

Recenzja rozprawy doktorskiej dla Rady Naukowej Instytutu Fizyki PAN

Tytuł rozprawy: *Warstwy tlenku miedzi (II) otrzymywane metodą hydrotermalną – technologia wzrostu, charakteryzacja oraz potencjalne zastosowanie w elektronice*”

autorka rozprawy: mgr Monika Ożga

Promotor dr hab. Bartłomiej S. Witkowski, prof. instytutu

Promotor pomocniczy: dr hab. inż. Robert Mroczyński, prof. uczelni

1. Wstęp – aktualność rozprawy doktorskiej

W ostatnich dziesięcioleciach obserwujemy szybki rozwój technologii informatycznych IT, który uwarunkowany jest niewątpliwie rozwojem mikroelektroniki i optoelektroniki. Te dwie wymienione dziedziny związane są z rozwojem badań podstawowych z zakresu fizyki postępowym technologicznym i materiałowym.. Przykładami bardzo zaawansowanych technologii mogą być wprowadzony na rynek 20 marca 2023 roku procesor AMD Ryzen 7950X3D, w którym zastosowano 16 rdzeni i 32 wątki na bazie Zen 4 czy szereg nowych laserów na bazie złożonych heterostruktur.

Przedstawiona do recenzji praca ma charakter interdyscyplinarny (połączenia badań z zakresu fizyki, inżynierii materiałowej i elektroniki) i wpisuje się w aktualny nurt badań związanych z rozwojem technologii IT oraz spełnia wymagania związane z nadawaniem stopnia doktora nauk fizycznych.

2. Układ, zawartość merytoryczna i redakcja pracy

Swoje rozważania, rezultaty badań eksperymentalnych i wyniki ich analizy Autorka przedstawiła na 137 stronach wliczając w to wykaz literatury (wykaz zawiera sumarycznie 227 źródeł literaturowych), spis załączonych własnych publikacji naukowych (12 prac naukowych współautorskich) i wykaz zgłoszeń patentowych (1 przyznany patent, 2 zgłoszenia patentowe) oraz 1 wzór użytkowy.

Doktorantka jest pierwszym autorem 9 prezentacji na konferencjach naukowych krajowych i międzynarodowych oraz 4 prezentacji plakatowych. W kolejnym załączniku umieszczono również wykaz nagród i wyróżnień (sumarycznie 25, w tym 3 nagrody indywidualne za przedstawione prezentacje na konferencjach), który w mojej ocenie jest

imponujący i podkreśla wielowątkowość działalności naukowej doktorantki.

Szczególnie pragnę podkreślić bardzo dużą aktywność doktorantki w pracach zespołowych mających na celu wykazanie osiągnięć praktycznych i zastosowania badań naukowych w konkretnych aplikacjach. Jest to raczej rzadki przypadek rozprawy, w której tak mocno akcentowane jest połączenie badań podstawowych z zakresu fizyki i inżynierii materiałowej z badaniami bezpośrednio przekładanymi na efekty aplikacyjne. Zawsze wysoko oceniam tego typu prace i zaangażowanie szczególnie doktorantów w taką działalność naukową.

Rozdziały 1-4 mają charakter wprowadzenia w tematykę badań w zakresie stosowanej metody hydrotermalnej, roli warstw tlenku miedzi w mikroelektronice, a w szczególności oczekiwań w zakresie konstrukcji i opracowania nowej generacji przyrządów pamięciowych. Omówiona została również koncepcja konstrukcji i podstawy działania memrystora. W rozdziale 4 Autorka skoncentrowała się na omówieniu stosowanych w pracy badawczej układów pomiarowych oraz stosowanej aparatury. Ten rozdział ma charakter krótkiego opisu metod badawczych oraz podkreślenia przez Autorkę możliwości zastosowania tych metod bezpośrednio w proponowanych, w pierwszej bazie doktoratu, badaniach technologicznych oraz możliwości zastosowania ich w prowadzeniu badań zjawisk fizycznych istotnych dla realizacji rozprawy. Autorka badania wsparła badania najnowszymi technikami stosowanymi w charakteryzacji rezultatów opracowanej technologii.

