

Warszawa, 20 września, 2023

Prof. dr hab. Izabella Grzegory

Instytut Wysokich Ciśnień PAN

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Moniki Oźgi pod tytułem:

Warstwy tlenku miedzi (II) otrzymywane metodą hydrotermalną – technologia wzrostu, charakteryzacja oraz potencjalne zastosowania w elektronice

Recenzowana rozprawa doktorska pt. **Warstwy tlenku miedzi (II) otrzymywane metodą hydrotermalną – technologia wzrostu, charakteryzacja oraz potencjalne zastosowania w elektronice** dotyczy zagadnień z pogranicza fizyki materiałów, chemii i inżynierii materiałowej, ma więc interdyscyplinarny charakter. Zawiera wyniki badań syntezy warstw CuO metodą hydrotermalną, kompleksowej charakteryzacji otrzymanych warstw, modelowania procesów zachodzących podczas przepływu prądu oraz wstępne wyniki testów pod kątem wykorzystania własności memrystorowych wytwarzanych warstw CuO w elektronice.

Badania zaprezentowane w rozprawie zostały wykonane w Instytucie Fizyki PAN pod kierunkiem prof. Bartłomieja Witkowskiego (promotor) oraz prof. Roberta Mroczyńskiego (promotor pomocniczy).

Dorobek naukowy Autorki

Na dorobek naukowy Pani mgr Moniki Oźgi składa się 12 artykułów wieloautorskich w dobrych periodykach naukowych. Doktorantka jest pierwszym autorem jednej z tych publikacji, dotyczącej bezpośrednio tematyki rozprawy:

M. Ozga, J. Kaszewski, A. Seweryn, P. Sybilski, M. Godlewski, B.S. Witkowski ***Ultra-fast growth of copper oxide (II) thin films using hydrothermal method***, Materials Science in Semiconductor Processing, 120, 105279 (2020),. Praca była cytowana 8 razy (wg Web of Science).

Doktorantka wygłosiła 9 referatów na krajowych konferencjach i sympozjach naukowych, jeden wykład na konferencji międzynarodowej (E-MRS, Nicea, 2019), również na temat blisko związany z pracą doktorską, a także zaprezentowała 4 plakaty.



Instytut Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk

ul. Sokołowska 29/37; 01 142 Warszawa

☎ 22 632 50 10; 22 888 02 26; fax 22 632 42 18

e-mail: dyrekcja@unipress.waw.pl <http://www.unipress.waw.pl>



Pani Monika Ozga była kierownikiem dwóch projektów badawczych (Inkubator Innowacyjności 4.0 oraz Preludium z NCN) oraz wykonawcą w 3 dużych projektach realizowanych w IF PAN, co stanowi bardzo pozytywny, świadczący o samodzielności, element dorobku.

Aplikacyjny charakter badań wyraził się przyznaniem jednego patentu, dwoma zgłoszeniami patentowymi i jednym wzorem użytkowym. Przyznany patent dotyczy metody wytwarzania warstw CuO, co jest przedmiotem rozprawy doktorskiej. Na uwagę zasługują liczne nagrody i wyróżnienia dla Zespołu, w którym pracuje Doktorantka, przyznane na Targach i w konkursach związanych z innowacjami (23 pozycje). Nasuwa się pytanie, czy któreś z tych wyróżnień zaowocowało zaawansowaniem procesu komercjalizacji w postaci na przykład zainteresowania odpowiednich agend czy pojawienia się inwestorów.

