



Warszawa, dn. 11 marca 2019r.

OBSZAR NAUK ŚCISŁYCH – Załącznik nr 2a

dr Tomasz Aleksander Krajewski

Oddział Fizyki i Technologii Nanostruktur
Półprzewodników Szerokoprzerwowych (ON 4.2)
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, Polska
tel.: (48 22) 116-3315, fax: (48 22) 847-5223
adres e-mail: krajew@ifpan.edu.pl
ResearcherID: S-2893-2016

AUTOREFERAT HABILITACYJNY

Tytuł osiągnięcia naukowego:

*„Struktury złączowe wykorzystujące cienkie warstwy tlenku cynku
otrzymane techniką Osadzania Warstw Atomowych (ALD)”*

*(“Junction structures involving thin zinc oxide films obtained
by the Atomic Layer Deposition (ALD) technique”)*

AUTOREFERAT HABILITACYJNY

Spis treści

I.	Życiorys naukowy	5
1.	Dane personalne	5
2.	Wykształcenie i stopnie naukowe	5
3.	Historia dotychczasowego zatrudnienia w jednostkach naukowych	5
4.	Dane bibliometryczne według listy <i>Journal Citation Reports (JCR)</i> oraz bazy danych <i>Web of Science (WoS)</i> . Stan na dzień 7 stycznia 2019r.	6
II.	Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 Ustawy z dn. 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017r., poz. 1789), będącego podstawą ubiegania się o stopień doktora habilitowanego	6
1.	Tytuł osiągnięcia naukowego	6
2.	Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego (w kolejności zgodnej z układem autoreferatu habilitacyjnego)	7
III.	Cel naukowy prac wchodzących w skład cyklu habilitacyjnego oraz omówienie ewentualnego wykorzystania ich wyników	8
1.	Wstęp. Motywacja i tło naukowe badań	8
2.	Metoda otrzymywania warstw i struktur wykorzystanych w pracach badawczych. Osadzanie Warstw Atomowych (<i>Atomic Layer Deposition, ALD</i>)	13
3.	Struktury złączowe wykorzystujące cienkie warstwy tlenku cynku otrzymane techniką Osadzania Warstw Atomowych (ALD) – opis cyklu publikacji naukowych [H1]–[H7]	15
3.1.	Identyfikacja i kontrola defektów rodzimych w niedomieszkowanych warstwach ALD-ZnO. Struktura defektowa heterozłącza <i>n</i> -ZnO/ <i>p</i> -GaN w zakresie temperatur 77 – 330K ([H1], [H2])	15
3.2.	Homozłącza ZnO:N/ZnO oraz ZnO:(N,Al)/ZnO otrzymane metodą ALD – kwestia optymalizacji parametrów elektrycznych ([H3], [H4])	23
3.3.	Wpływ modyfikacji technologicznych na transport nośników w złączach Schottky'ego ZnO/Ag – rola przekładki dielektrycznej HfO ₂ . Porównanie z homozłączami ZnO zawierającymi przekładkę Al ₂ O ₃ ([H5], [H6])	27
3.4.	Pułapkowanie nośników ładunku jako podstawa działania elementów pamięciowych typu <i>charge trapping memory</i> – CTM ([H7])	37
4.	Podsumowanie cyklu prac [H1]–[H7]. Najważniejsze osiągnięcia badawcze	42

IV. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych	46
1. Dorobek naukowy nie związany z tematem habilitacji	46
2. Wygłoszone osobiście referaty zaproszone, ustne prezentacje konferencyjne oraz seminaria (w tym z realizacji projektów badawczych)	48
3. Kierowanie i udział Habilitanta w krajowych i międzynarodowych projektach badawczych (w porządku chronologicznym)	52
4. Zgłoszenia patentowe i patenty uzyskane przez Habilitanta. Budowa unikatowej aparatury badawczej	53
5. Działalność promotorska, dydaktyczna i popularyzatorska. Opieka naukowa nad praktykantami	53
6. Organizacja konferencji i prowadzenie sesji konferencyjnych. Działalność recenzencka i edytorska Habilitanta	55
V. Bibliografia	57

I. Życiorys naukowy

1. Dane personalne

dr Tomasz Aleksander Krajewski

Oddział Fizyki i Technologii Nanostruktur
Półprzewodników Szerokoprzerwowych (ON 4.2)
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, Polska
tel.: (48 22) 116-3315, fax: (48 22) 847-5223
adres e-mail: krajew@ifpan.edu.pl

2. Wykształcenie i stopnie naukowe

Stopień doktora nauk fizycznych – listopad 2012r. za przygotowaną w Oddziale Fizyki i Technologii Nanostruktur Półprzewodników Szerokoprzerwowych (ON 4.2) Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie i obronioną tamże rozprawę doktorską
Tytuł rozprawy doktorskiej: „Właściwości elektryczne cienkich warstw tlenku cynku otrzymywanych w procesie osadzania warstw atomowych (ALD)”

Promotor rozprawy: prof. nzw. dr hab. Elżbieta Guzewicz

Data obrony rozprawy doktorskiej: 10 października 2012r.

Data nadania stopnia: 8 listopada 2012r.

Tytuł magistra – czerwiec 2007r. za przedstawioną i obronioną na Wydziale Matematyczno – Przyrodniczym (kierunek Fizyka) Szkoły Nauk Ścisłych Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie pracę magisterską

Tytuł pracy magisterskiej: „Badania elektryczne warstw tlenku cynku otrzymanych w niskotemperaturowym procesie ALD”

Promotor pracy: dr Elżbieta Guzewicz

Data obrony pracy: 27 czerwca 2007r.

Numer dyplomu: WMP-494/2007

Licencjat – czerwiec 2005r. za przygotowaną w Instytucie Geofizyki Uniwersytetu Warszawskiego i obronioną na Wydziale Fizyki UW pracę licencjacką

Tytuł pracy licencjackiej: „Opracowanie materiałów dydaktycznych do wykładu «Mechanika płynów»”

Promotor pracy: dr Konrad Bajera

Data obrony pracy: 27 czerwca 2005r.

Numer dyplomu: 1100/3944/2005

3. Historia dotychczasowego zatrudnienia w jednostkach naukowych

1 grudnia 2015r. – obecnie: zatrudnienie na stanowisku adiunkta w Oddziale Fizyki i Technologii Nanostruktur Półprzewodników Szerokoprzerwowych (ON 4.2) Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie na podstawie umowy o pracę na czas nieokreślony w wymiarze pełnego etatu;

1 października 2011r. – 30 listopada 2015r.: zatrudnienie na stanowisku fizyk w Oddziale Fizyki i Technologii Nanostruktur Półprzewodników Szerokoprzerwowych (ON 4.2) Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie na podstawie umowy o pracę na czas nieokreślony w wymiarze pełnego etatu;

1 października 2007r. – 10 października 2012r.: Studia Doktoranckie w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, w Oddziale Fizyki i Technologii Nanostruktur Półprzewodników Szerokoprzerwowych (ON 4.2);

1 października 2007r. – 30 września 2011r.: zatrudnienie na stanowisku fizyka w Oddziale Fizyki i Technologii Nanostruktur Półprzewodników Szerokoprzerwowych (ON 4.2) Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie na podstawie umów o pracę na okres próbny i czas określony. Ostatnia z tych umów wygasła 30.09.2011r.

4. Dane bibliometryczne według listy *Journal Citation Reports (JCR)* oraz bazy danych *Web of Science (WoS)*. Stan na dzień 7 stycznia 2019r.

Sumaryczny *impact factor* według listy *Journal Citation Reports (JCR)*, zgodnie z rokiem opublikowania: IF = 71,991; przy czym sumaryczny *impact factor* 5-letni IF(5) = 70,152. Zestawienie obejmuje łącznie 51 publikacji Habilitanta. Lista prac dostępna także pod numerem ResearcherID: S-2893-2016;

Sumaryczny *impact factor* czasopism, w których opublikowano prace wchodzące w skład cyklu habilitacyjnego według listy *Journal Citation Reports (JCR)*, zgodnie z rokiem opublikowania: IF = 16,911; przy czym ich sumaryczny *impact factor* 5-letni IF(5) = 15,954;

Całkowita liczba cytowań publikacji według bazy *Web of Science (WoS)*: 837, w tym bez autocytowań: 702 (83,87%). W zestawieniu ujęto łącznie 51 publikacji Habilitanta. Lista prac dostępna także pod numerem ResearcherID: S-2893-2016;

Indeks Hirscha według bazy *Web of Science (WoS)*: 17

II. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 Ustawy z dn. 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017r., poz. 1789), będącego podstawą ubiegania się o stopień doktora habilitowanego

1. Tytuł osiągnięcia naukowego (stanowiącego cykl 7 publikacji naukowych)

„Struktury złączowe wykorzystujące cienkie warstwy tlenku cynku otrzymane techniką Osadzania Warstw Atomowych (ALD)”

(“*Junction structures involving thin zinc oxide films obtained by the Atomic Layer Deposition (ALD) technique*”)

2. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego (w kolejności zgodnej z układem autoreferatu habilitacyjnego)

- [H1] Tomasz A. Krajewski, Penka Terziyska, Grzegorz Łuka, Elżbieta Łusakowska, Rafał Jakiela, Emil S. Vlakhov, Elżbieta Guzewicz
„Diversity of contributions leading to the nominally n-type behavior of ZnO films obtained by low temperature Atomic Layer Deposition”
Journal of Alloys and Compounds **727**, pp. 902 – 911 (2017). IF(2017): 3,779
- [H2] Tomasz A. Krajewski, Peter Stallanga, Eunika Zielony, Krzysztof Gościński, Piotr Kruszewski, Łukasz Wachnicki, Timo Aschenbrenner, Detlef Hommel, Elżbieta Guzewicz, Marek Godlewski
„Trap levels in the atomic layer deposition-ZnO/GaN heterojunction – Thermal admittance spectroscopy studies”
Journal of Applied Physics **113**, 194504 (2013). IF(2013): 2,185
- [H3] Dymitr Snigurenko, Krzysztof Kopalko, Tomasz A. Krajewski, Rafał Jakiela, Elżbieta Guzewicz
„Nitrogen doped p-type ZnO films and p-n homojunction”
Semiconductor Science and Technology **30**, 015001 (2015). IF(2015): 2,098
- [H4] Dymitr Snigurenko, Elżbieta Guzewicz, Tomasz A. Krajewski, Rafał Jakiela, Yevgen Syryanyy, Krzysztof Kopalko, Wojciech Paszkowicz
„N and Al codoping as a way to p-type ZnO without post-growth annealing”
Materials Research Express **3**, 125907 (2016). IF(2016): 1,068
- [H5] Adam J. Zakrzewski, Tomasz A. Krajewski, Grzegorz Łuka, Krzysztof Gościński, Elżbieta Guzewicz, Marek Godlewski
„Role of the hafnium dioxide spacer in the ZnO-based planar Schottky diodes obtained by the low-temperature Atomic Layer Deposition method: Investigations of current-voltage characteristics”
IEEE Trans. on Electron Devices **62** (2), pp. 630 – 633 (2015). IF(2015): 2,207
- [H6] Tomasz A. Krajewski, Petro S. Smertenko, Grzegorz Łuka, Dymitr Snigurenko, Krzysztof Kopalko, Elżbieta Łusakowska, Rafał Jakiela, Elżbieta Guzewicz
„Tuning the properties of ALD-ZnO-based rectifying structures by thin dielectric film insertion – Modeling and experimental studies”
Journal of Alloys and Compounds **693**, pp. 1164 – 1173 (2017). IF(2017): 3,779
- [H7] Dencho Spassov, Albena Paskaleva, Tomasz A. Krajewski, Elżbieta Guzewicz, Grzegorz Łuka, Tzvetan Ivanov
„Al₂O₃/HfO₂ multilayer high-k dielectric stacks for charge trapping flash memories”
Physica Status Solidi A 1700854 (2018). IF(2017)¹: 1,795

Szczegółowy spis publikacji i innych osiągnięć naukowych Habilitanta zawarty został w Załączniku nr 3. Tam również krótko opisano rolę Habilitanta w procesie powstawania wszystkich publikacji wraz z określeniem jego szacowanego wkładu procentowego. Stosowne oświadczenia Współautorów publikacji wchodzących w skład cyklu habilitacyjnego zawarte są natomiast w Załączniku nr 4, zatytułowanym „Oświadczenia Współautorów prac stanowiących osiągnięcie naukowe (cykl habilitacyjny)”.