Wyniki prowadzonych przez Doktorantkę badań przedstawione są w rozdziałach od 5 do 10. W rozdziale 5 autorka bardzo dokładnie opisuje wybór stosowanych podłoży do prowadzenia procesu osadzania. Opisuje zaproponowaną metodę wytwarzania warstw CuO, która jest przedmiotem otrzymanego patentu. Następnie koncentruje się na analizie procesu zarodkowania. Zastosowanie przez Autorkę warstw złota w postaci nanowyp, które spełnia rolę katalizatora procesu wzrostu, znacznie ułatwia osadzanie warstw i znacznie wpływa na poprawę morfologii powierzchni. Wyniki tych badań są dyskutowane w podrozdziale 5.2. W podrozdziale 5.3 opisany został dość skrótowo mechanizm wzrostu. Szczegółowo omówiono wyznaczone korelacje między grubością wytwarzanych warstw a parametrami procesu. Ważne z punktu stosowania technologii wytwarzania warstw tlenku miedzi są wyznaczone graficzne zależności grubości od pH roztworu, co jest bezpośrednio powiązane ze składem wyjściowym przygotowanej mieszaniny (rys. 15) oraz określenie korelacji

między grubością warstw i czasu procesu osadzania a stosowaną mocą grzania. Są to bardzo wartościowe zależności istotne dla poprawnej kalibracji procesów wzrostu i kontrolowania powtarzalności procesów (są to tzw. krzywe kalibracyjne stanowiska technologicznego). W tym miejscu mam drobną uwagę odnośnie sposobu przedstawienia zależności na rys. 5.17. Bazując na moim doświadczeniu technologicznym zastosowałbym nie jako kontrolowany parametr grubość warstwy lecz szybkość wzrostu grubości „d” w nm/min. W takiej sytuacji można zrezygnować na tym wykresie z osi czasu procesu. Dodatkowo zamiast mocy grzejnej lepszym rozwiązaniem jest wprowadzenie szybkości narostu temperatury mieszanej w czasie dT/dt . Te przeliczenia uniezależniają nas od czynnika aparaturowego.

Rozdział 6 dotyczy omówienia właściwości wyznaczonych dla warstw „as grown”. Szkoda że Autorka nie podzieliła tego rozdziału na podrozdziały tak jak widzimy to w rozdziale 5 czy 7. Ułatwiłoby to lekturę tego rozdziału. Uwaga ta ma charakter formalny i nie wpływa na moją ocenę redakcji pracy. Dyskusja metod wyznaczania podstawowych metod charakteryzacji i właściwości warstw bez dodatkowej obróbki termicznej została wykorzystane jako materiał referencyjny w analizie wyników pomiarów warstw poddanych procedurom wygrzewania.

Rozdział 7 jest konsekwencją zastosowania wygrzewania termicznego z różnymi procedurami i czasami wygrzewania w celu określenia jego wpływu na modyfikowanie warstw planarnych tlenku miedzi, morfologię powierzchni, wielkość ziaren i właściwości materiału. Zastosowano w ramach opracowanych procedur wygrzewanie termiczne w atmosferach azotowej, argonowej i tlenowej. Badania te pozwoliły określić wstępne korelacje między właściwościami strukturalnymi warstw, ciągłości warstw, naprężeń i składu fazowego a rodzajem stosowanej atmosfery, temperaturą wygrzewania termicznego i czasem stosowanej procedury. To zgodnie z założeniami umożliwiło doktorantce określenie optymalnego składu atmosfery, w której prowadzono procedurę wygrzewania, rodzaj procedury, czas wygrzewania i zakres temperaturowy. Najlepszymi i co najważniejsze powtarzalnymi parametrami charakteryzowały się warstwy o grubości 50 – 80 nm wygrzewane przez 5 minut w temperaturze 450°C w atmosferze O_2/N_2 w proporcji 1;1, przy ciśnieniu atmosferycznym. W dalszej kolejności przeprowadzono badania dotyczące wpływu wygrzewania na właściwości warstw mając na uwadze min. stabilność struktury krystalicznej CuO, chropowatość powierzchni, zmian zdefektowania warstw, zanieczyszczenie warstw i rekonstrukcję powierzchni oraz zmiany parametrów

elektrycznych. Stwierdzono, że najprawdopodobniej stosowanie większej ilości cykli prowadzi do powstawania niejednorodności składu chemicznego. Otrzymane wyniki są konsekwencją wykonania około 450 procesów z zastosowaniem różnych procedur. Zakres prowadzonych badań, umiejętność planowania poszczególnych eksperymentów, szeroki zakres badań korelacji między parametrami poszczególnych procesów i parametrami warstw zasługuje na szczególne uznanie z mojej strony. Wykazane zależności związane z procesem wygrzewania są bardzo dobrze udokumentowane.