Struktura pracy

Praca posiada strukturę właściwą dla wyczerpującego zaprezentowania tematu, metodyki badawczej oraz uzyskanych wyników. **Rozdział 1-4** wraz ze **Wstępem** (31 stron) mają charakter wprowadzający i zawierają opis metody syntezy hydrotermalnej stosowanej i rozwijanej w pracy doktorskiej oraz znaną charakterystykę badanego materiału (CuO), a także opis efektu memrystorowego i jego wykorzystania w nośnikach informacji. **Rozdział 4** prezentuje zastosowane w pracy, metody pomiarowe. **Rozdziały 5-10** (str. 32 do 107) stanowią oryginalny wkład Doktorantki i dotyczą podstawowej metody wzrostu warstw CuO (5), charakteryzacji (6), optymalizacji metody (7), pomiarów efektu memrystorowego (8), badania mechanizmów tego efektu (9) oraz analizy potencjału aplikacyjnego otrzymanych warstw CuO (10). Prace zamyka **Podsumowanie**, opis dorobku naukowego Autorki oraz obszerna bibliografia zawierająca 226 pozycji.

Ocena merytoryczna

Wstęp ma charakter ogólnego wprowadzenia do nanotechnologii w kontekście jej wykorzystania do budowy półprzewodnikowych nośników informacji (pamięci) o wysokim stopniu miniaturyzacji. We Wstępie, wskazany jest materiał, który będzie przedmiotem badań (CuO) z ogólnym zarysowaniem przyczyny tego wyboru, a mianowicie, że istniejące technologie nie pozwalają w pełni wykorzystać potencjału CuO, w szczególności do budowy struktur pamięciowych. W ten sposób zarysowane zostały cele badań w ramach pracy doktorskiej: cel technologiczny, cel badawczy i cel aplikacyjny.

Już we Wstępie jest zaanonsowane ich osiągnięcie, w deklarowanym zakresie. Brakuje tu, jak i w dalszych częściach rozprawy, bardziej szczegółowego odniesienia uzyskanych wyników do stanu technologii CuO na świecie.

Metoda hydrotermalna opisana jest w części wstępnej, bardzo ogólnie i można odnieść wrażenie, że odejście od zaawansowanych rozwiązań pozwalających na przykład, na masowy wzrost objętościowych

kryształów kwarcu, w kierunku maksymalnego uproszczenia procedur zarówno pod względem warunków fizycznych, jak i technicznej realizacji stanowi istotny postęp w rozwoju metody. Wydaje się jednak, że odejście od ekstremalnych warunków procesu hydrotermalnego jest możliwe i wskazane kiedy celem jest otrzymanie materiału w postaci nanokryształów i odkrycie przydatności tych ostatnich stanowi postęp i pozwala na uproszczenie metody syntezy hydrotermalnej. Mimo technicznej prostoty, zrozumienie procesów fizyko-chemicznych zachodzących w roztworze reakcyjnym pozwala na osiągnięcie znakomych efektów pod względem kontroli morfologii, stechiometrii i własności nanokryształów, co Autorka podkreśla w swoim opisie, posługując się bogatą literaturą przedmiotu.

Tlenek miedzi, główny obiekt badań, jest wyczerpująco i ciekawie scharakteryzowany pod względem właściwości, zastosowań oraz metod osadzania cienkich warstw. Autorka zwraca uwagę na niezwykle intensywny wzrost zainteresowania CuO w postaci nanokrystalicznej, co wyraża się lawinowym wzrostem ilości publikacji w ostatnich kilku latach. W ciekawy sposób są przedstawione potencjalne zalety CuO w kontekście zastosowań fotowoltaicznych i rozczarowujące wyniki eksperymentów w zakresie wydajności ogniwi, co wskazuje na wciąż otwarty problem optymalizacji technologii wytwarzania tego tlenku.

Wskazane są liczne potencjalne zastosowania CuO w postaci cienkich warstw. Liczne metody otrzymywania cienkich warstw CuO są odpowiednio omówione i odniesione do literatury. Badania w doktoracie koncentrują się na metodzie hydrotermalnej, która w odniesieniu do osadzania cienkich warstw nie jest, jak zaznacza Autorka, powszechnie stosowanym podejściem. Istniejące rozwiązania są omówione i zilustrowane obrazami SEM ukazującymi morfologię wytwarzanych warstw CuO w zestawieniu z warstwami wytwarzanymi w ramach doktoratu. Jako wyróżniki metody opracowanej przez Doktorantkę zostały wymienione: szybki przebieg procesu syntezy i otwarty system reakcyjny. **Brakuje komentarza do obrazów na Rysunku 4: która morfologia jest akceptowalna i dlaczego „nasza” jest lepsza od tej z Rys. 4Ca?** Nawet w postaci: Jak pokażemy później, warstwy o morfologii 4E wykazują przewagę pod względem...