¹Dla pracy [H7] w cyklu habilitacyjnym pod uwagę wzięto ostatni dostępny w bazie WoS impact factor z roku 2017.

III. Cel naukowy prac wchodzących w skład cyklu habilitacyjnego oraz omówienie ewentualnego wykorzystania ich wyników

1. Wstęp. Motywacja i tło naukowe badań

Jak twierdzą autorzy publikujący w magazynie i portalu „*Semiconductor Today*” [<http://semtod16>]² rynek przyrządów optoelektronicznych opartych jedynie na półprzewodnikach szerokoprzerwowych, zgodnie z prognozowanym tempem wzrostu, wynoszącym około 33% rocznie, osiągnie w roku 2025 łączną wartość rzędu 3,7 mld dolarów amerykańskich³. Wynika to zarówno z postępującego spadku cen, jak i z coraz powszechniejszej komercyjnej dostępności takich urządzeń jak np. diody świecące, czy zaawansowane układy scalone o dużym stopniu miniaturyzacji. Dynamiczny rozwój funkcjonalnych elementów elektronicznych stawia z kolei rosnące wymagania w kwestii rozumienia zjawisk fizycznych zachodzących w materiałach, pod kątem możliwości ich zastosowań. Jednym z takich właśnie perspektywicznych materiałów jest tlenek cynku (ZnO), który mimo dużej ilości danych literaturowych, ze względu na ich częstą rozbieżność (wynikającą w głównej mierze z dużej wrażliwości parametrów ZnO na metodę i warunki jego otrzymywania), jawi się jako półprzewodnik niezwykle atrakcyjny, skłaniający do prowadzenia licznych badań.

Dotyczy to w szczególności jego właściwości transportowych, ściśle związanych z fizyką defektów. Z analizy istniejących doniesień podnoszących tę tematykę wynika, iż znaczna większość odnośnych eksperymentów dotyczy litych kryształów ZnO, co można umotywić ich stosunkowo łatwą dostępnością (*vide*: ZnO wytwarzany np. metodą hydrotermalną). Jednakże ze względu na fakt niemającego zainteresowania strukturami bazującymi na cienkich warstwach tego tlenku (co zostanie pokazane w niniejszym autoreferacie) podjęcie badań nad istniejącymi w nich mechanizmami transportu elektrycznego można również uznać za uzasadnione.

Nie domieszkowane intencjonalnie cienkie warstwy tlenku cynku wykazują bowiem koncentrację swobodnych elektronów na poziomie $n \approx 10^{16} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (w zależności od metody osadzania), a zatem od 10 do 15 rzędów wielkości większą, niż koncentracja samoistna⁴. Sprawia to, że obecnie cienkowarstwowy ZnO bada się m.in. zarówno pod kątem możliwości jego zastosowania jako przezroczystej elektrody w bateriach słonecznych (co wymaga $n \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ oraz wysokiej ruchliwości nośników) [*Calderon PSSb05, Ellmer TSF08*], jak i jako elementu selektora w nowej generacji trójwymiarowych pamięci, skonstruowanych w architekturze *cross-bar* [*Pra JCE08*] (wykorzystywana w tym celu dioda Schottky'ego powinna wykazywać współczynnik prostowania rzędu co najmniej 10^6 , co przekłada się na koncentrację elektronów w ZnO rzędu 10^{16} cm^{-3} oraz ich ruchliwość powyżej $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)⁵.

²Alfabetyczny wykaz bibliograficzny zamieszczono w końcowej części autoreferatu. Dla zachowania przejrzystości wykorzystanej bibliografii odnośniki do poszczególnych pozycji skonstruowano podając w nawiasie kwadratowym nazwisko autora, skrót nazwy czasopisma lub tytułu publikacji książkowej oraz rok ukazania się pracy. Odnośniki do witryn internetowych poprzedzono skrótem *http*.

³Zgodnie z prognozą analityka IEEE, Richarda Edena z 2016 roku, dotyczącą rynku przyrządów optoelektronicznych opartych m.in. na węglu krzemu (SiC) oraz azotku galu (GaN). Dostęp do strony internetowej z dn. 03. 10. 2018r.

⁴Zaznaczyć należy, że powyższe dane dotyczą cienkich warstw ZnO. W kryształach litych, uzyskanych np. metodą hydrotermalną koncentracja elektronów może być dodatkowo obniżona do wartości rzędu $n \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ co spowodowane jest efektami kompensacyjnymi, związanymi z obecnością jonów K lub Li w procesie wzrostu. Jest to jednak w dalszym ciągu 8 rzędów wielkości więcej od koncentracji samoistnej $n_i \approx 10^6 \text{ cm}^{-3}$, wynikającej z przerwy energetycznej ZnO ($E_g \approx 3,3 \text{ eV}$ w temp. pokojowej).

⁵Chodzi tu odpowiednio o zapewnienie niskiego natężenia prądu wstecznego złącza i wysokiego natężenia prądu w kierunku przewodzenia.

Źródła tak dużej zmienności koncentracji elektronów w ZnO należy upatrywać w obecności defektów rodzimych, przy czym istnieją prace wskazujące na związek tego faktu z dominującą rolą wodoru, ulokowanego w pozycjach międzywęzłowych [Pearton S&M03, Hoffmann PRL02, VandeWalle PRL00], a także wpływem międzywęzłowego cynku (Zn_i) [Thomas JPCS57, Gomi JJAP03], czy też luk tlenowych (V_o). W kwestii ostatniego z wymienionych defektów uważa się [Janotti RPP09, Look PRL05], że pomimo relatywnie niewielkiej energii tworzenia, luki tlenowe odgrywają rolę głębokich donorów, będąc jednocześnie wydajnymi centrami kompensacyjnymi, utrudniającymi uzyskanie w ZnO dziurowego typu przewodnictwa.

Innym dyskutowanym w literaturze defektem rodzimym, posądzanym o pełnienie roli donora w ZnO jest defekt antypołożeniowy typu Zn_o . Podkreśla się jednak, że ze względu na swoją niestabilność efektywnie przechodzi on w defekty typu Zn_i oraz V_o [Janotti RPP09, Look JEM06, Oba JAP01]. Odnośnie wpływu na właściwości transportowe ZnO takich defektów jak międzywęzłowy tlen (O_i), czy defekt antypołożeniowy O_{Zn} , dotychczasowe doniesienia wskazują, że poziomy donory O_i ($(0/+)$ i $(+/++)$) ulokowane są poniżej maksimum pasma walencyjnego ZnO, natomiast O_{Zn} odgrywa rolę akceptora [Janotti RPP09].

Dodatkowo łatwość tworzenia niektórych defektów (np. typu Zn_i , czy V_o) w tlenku cynku wynika również z jego skłonności do krystalizacji w relatywnie „otwartej” strukturze wurcytu [Schmidt-Mende MT07]. Jak demonstruje w swoim szeroko cytowanym artykule z 2006r⁶. K. H. Tam [Tam JPCB06] – defekty rodzime w ZnO mogą w oczywisty sposób przyjmować różne stany ładunkowe, w zależności od warunków jego otrzymywania i ewentualnej późniejszej obróbki, dodatkowo komplikując proces identyfikacji.

Już ze wstępnego przeglądu danych literaturowych widać zatem wyraźnie, że zagadnienia transportu elektrycznego w cienkich warstwach ZnO oraz w strukturach zbudowanych na bazie ZnO i innych materiałów szerokoprzerwowych (tj. GaN, HfO₂, Al₂O₃) jawią się jako złożone, zależne od wielu czynników. Z uwagi na aspekty czysto poznawcze, jak i na potencjał aplikacyjny struktur opartych na ZnO w elektronice są one jednak warte możliwie dogłębnego zbadania.

§ § §

Fakt, że wiele zjawisk dotyczących transportu ładunku w strukturach półprzewodnikowych można wyjaśnić wykorzystując do tego celu dobrej jakości, stabilne złącze prostujące sprawił, że znaczną część pracy eksperymentalnej opisanej w autoreferacie poświęcono na zaprojektowanie architektury złącz typu Schottky’ego (metal – półprzewodnik) oraz $p-n$ o parametrach elektrycznych umożliwiających realizację zaplanowanych celów badawczych. Co istotne – o ile otrzymanie takich złącz nie stanowiło kwestii zasadniczej w trakcie eksperymentów opisanych publikacji [H1] ([Krajewski JAC17-1]), skoncentrowanej w dużej mierze na pomiarach optycznych (fotoluminescencyjnych) warstw ZnO, tak już w przypadku kolejnych artykułów w cyklu habilitacyjnym [H2 – H6] pozostawało zadaniem kluczowym, ze względu na wykorzystanie w badaniach transportowych technik pomiarowych opartych na spektroskopii pojemnościowej głębokich defektów⁷ [H2] ([Krajewski JAP13]), czy też na różniczkowej analizie charakterystyki prądowo – napięciowej złącza [H6] ([Krajewski JAC17-2]). Z tego powodu należy podkreślić, iż liczne doniesienia literaturowe przekonują, że problem ten nie jest w pracy nad strukturami zawierającymi ZnO trywialny.

⁶ Według danych z bazy *Web of Science* z dnia 03.10.2018r., praca ta była dotychczas cytowana 523 razy.

⁷Najważniejsze aspekty wybranych technik pomiarowych zostaną nieco szerzej omówione w dalszej części autoreferatu, przy opisie tematyki związanej z konkretną pracą lub grupą prac w cyklu habilitacyjnym.

Śledząc publikacje naukowe dotyczące złącz Schottky'ego z wykorzystaniem ZnO można bowiem zauważyć, że pomimo koncepcyjnie prostej konstrukcji tego typu diody, istnieje szereg czynników, na które należy zwrócić uwagę optymalizując pracę złącza w kierunku uzyskania możliwie najwyższego współczynnika prostowania. Jednym z najważniejszych jest fakt, że wysokość bariery Schottky'ego ϕ_b nie wynika wprost z wartości pracy wyjścia zastosowanego metalu, ze względu na stany energetyczne na międzypowierzchni z ZnO, powodujące „przypięcie” (ang. *pinning*) poziomu Fermiego, przekładające się na barierę wysokości ok. 0,6 – 0,7 eV, niezależnie od metalizacji. Wymusza to, celem rozwiązania problemu, stosowanie w charakterze kontaktów prostujących do ZnO metali takich jak: srebro⁸ [Kim SST12, Kim TEEM15], złoto [Gu APL07], pallad [Kashiwaba ApSS13, Mtangi PhB09, Schifano APL07], czy platyna [Nakamura JAP11, Yu NT10]. Innym znanym podejściem jest obróbka chemiczna powierzchni półprzewodnika z użyciem np. H₂O₂ [Gu APL07, Kashiwaba ApSS13, Schifano APL07, Nakamura JAP11] lub utlenianie kontaktu metalicznego [Chasin APL12]. Rozwiązania te dają z reguły bariery Schottky'ego od 0,6 eV do 1,2 eV oraz maksymalny współczynnik prostowania 10⁸ – 10⁹ dla napięcia polaryzującego $\pm 2V$ [Kashiwaba ApSS13, Schifano APL07, Nakamura JAP11].