W rozdziałach 8, 9 i 10 Doktorantka omawia wyniki badań mających na celu wykazanie efektu memrystorowego w warstwach CuO, Opracowała specjalne struktury planarne z elektrodami palczastymi. Pomiarów charakterystyk struktur przyrządowych wykazywały nieliniowość co autorka przypisuje nieliniowym właściwościom materiału. Stwierdziła, że obserwowana histereza w charakterystykach I-V może być związana z efektami pamięciowymi. Dodatkowe pomiary z zastosowaniem czasowych zmian napięcia pozwoliły Autorce na powiązanie tego efektu ze zjawiskiem memrystorowym (memrystorowymi właściwościami warstw CuO). Przy współpracy z Instytutem Mikroelektroniki i Cptoelektroniki Politechniki Warszawskiej, stosując struktury testowe MIM wyznaczono wartości napięć przełączających między stanami niskim i wysokim oraz wysokim i niskim przy zmianie polaryzacji. Wykluczono wpływ wygrzewania termicznego na zmiany efektu przełączania memrystorowego, podkreślając jednocześnie znaczną różnicę wartości napięć przełączania (pogorszenie charakterystyk) dla struktur bez wygrzewania termicznego w odniesieniu do struktur MIM oznaczonych indeksem 2x. Doktorantka dyskutuje prawdopodobny mechanizm przełączania rezystancyjnego a w podsumowaniu swoich rozważań podkreśla potencjał aplikacyjny warstw CuO przeznaczonych do konstrukcji RRMA. W konkluzji na bazie przeprowadzonej analizy możliwych mechanizmów transportu ładunku stawia hipotezę, że dominującym modelem opisującym przewodnictwo jest model CCLC (prąd ograniczony ładunkiem przestrzennym). Zaznacza, że dopiero przeprowadzenie przede wszystkim badań temperaturowych umożliwi jednoznaczne rozróżnienie obserwowanych mechanizmów przewodzenia. Wysoko oceniam zawartość merytoryczną tych rozdziałów i jestem przekonany, że stanowi ona dużą wartość dodaną, aplikacyjną do oceny dorobku i przedstawionej rozprawy doktorskiej.

3. Ocena merytoryczna pracy i najważniejsze osiągnięcia doktoratu

Uważam, że istotnym elementem oceny poziomu merytorycznego rozprawy doktorskiej są

opublikowane w trakcie realizacji pracy częściowe wyników badań składających się na doktorat.. Należy podkreślić kompetencje doktorantki zarówno w projektowaniu prac eksperymentalnych, umiejętność stosowania zaawansowanych metod badawczych oraz dobre przygotowanie do analizy procesów i interpretacji zjawisk fizycznych. Dotyczy to przede wszystkim zrozumienia zjawisk fizycznych niezbędnych do wyjaśnienia niejednoznaczności wyników badań elektrycznych w szczególności zaawansowanych technik C-V oraz mechanizmów transportu nośników ładunku. Zaproponowana metodologia umożliwiła analizę mechanizmów transportu w nanostrukturach szczególnie charakteryzujących się nanokrystaliczną strukturą oraz silnymi efektami związanymi z niejednorodnościami warstw i wielkością ziaren oraz dużymi naprężeniami. Była ona podstawą wytypowania trzech podstawowych mechanizmów transportu nośników ładunku, które w badanym zakresie charakterystyk I-V mogą decydować o właściwościach elektrycznych wytwarzanych warstw tlenku miedzi CuO.

Poszczególne osiągnięcia związane są z trzema celami jakie postawiła sobie mgr Monika Ożga w trakcie realizacji rozprawy doktorskiej. W swojej rozprawie Doktorantka podkreślała i uzasadniała we wszystkich dyskusjach badań nowatorstwo pracy i istotne z Jej punktu osiągnięcia. Dlatego w swojej recenzji skoncentrowałem się tylko na wskazaniu kilku najważniejszych osiągnięciach związanych z celami szczegółowymi w zakresie:

- opracowania technologii wzrostu cienkich warstw CuO
 - określenia właściwości fizycznych wytwarzanego materiału
 - demonstracji cienkowarstwowej struktury pamięciowej
- Autorka rozprawy opracowała technologię wzrostu cienkich warstw CuO z roztworu wodnego z zastosowaniem octanu miedzi jako źródła Cu w warunkach ciśnienia atmosferycznego i stosunkowo niskiej temperatury powstawania nanokrystalitów CuO poniżej 100 stopni w otwartym systemie do krystalizacji. Nowością opracowania jest zastosowanie parowanej, wyspowej (nieciągłej) warstwy złota na powierzchni podłoża, które spełnia rolę katalizatora krystalizacji i osadzania warstwy CuO. Dodatkowo innowacyjność zaproponowanej technologii związana jest z zastosowanym dużym gradientem narostu temperatury w czasie dT/dt mieszaniny wodnej, związanym z metodą nagrzewania indukcyjnego dużej mocy, co skutkuje dużymi szybkościami wzrostu warstw i skróceniem czasu osadzania warstw użytkowych o projektowanych właściwościach.
- wyznaczyła podstawowe krzywe kalibracyjne z uwzględnieniem czynnika

aparaturowego, co ma znaczenie dla opracowania w kolejnych badaniach technologii użytkowej