W Rozdziale 3 opisane są **Memrystory**, jako podstawowy element pamięci nowej generacji tzw rezystywnej pamięci o dostępie swobodnym (RRAM).

Podsumowując, wstępne rozdziały 1-3 zachęcają do zapoznania się z wynikami rozprawy doktorskiej. Pokazują, że ten temat jest aktualny, perspektywiczny i, że istnieje pole do optymalizacji technologii wytwarzania warstw CuO w kierunku pokazania przewag tego materiału dla ważnych zastosowań.

Rozdział 4 „**Wykorzystane metody eksperymentalne i aparatura**”, zawiera zwięzły opis stosowanych metod i cel ich użycia. W pracy wykorzystano techniki SEM, EDX, SPM (mikroskopia z sondą skanującą w różnych wariantach, w której Autorka się specjalizuje), XRD, spektroskopia UV-Vis i pomiary



elektryczne. W Rozdziale podane są też niezbędne dane techniczne zastosowanej aparatury pomiarowej. Dobór narzędzi charakterystycznych jest właściwy. Wybrane techniki są nowoczesne i mają komplementarny charakter, co pozwala na wszechstronną charakterystykę otrzymywanych materiałów i budowanie modeli fizycznych.

Rozdział 5 „**Technologia wzrostu cienkich warstw CuO**”, jest jednym z najważniejszych rozdziałów tej rozprawy ponieważ stanowi oryginalny wkład Autorki. **Na stronie 32** jest napisane, że temperatura 90°C jest utrzymywana przez 30s, a dłuższe utrzymywanie nie wpływa „na otrzymywane warstwy CuO”. Następnie, podana jest informacja, że w zależności od wybranej mocy grzania czas procesu wynosi od 38 s do 6 minut. Ta część opisu wydaje się niejasna.

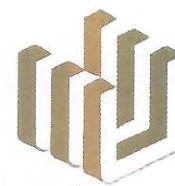
Przy opisie Rys. 9 dotyczącego zarodkowania nie wiadomo jest, czy oprócz różnicy w stosowanych metalach, gęstość i ułożenie nanowysp było takie samo?

Zaproponowany przez Autorkę proces wzrostu warstw CuO wydaje się niezwykle prosty technicznie. Jeżeli materiały otrzymane w jego wyniku są konkurencyjne pod względem własności i wystarczające dla zastosowań, to jest to ważne osiągnięcie technologiczne. Zdarza się, że super proste metody skutkują zaskakująco zaawansowanymi konsekwencjami jak na przykład oddzielenie pojedynczych warstw grafitu za pomocą taśmy biurowej.

W podrozdziale 5.3 wyjaśniany jest **mechanizm wzrostu** poprzez zaproponowanie szeregu reakcji chemicznych prowadzących do powstania CuO. Ciekawie przedstawiona jest rola złota jako koncentratora grup wodorotlenowych. Dla lepszej jasności opisu i ułatwienia zrozumienia dyskusji, dobrze by było **ponumerować reakcje chemiczne i przedstawić graficzny schemat procesu powstawania CuO** na podłożach pokrytych nanowyspami Au. Przekonująco wygląda analiza zależności grubości warstw od parametrów procesu pH roztworu, mocy grzania mieszaniny i stężenia prekursora Cu, zwłaszcza wykresy i zdjęcia. Interpretacja obserwowanych zależności jest opisana nie do końca jasno, w szczególności w odniesieniu do stosowanych mocy grzania. Konstrukcja niektórych zdań np.: „Decyduje ona (moc) przede wszystkim o czasie procesu wzrostu, gdyż ten trwa od momentu zagotowania się mieszaniny, a następnie utrzymuje się podłoża w takich warunkach przez określony czas”, uniemożliwia wyobrażenie sobie tych warunków. Ponieważ stosowana moc zmienia się o czynnik 10 (od 350 do 3500W), ciekawe jest, co się dzieje np. z temperaturą roztworu. Ponieważ najgrubsze warstwy rosną przy najmniejszej stosowanej mocy, to co się stanie przy dalszym jej obniżaniu?. Stwierdzenie, że czas procesu (strona 44), jeśli mamy na myśli czas procesu wzrostu, nie wpływa na grubość warstwy jest zaskakujący. Chyba, że chodzi o czas procesu przetrzymywania podłoża w roztworze.