Równolegle do struktur Schottky'ego w wielu eksperymentach elektrooptycznych wykorzystuje się heterozłącza typu *p-n*, dobierając do *n*-ZnO odpowiedniego partnera typu *p*, np. *p*-CuI [Schein APL13], *p*-GaN [Schuster ACSN14], czy *p*-SiC [Guziewicz APL15]⁹. Ważne, aby materiał o przewodnictwie dziurowym posiadał strukturę krystaliczną i parametry sieci zapewniające odpowiednie wzajemne położenie pasm energetycznych (ang. *band alignment*) po obu stronach złącza. Rozwiązanie takie zastosowano w eksperymencie opisanym w pracy [H2], badając diodę *n*-ZnO/*p*-GaN.

Niejednokrotnie jednak utrzymująca się wysoka cena materiałów takich jak azotek galu, czy węgiel krzemu oraz wyżej wspomniane wymagania materiałowe sprawiają, że ciekawą alternatywę w pomiarach transportowych stanowi homozłącze. W przypadku tlenku cynku jego wytworzenie pozostaje jak dotychczas sporym wyzwaniem badawczym. Dzieje się tak, ze względu na uwarunkowania wynikające ze struktury pasmowej tego półprzewodnika. W ZnO, silnie preferującym przewodnictwo elektronowe, poziom Fermiego (E_F) jest bowiem położony blisko krawędzi pasma przewodnictwa (daleko od pasma walencyjnego), co przysparza trudności przy próbach efektywnego wprowadzenia domieszki akceptorowej (konwersji na typ *p*). Jako domieszkę akceptorową do ZnO często stosuje się pierwiastki z grupy V układu okresowego, np. arsen [Przeździecka SActA13] lub antymon [Przeździecka PRB07], opierając się na modelu zaprezentowanym w pracy [Limpijumnong PRL04], zgodnie z którym powstały po domieszkowaniu typ *p* przewodnictwa pochodzi od kompleksu $X_{Zn}-2V_{Zn}$ (podstawienie atomu cynku przez atom domieszki – odpowiednio As lub Sb – wraz z dwiema lukami cynkowymi).

Inną często stosowaną domieszką akceptorową w ZnO jest azot¹⁰, przy czym autorzy odnośnych doniesień literaturowych sugerują, że do uzyskania stabilnych parametrów elektrycznych domieszkowanych nim cienkich warstw ZnO niezbędny jest odpowiednio dobrany proces wprowadzania domieszki oraz wygrzewanie po wzroście [Lee ML07, Dunlop APL08]. Szerzej o specyfice domieszkowania azotem będzie mowa w dalszej części

⁸Srebra użyto również jako metalizacji w złączach Schottky'ego badanych w ramach prac tworzących cykl habilitacyjny.

⁹W eksperymencie opisanym w artykule brał również udział Habilitant. Publikacja ta nie została jednak zaliczona do dorobku stanowiącego cykl habilitacyjny.

¹⁰Wykorzystany również przy domieszkowaniu jednej z warstw ZnO, tworzących homozłącze ZnO badane w ramach cyklu habilitacyjnego.

autoreferatu opisującej badania transportu elektrycznego w homozłączach ZnO. W tym miejscu należy wspomnieć, że wskazówki zawarte w cytowanych tu pracach wykorzystano podczas otrzymania struktury prostującej ZnO:N/ZnO, opisanej w pracach [H3] ([*Snigurenko SST15*]) oraz częściowo [H4] ([*Snigurenko MRX16*]) cyklu habilitacyjnego.

Oprócz wspomnianej wyżej metody stabilizacji przewodnictwa typu p w ZnO poprzez wygrzewanie po wzroście, bardzo istotną rolę odgrywa w tym kontekście również współdomieszkowanie (kodomieszkowanie) donorem i akceptorem. Zaletą takiego podejścia jest dodatkowe uproszczenie procesu technologicznego dzięki eliminacji konieczności wygrzewania domieszkowanej warstwy ZnO celem aktywacji domieszki akceptorowej. Ważna z punktu widzenia ewentualnych zastosowań jest również zwiększona w wyniku współdomieszkowania ruchliwość nośników prądu. Jak pokazują prace teoretyczne [*Yamamoto PhB01, Yamamoto TSF02*], dobre rozwiązanie jako współdomieszki w ZnO stanowi np. para glin-azot. Z jednej strony bowiem wprowadzenie glinu podnosi rozpuszczalność domieszki azotowej w ZnO, z drugiej zaś wpływa na obniżenie energii Madelunga w otrzymywanej warstwie. Doniesienia te okazały się niezwykle istotne w trakcie prac badawczych, będących tematem publikacji [H4].



Ciągły postęp w zakresie wytwarzania coraz bardziej zaawansowanych technologicznie struktur półprzewodnikowych obejmuje również poprawę ich parametrów elektrycznych poprzez wprowadzanie różnego rodzaju warstw buforowych. W charakterze bufora najczęściej wykorzystuje się szerokoprzerwowe materiały dielektryczne, tj. dwutlenek¹¹ krzemu (SiO₂) dwutlenek hafnu (HfO₂), ale również tlenek magnezu (MgO), czy ZnO pełniące rolę warstwy aktywnej (*i*-ZnO) w diodach świecących (LED)¹².

I tak, np. w publikacji [*Sun ACSAMI15*] pokazano, że m. in. dzięki jednoczesnemu użyciu SiO₂ jako warstwy „tunelowej” (3,6 nm) oraz blokującej (13,5 nm pod kontaktem z azotku tantalu) w strukturze złączowej *n*-ZnO/*p*-NiO/SiO₂/TaN otrzymanej na krzemie o elektronowym typie przewodnictwa można wydajnie poprawić charakterystykę elektryczną takiej pamięci¹³ poprzez zwiększenie jej zdolności do pułapkowania nośników ładunku.

Dwa kolejne, interesujące przykłady, demonstrujące zasadność stosowania warstw buforowych w konstrukcji urządzeń półprzewodnikowych zawierają prace [*Malinkiewicz RSCA12*] oraz [*Liu APL12*]. W pierwszej z nich autorzy udowadniają skuteczność zastosowania warstw buforowych ZnO oraz MoO₃ w baterii słonecznej zbudowanej na bazie materiałów organicznych, uzyskując napięcie obwodu otwartego V_{oc} rzędu 1V (co, jak przekonują, jest wartością unikatową w przypadku opisywanych w pracy struktur) oraz znacznie wydłużony czas sprawności fotokomórki. Druga z cytowanych tu prac dotyczy diody LED *n*-ZnO:Al/*i*-ZnO/*p*-GaN, otrzymanej metodą *Pulsed Laser Deposition* (PLD). W heterostrukturze tej materiał bufora (MgO o zoptymalizowanej grubości ok. 12nm) umieszczono pomiędzy warstwą aktywną (*i*-ZnO), a nanocząstkami srebra pokrytymi warstwą *n*-ZnO:Al, uzyskując około 7 – 8-krotne zwiększenie intensywności luminescencji dzięki eliminacji nieradiacyjnych kanałów rekombinacji między Ag, a *i*-ZnO.

Powyższe doniesienia świadczące o możliwości poprawy parametrów elektrycznych struktur złączowych poprzez zastosowanie w nich odpowiednio dobranych dielektrycznych

¹¹Obecnie, według nowej nomenklatury, zalecanej przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC*) formalnie używa się nazwy „ditielenek krzemu”, „ditielenek hafnu”, itd.

¹²ang. Light Emitting Diode.

¹³Chodzi tu o pamięć typu *charge trapping memory* (CTM), o której działanie jest również rozważane w publikacji [H7], dla przypadku struktury złożonej z *n*-krotnie powtórzonej dwuwarstwy HfO₂/Al₂O₃ (zob. § III.3.4).

warstw buforowych stanowiły motywację do weryfikacji wpływu takich elementów na działanie złącz Schottky'ego ZnO/Ag oraz homozłącz ZnO:N/ZnO, rozważanych w ramach prac [H5] ([Zakrzewski TED15]) i [H6] ([Krajewski JAC17-2]). Jest to kwestia tym istotniejsza, że jak dotychczas w literaturze, obok dużej ilości danych doświadczalnych, trudno odnaleźć zwięzły opis teoretyczny zjawisk obserwowanych w tak zmodyfikowanych strukturach, a związanych bezpośrednio z transportem ładunku. W odnośnych badaniach, jako warstwę pasywującą powierzchnię półprzewodnika w diodach ZnO/Ag i buforową w homozłączach ZnO:N/ZnO zastosowano dwa tlenki o wysokiej stałej dielektrycznej¹⁴ – odpowiednio HfO₂ oraz Al₂O₃.

Ważną cechą tej klasy materiałów jest fakt, że zawierają one w przerwie energetycznej liczne stany pułapkujące nośniki. O ile istnienie i wpływ takich stanów jest niepożądane z punktu widzenia sprawnego działania np. tranzystorów typu MOSFET¹⁵, tak z drugiej strony ich właściwości są możliwe do efektywnego wykorzystania we wspomnianych wyżej elementach pamięciowych typu *charge trapping memory* (CTM). Jedne z ostatnich doniesień poświęconych tej tematyce sugerują, że pamięci CTM zbudowane na bazie HfO₂ mogą posiadać lepsze parametry od znanych obecnie analogicznych struktur wykorzystujących azotek krzemu (Si₃N₄/SiO₂/Si) [You APL10]. Co więcej, wiadomo, że parametry te można wydajnie modyfikować. Duże pole badań stanowi tu np. domieszkowanie lub wygrzewanie komórki pamięciowej, czy też struktury wielowarstwowe, zbudowane z różnych materiałów *high-k* [Lan JAP13, Spiga APEX12, Zhu APL10].

Przytoczone fakty stanowiły motywację do zaangażowania się Habilitanta w tematykę badań nad elementami pamięci CTM, realizowaną we współpracy z pracownikami Instytutu Fizyki Ciała Stałego Bułgarskiej Akademii Nauk (ISSP-BAS) w Sofii, w ramach serii wyjazdów badawczych w latach 2015 – 2017. Wnioski z dotychczasowych prac opisano w publikacji [H7] ([Spassov TSF18]), poświęconej analizie zachowania struktury CTM Al₂O₃/HfO₂. W ocenie Habilitanta mają one istotne znaczenie, pozwalające na głębsze spojrzenie na zjawiska transportu, zachodzące we wspomnianych wcześniej złączach prostujących z warstwą pasywującą i buforową.

Z przedstawionego wstępu do niniejszego autoreferatu widać zatem jednoznacznie, iż różnorodność czynników mogących wpływać na zjawiska transportu elektrycznego w strukturach złączowych (np. stopień złożoności konstrukcji, obróbka termiczna), sprawia, że odnośne zagadnienia można z całą pewnością traktować jako odrębne zagadnienie naukowo-badawcze. Uwaga ta dotyczy nie tylko złącz zbudowanych jedynie w oparciu o ZnO (którego parametry elektryczne wykazują dużą czułość na dobór metody otrzymywania oraz warunki samego procesu), ale również struktur pokrewnych, w których celem istotnej poprawy parametrów elektrycznych zastosowano także inne materiały szerokoprzerwowe, takie jak Al₂O₃, czy HfO₂. Złożoność i aktualność tej problematyki, np. w kontekście możliwości zastosowań we współczesnej elektronice oraz waga osiągniętych nowych rezultatów spowodowały, że stała się ona celem habilitacji.

Podsumowując, główne cele badań przedstawionych w autoreferacie można zatem sformułować następująco:

- ✧ Identyfikacja głównych typów defektów rodzimych i ich wpływu na właściwości optyczne i elektryczne niedomieszkowanych cienkich warstw ZnO, otrzymywanych w temperaturach 100°C – 200°C, poprzez badania fotoluminescencji oraz zachowania elektrycznego warstw w temperaturze pokojowej (por. publikacja [H1]). Wykorzystanie wniosków z tych badań jako niezbędnych do otrzymania

¹⁴ ang. *high-k oxides*.