- zbadała bardzo szczegółowo wpływ wielu parametrów procesu osadzania na właściwości strukturalne warstw, gęstość upakowania krystalitów CuO oraz warunki krystalizacji warstw charakteryzujących się bardzo dobrym wygładzeniem, niskimi parametrami chropowatości
- zaproponowała zoptymalizowaną procedurę post procesowego wygrzewania termicznego w atmosferze tlenowo - azotowej (ze stosunkiem O₂:N₂ 1:1), która w sposób kontrolowany (niezmiernie ważne dla każdej technologii) zapewnia wzrost projektowanych warstw CuO o powtarzalnych właściwościach. Wykazała znaczącą rolę wygrzewania w atmosferze z zawartością tlenu dla poprawy właściwości elektrycznych w tym zmian pracy wyjścia z warstw CuO
- Autorka udowodniła występowanie w strukturach MIM efektu memrystorowego oraz możliwość przełączania struktur testowych między stanem wysokim HRS i stanem niskim LRS oraz utrzymywania ich stanu logicznego. Zademonstrowała opracowaną strukturę pamięciową typu RRAM, która jest przedmiotem zgłoszenia patentowego.

4. Uwagi dyskusyjne

- W podrozdziale 5.3 na stronie 37 Autorka przedstawiła podstawowy mechanizm wzrostu cienkich warstw CuO. Moim zdaniem ten opis jest zbyt uproszczony. Uważam, że reakcję hydrolizy przedstawioną na str. 37 należałoby napisać w formie jonowej uwzględniając dysocjację atomów miedzi. O złożoności reakcji, w których występują jony miedzi w roztworach wodnych świadczy przytoczony diagram na rys. 12 na str. 36.
- Autorka przeprowadziła szczegółową analizę możliwych mechanizmów transportu ładunku w wytworzonych strukturach testowych CuO mających istotne znaczenie dla dalszego opisu mechanizmu działania memrystorów. Moja uwaga dotyczy zastosowanego złota w wytworzeniu kontaktów do struktur stosowanych w pomiarach właściwości elektrycznych. Jakość kontaktu ma istotne znaczenie w tego typu pomiarach raz bezpośrednio w opracowanych przyrządach. W pracy jest zawarta informacja o tym że kontakty były parowane i były omowe. Brak informacji czy charakterystyki I-V były liniowe w całym zakresie stosowanych obciążeń prądowych (w zakresie stosowanych napięć) oraz czy były stabilne termicznie. Informacja ta jest istotna dla poprawnego działania memrystora, ale może również pomóc w dalszych pracach badawczych

dotyczących uściślenia i zawężenia ilości mechanizmów transportu ładunku w warstwach CuO.

Czy kontakty były wtapiane?

- W opisie procesu wygrzewania termicznego Autorka niefortunnie zastosowała określenie „sekwencjonowanie”. Przedmiotem badań było zastosowanie różnych procedur aktywowania i wygrzewania warstw tlenku miedzi. Te badania opisane zostały bardzo szczegółowo i na ich podstawie wyznaczono procedury mającą istotne znaczenie dla poprawy właściwości wytwarzanych warstw.

Jedyna moja uwaga krytyczna dotyczy stosowania czasami nieprawidłowej terminologii związanej z opracowaną technologią.

5. Wniosek końcowy

W podsumowaniu stwierdzam, że przesłana mi do recenzji rozprawa doktorska mgr Moniki Oźgi pt. „Warstwy tlenku miedzi (II) otrzymywane metodą hydrotermalną – technologia wzrostu, charakteryzacja oraz potencjalne zastosowanie w elektronice” spełnia z wyraźnym nadmiarem wymagania przewidziane dla rozpraw doktorskich. Postawiony cel pracy oraz zadania szczegółowe zostały osiągnięte, a przedstawione w rozprawie wnioski dotyczące możliwości zastosowania opracowanych warstw w konstrukcji memrystorów dodatkowo wzmocniają ocenę końcową przedstawionej rozprawy doktorskiej. Zgodnie z aktualnie obowiązującą Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. z późniejszymi zmianami **wnoszę o dopuszczenie mgr Moniki Oźgi do dalszych etapów postępowania w sprawie nadawania stopnia doktora.**

Jednocześnie mając na uwadze moją bardzo dobrą ocenę przedstawionej rozprawy, wysoki stopień przygotowania merytorycznego i umiejętność argumentacji zaproponowanej metodologii przeprowadzonych badań oraz analizy otrzymanych wyników w pracy podczas dyskusji, którą przeprowadziłem z mgr Moniką Oźgą z wykorzystaniem „platformy zoom”, a także mając na uwadze Uchwałę Rady Fizyki PAN, określającej warunki wyróżnienia rozpraw doktorskich, wnoszę o wyróżnienie rozprawy mgr Moniki Oźgi.