Na stronie 46 jest konkluzja: „Odpowiedni dobór parametrów wzrostu pozwolił na uzyskanie warstwy o grubości maksymalnie 250-300nm.” **Ciekawe by było wyspecyfikowanie tych optymalnych parametrów.**





Ważnym spostrzeżeniem dla dalszego procesu optymalizacji metody jest możliwość ponownego wzrostu na uprzednio otrzymanej warstwie, bez ponownego wytwarzania nanowyp złota w celu zarodkowania. Rys. 22 pokazuje, że warstwa będąca wynikiem ponownego wzrostu jest podobna do pierwszej pod względem grubości i morfologii.

Rozdział 6 „**Właściwości warstw „as grown”**”, poświęcony jest charakteryzacji otrzymanych warstw CuO. Ciekawe, czy w analizie EDX rejestruje się obecność złota. Ponieważ grubość warstw CuO jest submikronowa, to zawartość złota powinna być istotna.

Na Rys. 26 (AFM) widać wyraźnie, że rozmiary widocznych na obrazach 2D, cech morfologicznych (ziaren) warstw otrzymywanych przy różnych mocach maleją o czynnik ok. 5 wraz ze wzrostem mocy. Nie jest to widoczne w analizie ilościowej obrazów AFM. **Proszę o wyjaśnienie.**

Analiza własności optycznych pozwoliła na wyznaczenie przerwy energetycznej oraz określenie jej charakteru. Wyznaczone wartości 1,78-1,87eV są większe od wielkości przerwy dla objętościowego kryształu CuO. **Czy można powiedzieć, na podstawie literatury, jaki rozmiar nanokrystalitów wynika z obserwowanych wartości E_g ?**

Próby zbadania własności elektrycznych otrzymanych warstw wykazały, że warstwy „as grown” wykazują szereg niestabilności spowodowanych specyficzną mikro-(nano-) strukturą i jej ewolucją w czasie i/lub pod wpływem nawet relatywnie niskich temperatur (rzędu 300°C). Jedną ze wskazanych, możliwych przyczyn są organiczne zanieczyszczenia między ziarnami, jako pozostałość procesu syntezy. Niepowodzenie w badaniach własności elektrycznych wskazało na konieczność optymalizacji metody.

I tak, Rozdział 7 pracy „**Sekwencjonowanie procesu wzrostu i wygrzewania**”, poświęcony jest ulepszeniu metody w celu uzyskania jednorodnych warstw CuO o stabilnych własnościach fizycznych. Wykonano obszerne badania optymalizacyjne (450 kombinacji) w celu dobrania optymalnej temperatury, czasu i atmosfery wygrzewania, grubości pojedynczej warstwy, ilości sekwencji oraz rodzaju podłoża. Optymalizacja prowadzona była metodycznie i starannie. Pewien niedosyt powodowały konstatacje typu: „...jak można zauważyć na rysunku poniżej, najlepsze rezultaty obserwowano dla krótkich wygrzewań...” **Najlepsze pod względem morfologii?, zachowania ciągłości warstwy z akceptowalnym poziomem zanieczyszczeń?** Sekwencja zdjęć SEM tego nie tłumaczy. Na Rys. 36 zauważa się nawet niemonotoniczną zależność rozmiaru ziarna od czasu wygrzewania, co nie jest skomentowane.