¹⁵ ang. *Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*.

heterozłącza n -ZnO/ p -GaN o parametrach elektrycznych pozwalających na pomiary jego struktury defektowej poprzez obserwację kinetyki relaksacji pojemności w zakresie temperatur 77 – 330K (zob. praca [H2]);

- ✧ Identyfikacja czynników wpływających na efekt prostowania w dwóch rodzajach homozłączeń ZnO:N/ZnO – z warstwą ZnO domieszkowaną azotem, następnie poddaną procesowi wygrzewania oraz z warstwą ZnO:N otrzymaną na drodze współdomieszkowania azotem i glinem, bez późniejszej obróbki termicznej (publikacje [H3] oraz [H4]);
- ✧ Opis wpływu warstwy pasywującej HfO₂ na transport ładunku w strukturach Schottky’ego ZnO/HfO₂/Ag o architekturze poziomej i pionowej. Określenie przyczyny zmian właściwości transportowych złączy zawierających przekładki dielektryczne HfO₂ oraz Al₂O₃, poprzez zastosowanie podejścia różniczkowego do analizy charakterystyki prądowo-napięciowej zmodyfikowanych w ten sposób struktur prostujących. Pokazanie, że metoda ta prawidłowo opisuje ich zachowanie elektryczne, pozwalając na identyfikację mechanizmów transportu (por. [H5] i [H6]);
- ✧ W nawiązaniu do prac [H5] oraz [H6] zademonstrowanie alternatywnej możliwości wykorzystania struktur opartych o warstwy dielektryczne jako elementów pamięciowych typu CTM (publikacja [H7]). Zamierzenie – szersze spojrzenie na rolę przekładek dielektrycznych w złączach prostujących typu Schottky’ego oraz homozłączach ZnO.

2. Metoda otrzymywania warstw i struktur wykorzystanych w pracach badawczych. Osadzanie Warstw Atomowych (*Atomic Layer Deposition, ALD*)

Z uwagi na fakt, że wszystkie warstwy i struktury półprzewodnikowe wykorzystane do badań opisanych w autoreferacie zostały wytworzone metodą Osadzania Warstw Atomowych (*Atomic Layer Deposition, ALD*)¹⁶, zasadna będzie jej krótka charakterystyka, jako techniki używanej obecnie nie tylko do celów naukowych, ale również w elektronice.

Początki metody sięgają przełomu lat siedemdziesiątych i osiemdziesiątych ubiegłego stulecia, kiedy to została ona opisana i opatentowana przez fińskiego naukowca, dr. Tuomo Suntolę [*Suntola USP-1, Suntola USP-2*]. Jej istotą jest samoograniczający się proces wzrostu oraz sekwencyjność osadzania warstwy. Żądany materiał można otrzymać na wybranym podłożu w oparciu o syntezę między tworzącymi go prekursorami pierwiastkowymi lub o reakcję pojedynczej (tudzież podwójnej¹⁷) wymiany chemicznej między reagentami. W takim przypadku każdy z reagentów, podawanych naprzemiennie do komory wzrostu reaktora ALD, dostarcza jednego rodzaju atomów tworzących związek docelowy, równomiernie osadzający się na podłożu¹⁸.

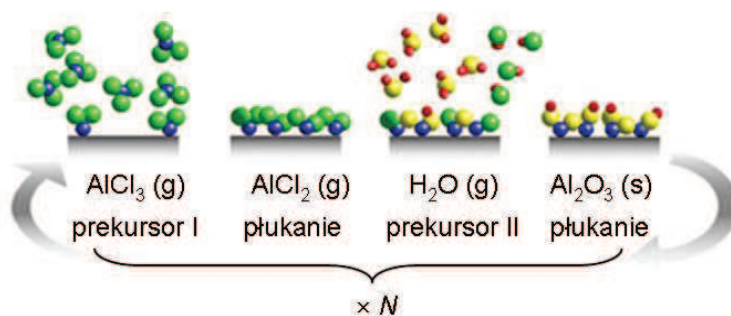
Grubość otrzymywanej warstwy jest determinowana liczbą cykli procesu wzrostu, przy czym jeden cykl ALD można schematycznie zobrazować następująco (zob. rys. 1.):

prekursor I → płukanie komory → prekursor II → płukanie komory → prekursor I → ...

¹⁶W polskojęzycznych pracach naukowych metoda *Atomic Layer Deposition (ALD)* jest również określana jako „Osadzanie Warstw Atomowych”, przy czym terminologii polskiej i angielskiej w tym przypadku używa się zamiennie.

¹⁷Reakcję podwójnej wymiany wykorzystano osadzając wszystkie struktury będące przedmiotem zadań badawczych.

¹⁸Warto wspomnieć, że w metodzie ALD równomierność osadzania warstwy na podłożu jest bardziej związana z kontrolą saturacji (wysycenia) reakcji powierzchniowych i jednorodnością rozkładu temperatury, niż z warunkiem jednorodności strumienia docierających do podłoża prekursorów.



Rys. 1. Reakcja podwójnej wymiany między chlorkiem glinu i wodą, obrazująca otrzymywanie tlenku glinu metodą ALD. Rysunek, obejmujący pojedynczy cykl ALD zaczerpnięty z [Pakkala HDT10 s. 365].

W przytoczonym schemacie należy zwrócić szczególną uwagę na następujące po podaniu każdej dawki prekursora płukanie komory reakcyjnej za pomocą niereaktywnego gazu¹⁹, dzięki czemu kontakt między partnerami chemicznymi reakcji zachodzi jedynie na powierzchni podłoża. Uzyskana w ten sposób eliminacja możliwości reakcji w objętości komory jest jedną z zasadniczych cech procesu ALD (odróżniającą go np. od metody *Chemical Vapor Deposition* – CVD). Umożliwia ona stosowanie nawet bardzo reaktywnych prekursorów organicznych do wzrostu warstw i przez to dodatkowe obniżenie temperatury osadzania. Jak zostanie pokazane w dalszej części autoreferatu, z punktu widzenia prowadzonych prac eksperymentalnych miało to zasadnicze znaczenie.

Zapewnienie odpowiedniej temperatury wzrostu jest w procesie ALD kluczowe z kilku powodów, z których przede wszystkim wymienić należy stabilność chemiczną prekursorów, oraz pełne wysycenie zachodzących reakcji chemicznych. Bardzo duże znaczenie ma również dostarczenie odpowiedniej energii do zajścia reakcji oraz efektywna desorpcja jej produktów ubocznych z powierzchni podłoża przed podaniem kolejnej dawki prekursora. Z tego względu istotną rolę odgrywa tzw. „okno wzrostu procesu ALD”, na które wpływ ma nie tylko temperatura osadzania, ale również czasy płukania komory oraz dawki prekursorów. Więcej szczegółów odnośnie okna wzrostu można znaleźć w [Suntola HCG94].

Niezbyt wysokie w porównaniu z innymi technikami tempo wzrostu w metodzie ALD jest z kolei rekompensowane, jeśli rozpatrywać jej wydajność pod względem kryterium objętości. Możliwość osadzania na dużych powierzchniach (nawet rzędu 1,4m²) o skomplikowanym kształcie sprawia, że technika ta znajduje szerokie zastosowanie w przemysłowej produkcji np. wyświetlaczy wielkoformatowych, czy różnego rodzaju powłok ochronnych [Pakkala HDT10].

W trakcie prowadzonych prac eksperymentalnych wykorzystano cienkie warstwy i struktury cienkowarstwowe otrzymane z użyciem następujących prekursorów: dietylocynk (DEZn, Zn(C₂H₅)₂), trójmetyloaluminium (TMA, Al(CH₃)₃), tetrakis(dimethylamido)hafnium (IV) (TDMAH, Hf[(CH₃)₂N]₄), woda dejonizowana (H₂O), względnie woda amoniakalna²⁰ (NH₄OH), służąca jednocześnie jako prekursor tlenu i źródło domieszki azotowej w warstwach ZnO:N. Wzrost warstw odbywał się w reaktorach *Savannah100* firmy *Cambridge NanoTech* oraz *BENEQ TFS-200* według następujących reakcji wymiany podwójnej (zakresy temperatur odpowiednich procesów ALD, dla zachowania przejrzystości autoreferatu zostaną podane przy omawianiu konkretnych zagadnień badawczych):

warstwy ZnO:



¹⁹W laboratorium Zespołu ON4.2 IF PAN jako gaz neutralny wykorzystuje się do tego celu azot.

²⁰Roztwór (NH₃)_{aq} o stężeniu 25 – 30%.

warstwy HfO₂:



warstwy Al₂O₃:



Kolejna część autoreferatu poświęcona będzie właściwemu omówieniu wyników badań, ukierunkowanych na osiągnięcie celów naukowych cyklu prac habilitacyjnych [H1] – [H7]. Dyskutowane w niej zagadnienia dotyczyć będą kolejno: wpływu defektów rodzimych na transport ładunku w cienkich warstwach i strukturach zawierających niedomieszkowany materiał ALD-ZnO, możliwości konstrukcji homozłącza ZnO z wykorzystaniem warstw ZnO domieszkowanych azotem oraz kodomieszkowanych azotem i glinem, a także opisu procesów transportu w złączach prostujących zawierających ZnO i przekładki dielektryczne (HfO₂, Al₂O₃). Na zakończenie przedstawiona zostanie charakterystyka struktur wielowarstwowych HfO₂/Al₂O₃ otrzymanych metodą ALD jako elementów pamięciowych typu CTM wraz z opisem możliwości optymalizacji ich parametrów elektrycznych.

3. Struktury złączowe wykorzystujące cienkie warstwy tlenku cynku otrzymane techniką Osadzania Warstw Atomowych (ALD) – opis cyklu publikacji naukowych [H1]–[H7]

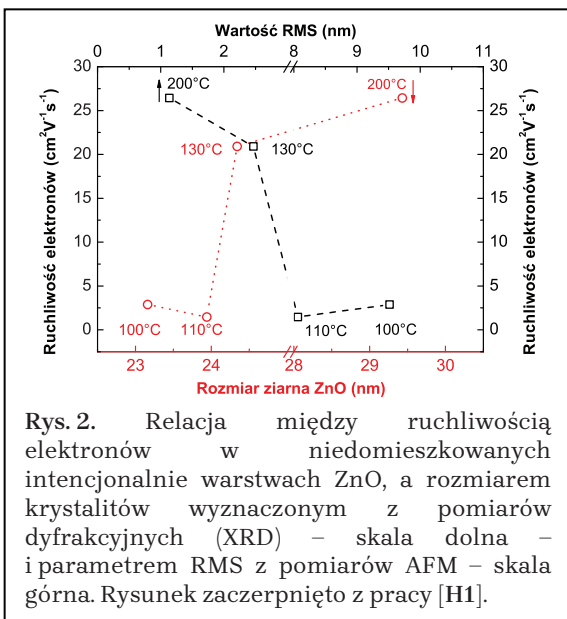
3.1. Identyfikacja i kontrola defektów rodzimych w niedomieszkowanych warstwach ALD-ZnO. Struktura defektowa heterozłącza *n*-ZnO/*p*-GaN w zakresie temperatur 77 – 330K ([H1], [H2])

Celem zrozumienia wpływu defektów rodzimych w ZnO na transport nośników ładunku w temperaturze pokojowej w ramach publikacji [H1] przebadano serię warstw tego tlenku otrzymaną w przedziale temperatur 100°C – 200°C. Należy tu zaznaczyć, że temperatura osadzania była jedynym parametrem procesu wzrostu podlegającym zmianom w ramach dyskutowanej serii, podczas gdy pozostałe – tzn. dawki prekursorów/czasy płukania komory reaktora pozostawały stałe, wynosząc odpowiednio: dla DEZn: 20 ms/8 s oraz dla H₂O: 20 ms/20 s. Wzrost ZnO na podłożach krzemowych, kwarcowych oraz szklanych, obejmujący każdorazowo 1000 cykli ALD, przebiegał według reakcji (1), skutkując materiałem polikrystalicznym o grubości w zakresie 135 – 180 nm.

