre wyniki.

Na koniec, w rozdziale siódmym, przedstawiono prace nad otrzymaniem na strukturach organicznych struktury fotowoltaicznej i diody emitującej światło OLED. Strukturę fotowoltaiczną wykonano z użyciem organicznego półprzewodnika typu – p jakim jest ftalocyjanina niklowa (NiPc). Nałożona na nią warstwa ZnO dała złącze p –n, a jednocześnie chroniąc od wpływu powietrza istotnie poprawiła stabilność czasową takiej struktury. Niedomieszkowane warstwy ZnO zastosowano jako przezroczystą elektrodę w świecącej diodzie OLED z użyciem mało molekularnego materiału organicznego Alq3. Wykonano dość złożone struktury, które świecą z wysoką luminancją oraz wydajnością świetlną. Zasugerowano, że zastąpienie warstwy ITO warstwą ZnO zwiększa wydajność elektroluminescencji. Ostatecznie w końcu pracy podsumowano uzyskane rezultaty.

Przechodząc do oceny pracy doktorskiej mgr Łuki stwierdzam, że jest ona bardzo dobra. W bardzo właściwy sposób przebadano najpierw wytwarzanie warstw ZnO i domieszkowanych warstw ZnO:Al. Przystosowano wytwarzanie tych warstw do dopuszczalnego dla organicznej elektroniki zakresu temperatur. Wykonano pełną charakteryzację własności fizycznych otrzymywanych warstw.

Po wykonaniu powyższych prac wykonano bardziej złożone struktury jako aplikacja opracowanych metod. Te oczywiście muszą być dalej opracowane ale jest to normalny etap badawczy. Jako słowo krytyki chcę powiedzieć, że normalnie w związkach półprzewodnikowych dla których jak tutaj do związku podwójnego dodajemy kilka procent trzeciego pierwiastka zapis powinien wyglądać $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ a nie ZnO:Al co stosuje się tylko przy domieszkowaniach powiedzmy do granicy $\sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$. Są to jednak uwagi niezmiennające jednoznacznie pozytywnej oceny.

Mgr Grzegorz Łuka jest pierwszym autorem 7-miu międzynarodowych publikacji i 5-ciu następnym jako dalszy współautor. Jest również autorem 16-tu prezentacji konferencyjnych w tym 3-ch zaproszonych referatów, jest też współautorem 8-miu referatów zaproszonych.

Reasumując uważam, że praca doktorska spełnia wszystkie wymagane przepisami warunki i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony. Jednocześnie wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Fizyki PAN w Warszawie o jej wyróżnienie.

Andrzej Mycielski