Opisane w tym Rozdziale, badania doprowadziły do wyselekcjonowania optymalnych procedur otrzymywania warstw CuO spełniających kryterium ciągłości i niskiej zawartości węgla oraz uniwersalności w odniesieniu do stosowanego podłoża

Ostatecznym kryterium weryfikującym zaproponowaną metodę są własności fizyczne warstw CuO, które są analizowane w podrozdziale 7.2. Przeprowadzona analiza jest staranna i przekonująca. Dowodzi wysokich kwalifikacji Doktorantki w prowadzeniu badań naukowych w zakresie fizyki materiałów.

Analiza mikroskopowa warstw CuO poddawanych procedurom sekwencjonowania (regrowth + wygrzewanie) wykazała rozrost ziaren będących aglomeratami nanokrystalitów. **Ciekawe, jak ewoluują rozmiary nanokrystalitów, co powinno znaleźć wyraz w zmianie energii przerwy wzbronionej.** Czy takie badania były przeprowadzone?

Pomiary techniką KPFM (sonda Kelvina) wykazały systematyczne zmiany wartości pracy wyjścia i potencjału kontaktowego w kolejnych sekwencjach. Interpretacja wskazująca na zmniejszenie stopnia zdefektowania warstw poprzez wygrzewanie mogłaby być poparta odniesieniem do wartości referencyjnych dla monokryształu lub oszacowań teoretycznych.

Efekt memrystorowy w warstwach CuO został zbadany i opisany w Rozdziale 8 rozprawy. Do badań wybrano warstwy uznane za optymalne pod względem jakości strukturalnej, czystości i jednorodności własności elektrycznych, wykonane według procedur opisanych w Rozdziale 7. W wyniku badań charakterystyk prądowo-napięciowych wykazany został stabilny i powtarzalny efekt przełączania rezystancji, co pozwoliło podjąć badania efektu memrystorowego we współpracy z Politechniką Warszawską. Badania te potwierdziły wniosek Doktorantki o stabilności i powtarzalności procesu przełączania rezystancji, szczególnie w warstwach poddanych zoptymalizowanej procedurze sekwencjonowania.

W Rozdziale 9 omówione są znane **mechanizmy przełączania rezystancyjnego** oraz podjęta jest próba interpretacji zjawisk obserwowanych w materiale otrzymanym w ramach doktoratu. Na wstępie do rozdziału przytoczone są dane literaturowe na temat zjawiska memrystorowego obserwowanego w tlenkach metali. **Zwraca się uwagę, że struktury opracowane w ramach rozprawy stanowią unikalne rozwiązanie.** Dobrze by było skonstatować, czy jest ono unikalne w kategorii warstw CuO otrzymywanych metoda hydrotermalną (cytowana jedna praca [209]), czy w szerszej perspektywie, zastosowań CuO do budowy pamięci. W pracy [209] struktura zawierająca warstwę CuO jest zastosowana w przyrządzie memrystorowym. Wykazanie przewag zastosowanych w doktoracie rozwiązań ma bardzo istotne znaczenie dla oceny oryginalności i znaczenia uzyskanych wyników (nie kwestionując jakości wykonanej przez Doktorantkę pracy badawczej).

W Rozdziale 9 został zasugerowany mechanizm przełączania rezystancji (formowanie i zrywanie ścieżek przewodzących) na podstawie map prądu wykonanych techniką TUNA. Omówione zostały możliwe mechanizmy przewodnictwa i sposoby ich identyfikacji na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych. Odpowiednia analiza została przeprowadzona dla 10 struktur wykonanych w ramach



pracy według zoptymalizowanej procedury hydrotermalnej. Analiza jest dokładna i wskazuje na dobrą znajomość przedmiotu przez Doktorantkę. Wobec niemożności wyciągnięcia jednoznacznych wniosków dotyczących mechanizmów przewodzenia w badanych strukturach, wskazane są drogi doprecyzowania informacji w szczególności, w ramach realizowanego przez Doktorantkę projektu Preludium.