Jak zaobserwowano wykonując w początkowym etapie prac analizę morfologii powierzchni otrzymanych warstw za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM), ich szorstkość mierzona parametrem RMS²¹ malała od ok. 9 do ok. 1 nm, wraz z temperaturą osadzania rosnącą od 100 do 200°C., przy czym warstwy otrzymane w wyższych temperaturach wykazywały wyraźną tendencję do wzrostu z osią *c* skierowaną prostopadle do podłoża (w orientacji (00.2)), co pozostaje w zgodzie z wcześniejszymi badaniami, opisanymi m.in. w publikacji [Kowalik JCG09]. Relacje między rozmiarem ziarna, chropowatością powierzchni i ruchliwością elektronów (μ)²², przedstawione na rys. 2., skłaniają zaś do sformułowania tezy, iż wielkość krystalitu ZnO nie jest w przypadku dyskutowanych warstw dominującym czynnikiem ograniczającym parametr μ . Jak bowiem można zauważyć, zwiększenie rozmiaru ziarna o 1 nm pomiędzy warstwami ZnO otrzymanymi odpowiednio w 110 i 130°C pociąga za sobą wzrost ruchliwości elektronów sięgający jednego rzędu

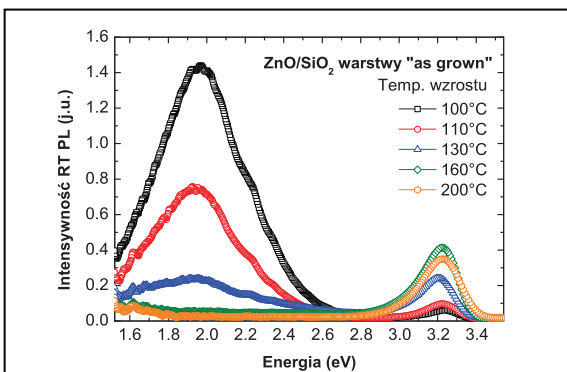
²¹ang. Root Mean Square.

²²Wyznaczoną z pomiarów efektu Halla prowadzonych w konfiguracji Van der Pauwa na próbkach o wymiarach 10×10mm.



wynosi około $9,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ w temp. pokojowej [Roth PRB82], co oznacza, że opisane tu zjawiska należy brać pod uwagę rozważając procesy transportu w warstwach ZnO osadzanych w temperaturach rzędu 200°C , dla których zmierzona koncentracja swobodnych elektronów była rzędu $8,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Z pomiarów krawędzi absorpcji optycznej omawianych warstw²³ wynika natomiast, że rosnąca wraz z temperaturą osadzania koncentracja elektronów (od $n \approx 1,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dla ZnO otrzymanego w temperaturze 100°C , aż do $n \approx 8,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ dla uzyskanego w 200°C) przekłada się na wyraźny efekt Bursteina-Mossa, przy czym zaobserwowane przesunięcie energetyczne sięga ok. 70 meV. Co ciekawe, zachodzi wyraźna antykorelacja między koncentracją nośników w warstwie, a intensywnością szerokiego pasma emisji w widmach fotoluminescencyjnych, (PL) wiążanego z obecnością głębokich defektów w ZnO (por. z rys. 3, przedstawiający odpowiednie dane PL, zebrane w temperaturze pokojowej w zakresie energii 1,6 – 3,4 eV).



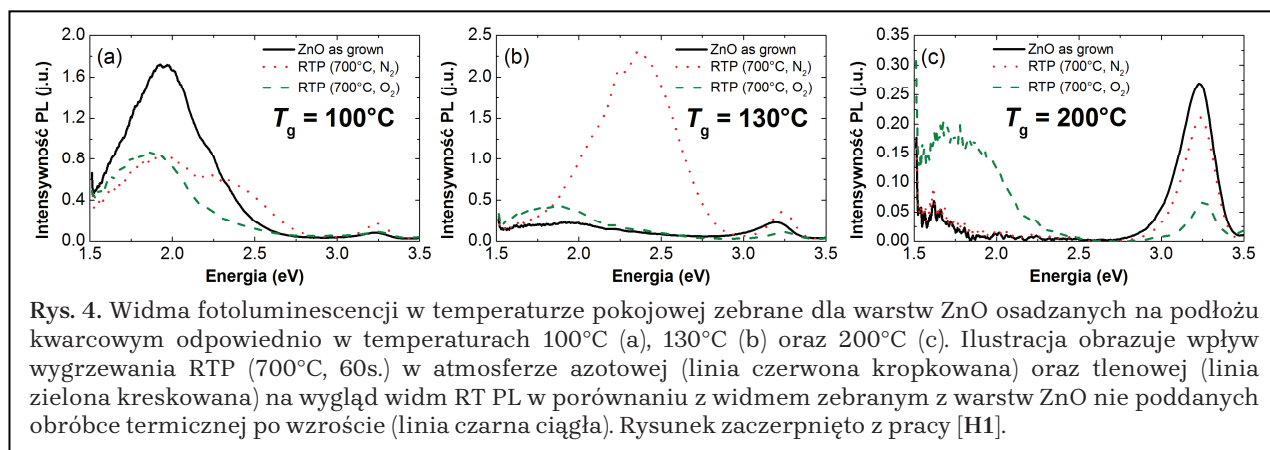
wielkości ($\sim 2 \rightarrow \sim 20 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Zachowanie takie sugeruje związek parametrów elektrycznych warstw z ich składem chemicznym (w tym ze stosunkiem zawartości tlenu do cynku) [Guziewicz SST12]. Ponadto, mechanizm rozpraszania nośników (wpływający na procesy transportu) wiąże się też ściśle z ich koncentracją w materiale. Otóż, jeśli koncentracja elektronów w półprzewodniku przekracza pewną wartość krytyczną n_c (tzw. kryterium Motta), powyżej której zachodzi przejście do zachowania metalicznego (tzw. przejście izolator – metal), należy zakładać, że bariery potencjału związane z granicami ziaren są na tyle niewielkie (sięgające kilku Å), aby aktywny był mechanizm tunelowania nośników. Zgodnie z danymi literaturowymi, dla ZnO wartość n_c

może sugerować, że przy niższych temperaturach wzrostu efekty kompensacyjne w ALD-ZnO odgrywają znaczną rolę [Wu APL01, Vanheusden APL96]. Zwiększająca się intensywność luminescencji krawędziowej wskazuje z kolei na lepszą jakość krystalograficzną warstw otrzymywanych w temperaturach bliższych 200°C .

W dalszej części prac, ukierunkowanej na dokładniejszą analizę opisanych zjawisk, przeprowadzono serię pomiarów fotoluminescencyjnych na omawianych warstwach poddając je wcześniejszemu jednoninutowemu wygrzewaniu RTP²⁴ w temp. 700°C , w atmosferze azotu oraz tlenu.

²³ Wykonanych dzięki współpracy z Instytutem Fizyki Ciała Stałego Bułgarskiej Akademii Nauk (ISSP-BAS) w Sofii.

²⁴ ang. Rapid Thermal Processing.



Jak zauważono, wpływ wygrzewania na widma fotoluminescencji warstw ALD-ZnO osadzanych w temperaturach do 130°C w porównaniu z materiałem „as grown” (bez obróbki termicznej) jest jakościowo podobny do przedstawionego na rys. 4a. Dla ZnO otrzymywanego w temperaturach wyższych zachowanie intensywności luminescencji pochodzącej od głębokich defektów w wyniku wygrzewania ulega wyraźnej zmianie (por. z rys. 4b., 4c.), o czym będzie mowa poniżej. Tymczasem, wygrzewanie warstw o temp. wzrostu do 130°C w obu typach atmosfery łączy się ze spadkiem intensywności pasma emisji zakresie 1,5 – 2,4 eV, przy czym efekt jest nieco bardziej widoczny po zastosowaniu warunków bogatych w tlen. Wygrzewanie w tlenie powoduje ponadto przesunięcie tej emisji (składającej się najprawdopodobniej z dwóch dominujących podpasem o intensywności maksymalnej w pobliżu 1,9 eV oraz 2,3 eV) w kierunku czerwieni (niższych energii) w stosunku do odnośnego maksimum, zarejestrowanego dla ZnO „as grown”. Według doniesień literaturowych [Gomi JJAP03, Tam JPCB06] związane jest to z obecnością defektów w podsieci cynkowej ZnO (luki). Równoczesne gaszenie emisji w obszarze „zielonym” (2,25 – 2,30 eV; 540 – 550 nm) wskazuje zaś na efektywne zmniejszenie aktywności optycznej defektów związanych z lukami tlenowymi. Podobne zachowanie obserwuje się po ekspozycji warstw na atmosferę azotową, aczkolwiek efekt nie jest tak ewidentny, szczególnie w przypadku podpasma o maksimum w $E \approx 2,3$ eV.

Radykalne wzmocnienie intensywności emisji „defektowej” w okolicy $E \approx 2,3$ eV zaobserwowano natomiast w warstwach otrzymywanych w 130°C (rys. 4b.) po ich wygrzewaniu w azocie. Fakt ten stanowi argument potwierdzający powyższe przypuszczenia, dotyczące wkładu defektów związanych z lukami tlenowymi (jako niepodatnymi na kompensację w atmosferze azotowej) do świecenia ZnO w tym zakresie energii. Dodatkowo, co widać na rys. 4c., obrazującym widma RT PL zebrane z warstw otrzymanych w 200°C, na skutek ich wygrzewania w O₂ ponownie obserwuje się charakterystyczne maksimum emisji w obszarze świecenia czerwonego, podczas gdy luminescencja w energiach odpowiadających widzialnemu światłu zielonemu pozostaje wygaszona.

Powyższe wnioski znajdują dodatkowe odzwierciedlenie w opublikowanych wynikach wcześniejszych badań warstw ALD-ZnO za pomocą technik XPS²⁵ oraz RBS²⁶ [Guziewicz SST12]. Wynika z nich bowiem, iż warstwy osadzone w temperaturach rzędu 100°C zawierają większą ilość tlenu, niż te otrzymywane w 130°C. Wyjaśnia to po części przyczynę słabszej luminescencji, obserwowanej w zakresie ok. 2,3 eV w ALD-ZnO hodowanym w 100°C, po jego wygrzewaniu w warunkach bogatych w azot. Podobne konkluzje wysnuto również w pracach [Murmu JAP11] oraz [Kennedy JAC14], poruszających tematykę implantowanych

²⁵ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy.

²⁶ang. Rutherford Backscattering Spectrometry.

gadolinem litych kryształów ZnO, uzyskanych metodą hydrotermalną. Jak twierdzą autorzy w/w publikacji, na skutek wygrzewania w przedziale temperatur 650 – 750°C w warunkach próżniowych oraz bogatych w tlen, w HT-ZnO:Gd zauważono wygaszenie świecenia w obszarze „zielonym” z równoczesnym przesunięciem maksimum emisji w kierunku widzialnego światła żółtego i czerwonego, przypisując te efekty odpowiednio modyfikacji podsięci tlenowej oraz cynkowej w matrycy ZnO.

W oczywisty sposób procesy wygrzewania nie pozostają bez wpływu na parametry elektryczne dyskutowanych warstw ALD-ZnO. Wygrzewanie RTP w tlenie prowadzi bowiem do radykalnego spadku koncentracji elektronów, sięgającego trzech rzędów wielkości w porównaniu z warstwami nie poddanymi obróbce termicznej (n : 10^{19} – 10^{16} cm⁻³). Znaczny spadek dotyczy też ruchliwości nośników, która po wygrzewaniu nie przekracza 6,5 cm²V⁻¹s⁻¹. Co ciekawe, wygrzewanie w warunkach azotowych nie prowadzi do tak drastycznego spadku koncentracji elektronów (maksymalnie 1,5 rzędu wielkości), natomiast w warstwach osadzanych w 130°C zaobserwowano nawet wzrost ruchliwości do ok. 25 cm²V⁻¹s⁻¹. Jak sugerują prace [Kennedy ApSS16, Kennedy CAP06], możliwy jest związek takiego zachowania ze zmniejszoną w wyniku wygrzewania zawartością w ZnO międzywęzłowego wodoru (H_i), lub kompleksów wodoru z luką tlenową (H-V_o). Pozostaje to w zgodzie z przeprowadzonymi na warstwach ZnO badaniami SIMS, z których wynika, że całkowity udział procentowy wodoru po wygrzewaniu maleje o około jeden rząd wielkości.

Dodatkowo, zestawienie wspomnianego wyżej wzrostu ruchliwości po wygrzewaniu w azocie z jednoczesnym spadkiem koncentracji elektronów w warstwie osadzonej w 130°C oraz z zachowaniem luminescencji przedstawionym na rys. 4b. pozwala twierdzić, iż w analizowanych warstwach ALD-ZnO istnieje defekt wykazujący tendencję do aktywności w podsięci cynkowej oraz wprowadzający stany akceptorowe [Hamad TSF05]. Celem pełniejszego spojrzenia na niniejszy problem przeprowadzono bardziej szczegółową analizę pasma luminescencji w warstwach ALD-ZnO w zakresie energii $1,53 \leq E \leq 2,75$ eV, dokonując jego rozkładu na poszczególne wkłady opisane funkcją Gaussa. Jak można zaobserwować na rys. 5., przedstawiającym taki rozkład dla widma RT PL zebranego z warstwy otrzymanej w 100°C, ma on dość skomplikowany charakter, ze względu na konieczność każdorazowego wykorzystania od trzech do pięciu komponentów gaussowskich. Jak widać ze środkowej części rys. 5., wygrzewanie warstw w atmosferze azotowej przekłada się na znaczne procentowe zwiększenie (w porównaniu do warstwy „as grown”) luminescencji w zakresie energii 2,23 – 2,38 eV ($-20,1 \rightarrow -37,6$ %²⁷). Według danych literaturowych [Nikitenko ZnO05, Lin APL01, Xu NIMB03], świecenie to wiąże się najprawdopodobniej z defektami w podsięci tlenowej ZnO (typu V_o lub O_{Zn}). Warto wspomnieć, że bardzo podobną cechę rozkładów tej części widma RT PL zaobserwowano dla warstw osadzanych w 110, 130 oraz 160°C. Odnosząc powyższe do opisanego wcześniej zachowania koncentracji elektronów, można zatem stwierdzić, że luki tlenowe mimo charakteru głębokiego donora w ZnO wpływają częściowo na przewodnictwo ZnO. Co zaś dotyczy roli defektu O_{Zn} – z powodu wysokiej energii tworzenia uważa się, że jego wpływ na przewodnictwo ZnO jest raczej ograniczony [Janotti RPP09].

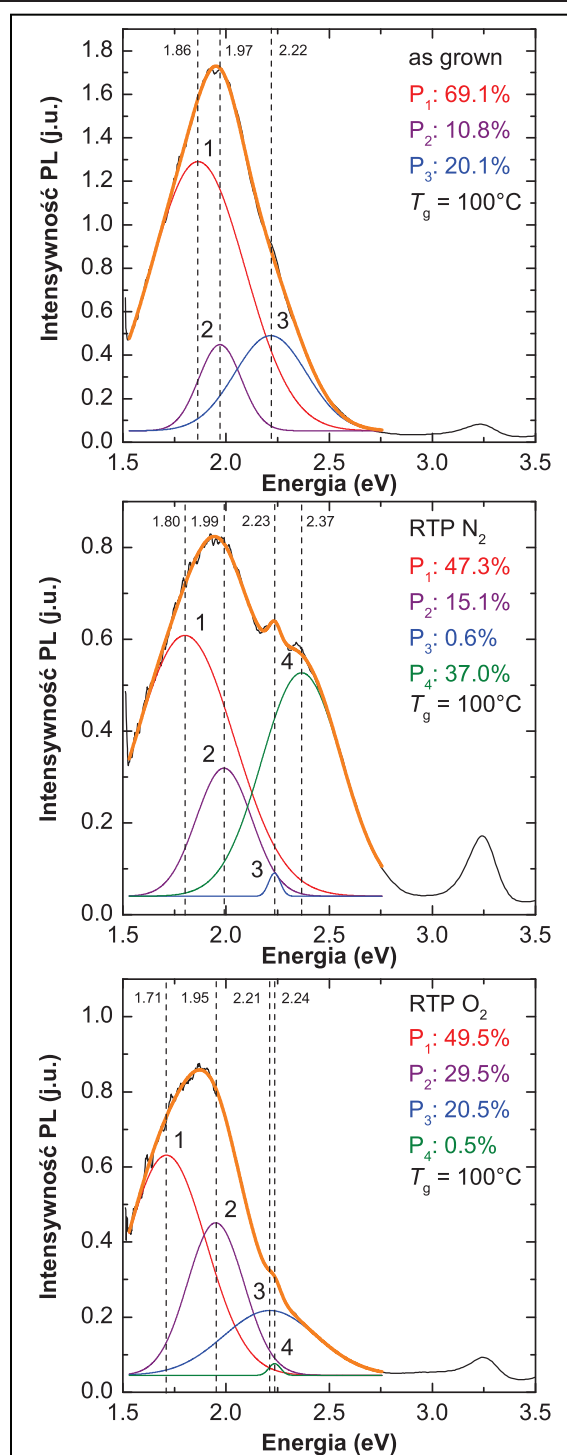
Analizując wpływ na luminescencję „defektową” ZnO wygrzewania w warunkach tlenowych należy podkreślić, że w tym przypadku, w przeciwieństwie do efektu obserwowanego po wygrzewaniu w atmosferze N₂, następuje energetyczne przesunięcie dominującego maksimum luminescencji do wartości 1,71 – 1,72 eV, podczas gdy dyskutowana poprzednio intensywność luminescencji w obszarze widma odpowiadającym światłu

²⁷Dla warstwy ZnO osadzonej w 130°C zmiana ta wynosi nawet $-30\% \rightarrow -96,4\%$. Wkład procentowy poszczególnych komponentów gaussowskich oszacowano biorąc wartość całki z obwiedni (kolor pomarańczowy na rys. 5.) za 100%.

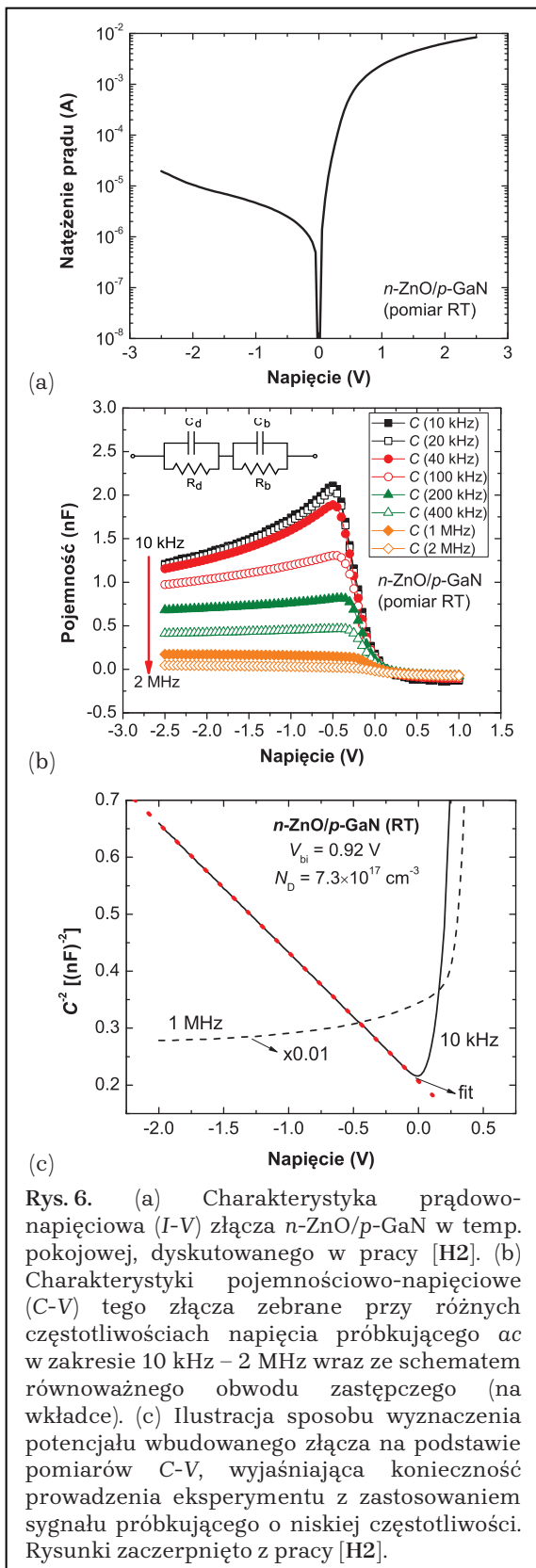
zielonemu ulega wyraźnemu zmniejszeniu, lub wygaszeniu. Jest to, jak szeroko opisano w pracy [H1], szczególnie widoczne w przypadku warstw ALD-ZnO uzyskanych w temperaturze 130°C, dla których zanotowano spadek intensywności luminescencji w „zielonym” fragmencie widma z poziomu 30% do 14,7%. Warto jednocześnie zauważyć, że dla warstwy ZnO otrzymanej w 100°C (zob. dolna część rys. 5.) wkład luminescencji z maksimum w 1,71 eV obejmuje 49,5 % całego analizowanego zakresu pasma związanego z obecnością defektów (1,53 – 2,75 eV). Obserwowane zachowanie przypisywane jest w literaturze stanom związanym z lukami cynkowymi w ZnO [Nikitenko ZnO05, Anantachaisilp JL15]. Ponadto dowodzi to, że wygrzewanie w warunkach bogatych w tlen aktywnie niweluje wpływ luk tlenowych na kompensację elektryczną w ZnO, a także wpływa na luminescencję z poziomów defektowych odpowiadających niektórym stanom zjonizowanym (np. V_o^+ [Lima JIM01, Vlasenko PRB05]) w tym materiale.

Z przedstawionych tu rozważań wynika jednoznacznie, że kwestia fizyki defektów rodzimych i ich wpływu na właściwości transportowe tlenku cynku pozostaje w dalszym ciągu, mimo znacznej (i nieustannie wzrastającej) liczby doniesień literaturowych, niezwykle skomplikowana, a jej badania, w zależności od zaplanowanych celów, wymagają niekiedy zastosowania zaawansowanych metod eksperymentalnych. Szczególnie użyteczne są tu metody pozwalające analizować zmiany kinetyki pojemności prostującego złącza półprzewodnikowego, np. pod wpływem odpowiednio dobranego impulsu napięciowego. Za ich pomocą można bowiem uzyskać wgląd w strukturę defektową półprzewodnika w szerokim zakresie temperatur. Dalsza część autoreferatu poświęcona będzie zwięzłemu opisowi takich właśnie eksperymentów prowadzonych z użyciem złącza n -ZnO/ p -GaN.