W Rozdziale 10 rozważany jest **potencjał aplikacyjny warstw CuO do zastosowań RRAM**. Demonstracja selektywnego zapisu danych w postaci wygenerowania obszarów wysokiej i niskiej rezystancji w technice TUNA jest bardzo przekonująca. Zdefiniowane są trzy kryteria przydatności struktury do budowy komórek RRAM: jednorodność, wytrzymałość i retencja ładunku.

W ramach pracy, poddano wstępnej weryfikacji spełnianie tych kryteriów przez struktury CuO wytwarzane przez Autorkę. Pomiar trwałości stanów wysokiej i niskiej rezystancji wykonane dla struktur „as grown” oraz optymalnie sekwencjonowanych wykazują możliwość wykorzystania tych ostatnich do budowy urządzeń pamięciowych. **Jest to bardzo ładna i ważna konkluzja tego doktoratu.**

Rozprawę zamyka **Podsumowanie**. Jest ono krótkie, ciekawe i spójne. Jedyne, co mnie w nim razi, to „zwykły garnek”, które to sformułowanie nasuwać by mogło bardzo przybliżony sposób określania warunków procesu technologicznego. Wydaje się, że materiał i geometria naczynia reakcyjnego powinny mieć wpływ na warunki termiczne w zależności od mocy, a także na aktywność chemiczną stosowanych roztworów.

Uwagi redakcyjne

Praca jest starannie zredagowana z dbałością o jednorodność formatowania i jakość grafiki. Czasem można było napotkać błąd literowy lub niezręczne sformułowanie takie jak, np.:

Strona 29, linia 7 : CuO.S – S jest zbędne

Linia 8: średniej szerokości połówkowej ?

Strona 31 Rys. 7, jako podstawowy dla tej pracy, mógłby być nieco lepszej jakości

Strona 42 pierwszy akapit: „...NaOH i KOH, których wybrane wielkości...” Może charakterystyki lub właściwości. „Wielkości” brzmi niezręcznie

Tab. 2 stała reakcji – jakiej? Można się domyślać, że strącania, ale dobrze ja przytoczyć lub nazwać.

„wyższa kinetyka reakcji” też brzmi nie za dobrze -

Strona 47 ...wyniki są **reprezentatywne** ... (nie reprezentacyjne), to samo na stronie 90.

Strona 91 w zdaniu: „Na tej podstawie...” brakuje orzeczenia

Zdecydowanie jednak, przeważało pierwsze pozytywne wrażenie.



Instytut Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk

ul. Sokołowska 29/37; 01 142 Warszawa

☎ 22 632 50 10; 22 888 02 26; fax 22 632 42 18

e-mail: dyrekcja@unipress.waw.pl <http://www.unipress.waw.pl>



Podsumowanie

Reasumując, recenzowana rozprawa doktorska pt. **Warstwy tlenku miedzi (II) otrzymywane metodą hydrotermalną – technologia wzrostu, charakteryzacja oraz potencjalne zastosowania w elektronice** opisuje oryginalne wyniki badań naukowych z zakresu fizyki materiałów popartych publikacjami i patentami. Zastosowana metodyka charakteryzacji i analizy jest prawidłowa i spójna. Dyskusja uzyskanych wyników oparta jest na bogatej bazie literaturowej i jest prowadzona w sposób profesjonalny z właściwą dozą krytycyzmu i wskazaniem dróg doprecyzowania danych m.in. w ramach grantu uzyskanego przez Doktorantkę.

Stwierdzam więc, że rozprawa doktorska Pani mgr Moniki Oźgi spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim (określone a art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o Szkolnictwie Wyższym i nauce, Dz. U. 2020 poz. 85 z późn. Zm.). Rozprawę oceniam jednoznacznie pozytywnie i zwracam się do Rady Naukowej Instytutu Fizyki PAN w Warszawie o dopuszczenie Pani mgr Moniki Oźgi do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Izabella Grzegory