Złącze będące przedmiotem rozważań zawartych w pracy [H2] otrzymano osadzając metodą ALD w temperaturze 100°C niedomieszkowaną warstwę tlenku cynku (n -ZnO) o grubości około 1100 nm na podłożu z azotku galu. Podłoże GaN (~500 nm) uzyskane zostało w temperaturze 1050°C, techniką



Rys. 5. Rozkład widma RT PL zebranego z warstwy ALD-ZnO otrzymanej w 100°C bez obróbki termicznej (górną). Porównanie z widmami otrzymanymi po wygrzewaniu RTP warstwy ZnO w azocie (700°C, 1 min.) – w środku oraz w tlenie (700°C, 1 min.) – na dole pokazuje przesunięcia maksimum emisji defektowej związane ze zmieniającym się wkładem od poszczególnych defektów (por. opis w tekście). Podobne rozkłady wykonano dla pozostałych warstw w dyskutowanej serii, hodowanych w 110, 130, 160 oraz 200°C. Rysunek zaczerpnięty z pracy [H1].



MetalOrganic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE) na Uniwersytecie w Bremie. Celem osiągnięcia w nim przewodnictwa dziurowego, na etapie wzrostu zastosowano domieszkowanie magnezem, otrzymując koncentrację dziur na poziomie $p \approx 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Dalsze szczegóły odnośnie procesu wzrostu podłoża można znaleźć w publikacji [Figge APL02].

Należy tu podkreślić, że ze względu na bardzo znaczne wymagania dotyczące zarówno parametrów elektrycznych materiałów tworzących złącze jak i na specyfikę samej metodologii badawczej, pomiary wykorzystujące analizę kinetyki pojemności w znakomitej większości wykonuje się obecnie na strukturach budowanych w oparciu o lite kryształy ZnO. Powodem tego jest fakt, że kryształy takie, wytworzone np. wspomnianą już metodą hydrotermalną wykazują dostatecznie niską koncentrację swobodnych elektronów. W tym świetle przedstawione powyżej rozważania na temat wpływu defektów rodzimych na parametry elektryczne cienkich warstw ZnO i możliwości ich wydajnej regulacji poprzez dostosowanie w szczególności temperatury procesu ALD nabierają jeszcze bardziej istotnego znaczenia.

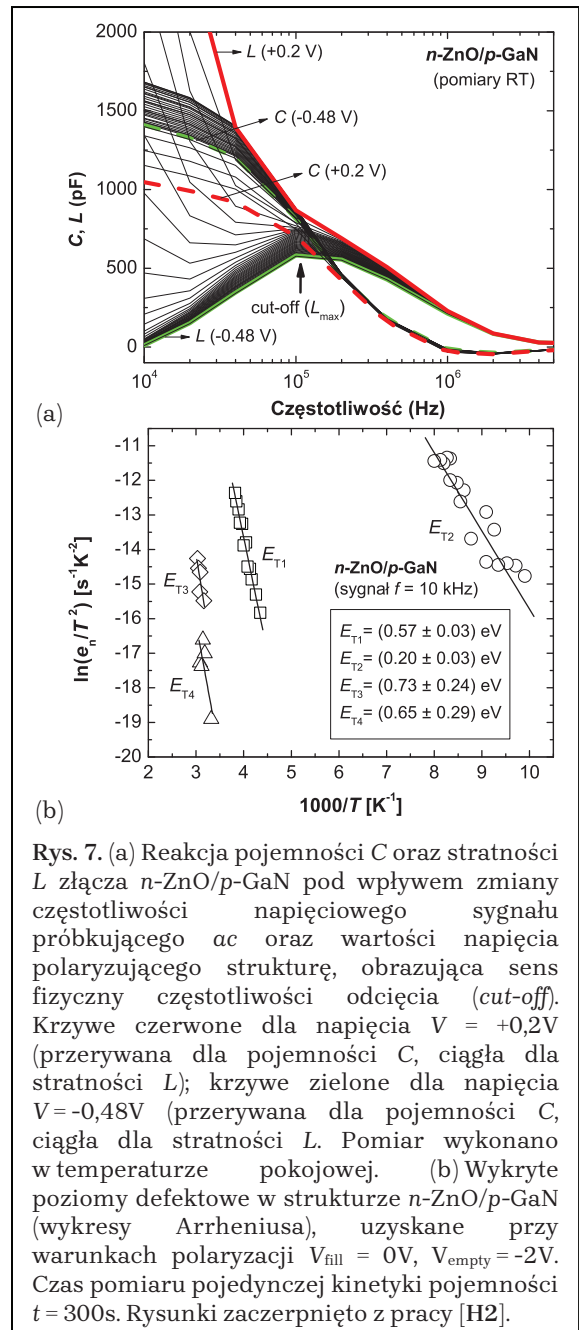
Osadzając bowiem materiał n -ZnO w temperaturze 100°C uzyskano w nim koncentrację nośników rzędu $n \approx 7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, przy czym wartość ta została potwierdzona niezależnie przez pomiar efektu Halla na próbce referencyjnej ZnO osadzonej na szkłe oraz w wyniku pomiarów pojemności złącza ZnO/GaN, o czym będzie mowa poniżej. Jako punkt wyjścia do bardziej zaawansowanych pomiarów właściwości elektrycznych przedmiotowej struktury metodą wykorzystującą niektóre elementy spektroskopii admitancyjnej [Kanai JJAP90] posłużyły charakterystyki: prądowo-napięciowa (I - V) oraz pojemnościowo-napięciowa (C - V), widoczne na rys. 6a. oraz 6b. Jak zaobserwowano, otrzymana dioda wykazywała stabilny efekt prostowania

sięgający trzech rzędów wielkości przy napięciu polaryzującym $\pm 2 \text{ V}$, co czyniło ją obiecującą z punktu widzenia dalszych badań. Znacznie bardziej istotne okazały się tu jednak wnioski wypływające z rys. 6b, na którym przedstawiono pomiary charakterystyki C - V , dowodzące konieczności prowadzenia eksperymentu przy wykorzystaniu sygnału próbkującego ac o niskiej częstotliwości ze względu na występowanie tzw. „częstotliwości odcięcia”, powyżej

której obserwacja jakichkolwiek zmian pojemności złącza pod wpływem przyłożonego napięcia przestaje być możliwa. Zjawisko to można wyjaśnić, opierając się na schemacie równoważnego obwodu zastępczego badanego złącza, widniejącym na wkładce do rys. 6b. Obwód taki zawiera dwie pętle RC, odnoszące się odpowiednio tylko do obszaru zubożonego złącza ZnO/GaN (R_d , C_d) jak i do całości struktury (R_b , C_b). W typowych warunkach zachodzi: $R_d \gg R_b$ oraz $C_d \gg C_b$, co przy niskich częstotliwościach sygnału przekłada się na pomiar pojemności C_d oraz oporności R_d . Pomiar przy częstotliwościach wysokich powoduje zaś konieczność uwzględnienia sumy $C_d + C_b$, uniemożliwiając tym samym obserwację zmian mierzonej pojemności. Opisany problem widać dokładnie również na rys. 6c., ukazującym sposób wyznaczenia potencjału wbudowanego (V_{bi}) badanej struktury na podstawie zależności $C^{-2}(V)$, z której wynika, że $V_{bi} = 0,92$ V; jest to wykonalne jedynie z użyciem napięciowego sygnału próbkującego o częstotliwości rzędu 10 kHz, gdyż przy częstotliwościach wyższych nośniki prądu nie reagują wystarczająco szybko na zmiany pola elektrycznego w złączu, co skutkuje pomiarem odpowiedzi nie mającej sensu fizycznego (por. czarna linia przerywana na rys. 6c.). Jednym z powodów takiego zachowania, jest niewątpliwie relatywnie niska ruchliwość elektronów w cienkich warstwach ZnO (w opisywanym przypadku $\mu_{ZnO} \approx 50$ cm²V⁻¹s⁻¹).

Znaczenie poruszony wyżej kwestii częstotliwości odcięcia w kontekście rozważanego złącza ZnO/GaN dobrze obrazuje rysunek 7a., przedstawiający pomiary pojemności (C) oraz stratności²⁸ (L) struktury w funkcji częstotliwości sygnału próbkującego. Z przedstawionej ilustracji wynika, że pojemność diody reaguje prawidłowo na zmiany przyłożonego napięcia w zakresie od -0,48V do +0,2V tylko wówczas, jeśli częstotliwość ta jest niższa niż 100 kHz.

Wykorzystując tę informację, dalsze pomiary kinetyki pojemności, pozwalające na lokalizację i opis poziomów defektowych w złączu n -ZnO/ p -GaN prowadzono w zakresie temperatur 77 – 330 K, wykorzystując sygnał o częstotliwości $f = 10$ kHz. Tak dobrana wartość częstotliwości, w połączeniu z koncentracją nośników w obu częściach struktury spełniającą warunek $n_{ZnO} < p_{GaN}$ pozwala wnioskować o próbkowaniu warstwy zubożonej przesuniętej w stronę ZnO. Wartość napięcia zapełniającego poziomy pułapkowe ustalono na $V_{fill} = 0$ V, opróżniano je zaś napięciem $V_{empty} = -2$ V. Kinetykę pojemności mierzono przez czas $t = 300$ s po jednosekundowym impulsie zapełniającym. Dokładna charakterystyka poziomów obejmowała



Rys. 7. (a) Reakcja pojemności C oraz stratności L złącza n -ZnO/ p -GaN pod wpływem zmiany częstotliwości napięciowego sygnału próbkującego ac oraz wartości napięcia polaryzującego strukturę, obrazująca sens fizyczny częstotliwości odcięcia (*cut-off*). Krzywe czerwone dla napięcia $V = +0,2$ V (przerywana dla pojemności C , ciągła dla stratności L); krzywe zielone dla napięcia $V = -0,48$ V (przerywana dla pojemności C , ciągła dla stratności L). Pomiar wykonano w temperaturze pokojowej. (b) Wykryte poziomy defektowe w strukturze n -ZnO/ p -GaN (wykresy Arrheniusa), uzyskane przy warunkach polaryzacji $V_{fill} = 0$ V, $V_{empty} = -2$ V. Czas pomiaru pojedynczej kinetyki pojemności $t = 300$ s. Rysunki zaczerpnięto z pracy [H2].

²⁸Stratność L zdefiniowana jest jako iloraz konduktancji złącza G i częstotliwości ω sygnału próbkującego.

natomiast oprócz ich lokalizacji energetycznej względem krawędzi pasma przewodnictwa (E_c) także wyznaczenie koncentracji pułapek (N_T) oraz oszacowanie przekroju czynnego (σ_n) na wychwyty nośników, przy wykorzystaniu zależności dostępnych m.in. w publikacjach [Dyba APPA09, Kanai JJAP90, Stallinga OEM09]. Szacując przekrój czynny przyjęto, że w ZnO występuje jedno dominujące minimum pasma przewodnictwa, zlokalizowane w punkcie Γ strefy Brillouina [Albrecht JAP99].

I tak, dla poziomów pułapkowych przedstawionych na rys. 7b otrzymano odpowiednio:

$$\begin{aligned} E_{T1} &= (0,57 \pm 0,03) \text{ eV}, N_{T1} = 4,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}, \quad \sigma_n^{T1} = 4,4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2; \\ E_{T2} &= (0,20 \pm 0,03) \text{ eV}, N_{T2} = 4,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}, \quad \sigma_n^{T2} = 1,0 \times 10^{-18} \text{ cm}^2; \\ E_{T3} &= (0,73 \pm 0,24) \text{ eV}, N_{T3} = 8,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}, \quad \sigma_n^{T3} = 8,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2; \\ E_{T4} &= (0,65 \pm 0,29) \text{ eV}, N_{T4} = 8,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}, \quad \sigma_n^{T4} = 6,3 \times 10^{-19} \text{ cm}^2. \end{aligned}$$

Zestawiając powyższe dane z doniesieniami literaturowymi można wnioskować o pewnej niejednoznaczności w kwestii powiązania istniejących w badanej strukturze poziomów pułapkowych z konkretnym typem defektu rodzimego. W pracy [Lajn JEM10] dyskutowany jest bowiem np. poziom o energii 0,24 eV poniżej dna pasma przewodnictwa (zatem zbliżonej do E_{T2}), przypisany przez [Liu SCTS11] do podwójnie zjonizowanych atomów cynku w pozycjach międzywęzłowych (Zn_i^{2-}), w stanie neutralnym wprowadzających poziom defektowy ulokowany w odległości około 30 – 40 meV poniżej E_c [Look PRL05, Lajn JEM10, Krajewski AM14]. O ile natomiast wnioski z publikacji [Liu SCTS11] znajdują poparcie także w badaniach opisywanych w pracach [Blatter PRB86, Han MChP02, Shohata JJAP80], tak już w publikacji [Auret APL02] autorzy nie wykluczają powiązania w/w energii z obecnością luk tlenowych w ZnO.

Dużo częściej z lukami tlenowymi wiązany jest natomiast poziom o energii 0,54 – 0,60 eV poniżej E_c (w pobliżu opisywanego w autoreferacie defektu E_{T1}). Interpretację taką można odnaleźć np. w publikacjach [Auret APL01], [Fernández-Hevia APL03], [Frank APA07] czy też [VandeWalle PhB01], przy czym ostatnia z wymienionych tu prac na gruncie teorii polemizuje z rolą V_o jako defektu aktywnie wpływającego na właściwości transportowe ZnO.

Odnośnie poziomów oznaczonych na rys. 7b. jako E_{T3} oraz E_{T4} należy zauważyć, że niepewność ich oszacowania sięga 30 – 40% wartości energii, co sprawia, że przypisanie ich do obecności konkretnego defektu w strukturze jest raczej kwestią dyskusyjną i wymagałoby dalszego potwierdzenia eksperymentalnego. Niemniej jednak istnieją prace, np. [Wang APL96], sugerujące związek tych poziomów z różnymi stanami ładunkowymi luki tlenowej. Autorzy cytowanej publikacji motywują taki wniosek m.in. możliwością dekoracji granic ziaren ZnO atomami tlenu.

Opisane powyżej badania optyczne i elektryczne struktury defektowej niedomieszkowanych warstw tlenku cynku wskazują zatem na obecność w nich głównie trzech typów defektów rodzimych – luk cynkowych, międzywęzłowego cynku oraz luk tlenowych. Z uwagi na toczącą się w literaturze obszerną dyskusję na temat ich roli we właściwościach transportowych tlenku (zob. wspomniana kilkakrotnie polemika dotycząca V_o), kolejna część autoreferatu dotyczyć będzie możliwości wykorzystania badanych warstw do wytworzenia homozłączeń ZnO. W tym kontekście przedyskutowany zostanie problem wpływu na właściwości elektryczne warstw poprzez kontrolowane wprowadzanie domieszki azotowej (akceptorowej) na etapie wzrostu, analizowany szczegółowo w publikacjach [H3] oraz [H4] cyklu habilitacyjnego.

3.2. Homozłącza ZnO:N/ZnO oraz ZnO:(N,Al)/ZnO otrzymane metodą ALD – kwestia optymalizacji parametrów elektrycznych ([H3], [H4])

Bezpośrednią przyczyną wspomnianej we wstępie asymetrii domieszkowania tlenu cynku, powodującej trudności z uzyskaniem w nim stabilnego dziurowego typu przewodnictwa jest charakterystyczne dla ZnO położenie poziomu Fermiego w pobliżu dna pasma przewodnictwa. Niemniej, utrzymująca się wysoka cena komercyjnie dostępnych materiałów takich jak GaN:Mg, mogących być efektywnym partnerem typu p w złączach p - n , wykorzystujących n -ZnO sprawia, że istnieje znaczna ilość doniesień literaturowych, skoncentrowanych na poszukiwaniu wydajnej domieszki akceptorowej dla ZnO. Rozwiązanie problemu stabilnego domieszkowania akceptorowego w tym materiale mogłoby otworzyć drogę do jego jeszcze szerszego zastosowania w elektronice, m.in. poprzez konstrukcję homozłącza ZnO, jako bardzo interesującej alternatywy dla wykorzystywanych obecnie struktur p - n . Złącze prostujące, oparte wyłącznie o ZnO zapewniłoby bowiem właściwe dopasowanie sieciowe, wzajemne ułożenie pasm i odpowiednią jakość międzypowierzchni, umożliwiając tym samym wydajniejsze sterowanie parametrami elektrycznymi poprzez lepszą kontrolę i zrozumienie wpływu defektów (zob. także prace [H1] oraz [H2]).

Oprócz wymienionych wcześniej pierwiastków grupy V układu okresowego, takich jak arsen, czy antymon, jako kandydatów na domieszki akceptorowe w ZnO rozpatruje się też litowce, tzn. lit [Lee AdvM11, Tsai JCG11], potas [Jun ML08] czy sód [Lin JAP09, Lin SSC08]. Obserwując pojawiające się odnośne publikacje można jednak stwierdzić, że jednym z najczęściej wykorzystywanych pierwiastków do domieszkowania akceptorowego ZnO (m.in. ze względu na podobny promień jonowy do tlenu), pozostaje azot.

W artykule [H3], poruszającym problematykę efektywnego domieszkowania ZnO na typ p oraz konstrukcji homozłącza ZnO wydajne domieszkowanie azotem uzyskano poprzez zastosowanie wody amoniakalnej (NH_4OH) jako jednego z prekursorów w procesie ALD. Wzrost warstw ZnO stanowiących części homozłącza w temperaturach 100°C oraz 130°C zapewnił z kolei – oprócz bardziej zrównoważonego stosunku zawartości tlenu do cynku [Guziewicz SST12] – także łatwiejszą kontrolę ilości wprowadzonej domieszki azotowej. Jak bowiem przekonują profile głębokościowe warstw (SIMS), zawartość domieszki azotu skaluje się ze stosunkiem liczby cykli ALD z prekursorem NH_4OH do liczby cykli z prekursorem H_2O . Podejście takie umożliwia osiągnięcie ilości azotu w ZnO w zakresie $10^{19} - 10^{21}$ at./ cm^3 .

Dążąc w początkowym etapie prac do uzyskania możliwie najmniejszej koncentracji swobodnych elektronów w domieszkowanych warstwach, testowano cztery sposoby wprowadzania azotu do ZnO, stosując NH_4OH (zamiast z H_2O) jako prekursor tlenowy w 1:4, 2:4, 3:4 lub wszystkich kolejnych (4:4) cyklach ALD. Postępując w ten sposób najniższą wartość koncentracji elektronów $n = 5,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ osiągnięto zastępując w co drugim cyklu ALD prekursor H_2O wodą amoniakalną. Zawartość azotu zgodnie z pomiarem SIMS wynosiła dla tego przypadku $\sim 10^{20}$ at./ cm^3 .

Celem konwersji do przewodnictwa dziurowego otrzymane warstwy ZnO:N poddano następnie obróbce termicznej (wygrzewaniu RTP) w atmosferze tlenowej (3 min. w temp. 800°C) oraz – porównawczo – azotowej (10 min. w temperaturach 325, 350, 375 oraz 400°C). Warto w tym miejscu podkreślić, że taki sposób aktywacji domieszki akceptorowej sprawdza się nie tylko w przypadku warstw ZnO:N, jak w publikacji [H3] oraz [Bian APL04, Chao SCT13, Wang SM14], ale również dla ZnO domieszkowanego pierwiastkami grupy I, np. litem [Tsai JCG11]. Co ciekawe, w ramach pracy [H3] zaobserwowano, że po wygrzewaniu warstw w atmosferze tlenowej w temperaturze 800°C efekt konwersji można osiągnąć jedynie w ZnO z mniejszą ilością azotu ($p = 1,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ z ruchliwością dziur $\mu = 6,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ dla zawartości

azotu $N \sim 10^{18}$ at./cm³ oraz $p = 4,5 \times 10^{16}$ cm⁻³ przy $\mu = 17,3$ cm²V⁻¹s⁻¹ dla $N \sim 10^{19}$ at./cm³), podczas gdy ZnO z większą ilością domieszki staje się na skutek wygrzewania materiałem wysokooporowym.

Nieco inaczej sytuacja wygląda natomiast w przypadku warstw wygrzewanych w azocie, gdzie konwersję zanotowano tylko po procesie RTP prowadzonym w 400°C, przy czym koncentracja dziur pozostawała wówczas na relatywnie niskim poziomie ($p \sim 9,0 \times 10^{14}$ cm⁻³).

Zjawisko przejścia domieszkowanego azotem ZnO na dziurowy typ przewodnictwa w wyniku wygrzewania można wyjaśnić zachodzącą wówczas dysocjacją kompleksu N_o-H [Monakhov APL05]. Kompleks ten powstaje w trakcie wzrostu warstwy, w wyniku wprowadzenia domieszki i jednoczesnej pasywacji wodorem azotu podstawiającego tlen²⁹ [Li APL05]. Wygrzewanie w warunkach tlenowych umożliwia proces konwersji, redukując ponadto wpływ kompensujących donorów V_o (por. również praca [H1]) [Kolkovsky SST14].

Rezultaty powyższych prac wykorzystano przy konstrukcji testowych homozłączy ZnO. Chcąc odseparować wpływ wysokooporowego podłoża Si(100) na parametry elektryczne struktur, osadzono na nim w pierwszym etapie metodą ALD 40 nm warstwę buforową ZnO, pokrytą następnie cienką (8 nm) powłoką Al₂O₃. Na tak przygotowanym podłożu otrzymano strukturę prostującą typu I, nanosząc w pierwszym kroku 80 nm tlenku ZnO:N w temperaturze 100°C, a następnie podobnej grubości niedomieszkowaną warstwę ZnO, hodowaną w 130°C, tak aby zapewnić koncentrację swobodnych elektronów na poziomie $n \sim 10^{18}$ cm⁻³. Całość struktury wykończono metalizacją omową Ti/Au.

Dla porównania, w strukturze typu II zamieniono kolejność partnerów homozłącza, osadzając najpierw warstwę *n*-ZnO, a następnie ZnO:N. W obu typach struktur testowano warstwy ZnO:N o różnej zawartości azotu – od 10¹⁹ do 10²¹ at./cm³. Odnośnie aktywacji domieszki azotowej w warstwach ZnO:N należy zaznaczyć, że niezbędne procesy wygrzewania w atmosferze azotu (10 min. w temperaturach 350°C oraz 400°C), jak również tlenu (3 min. w 800°C) w przypadku struktury typu I przeprowadzono przed osadzaniem warstwy *n*-ZnO, zaś w strukturze typu II – po wykonaniu całości homozłącza.

Wstępne pomiary charakterystyk *I-V* uzyskanych struktur, po wygrzewaniu w warunkach bogatych w tlen, wykazały w przypadku diody typu I współczynniki prostowania rzędu od 1,5 do 15 dla napięcia polaryzującego ± 2 V, natomiast w złączu typu II efektu prostowania nie zaobserwowano, najprawdopodobniej z powodu dyfuzji azotu z warstwy ZnO:N do całości struktury w wyniku wygrzewania.

Koncentrując się w kolejnej części badań na dalszej optymalizacji parametrów elektrycznych pierwszego typu złącza zauważono, że najlepszy współczynnik prostowania (rzędu 2×10^2 dla ± 2 V – zob. krzywa czerwona na rys. 8a., b.) uzyskano stosując warstwę ZnO:N o zawartości azotu $N \sim 10^{21}$ at./cm³, wygrzewaną w atmosferze azotowej (10 min. w temperaturze 400°C). Mając na uwadze konieczność zapobieżenia zjawisku dyfuzji azotu z upływem czasu do drugiego z partnerów homozłącza (górnej warstwy *n*-ZnO), zastosowano dodatkowy krok technologiczny, polegający na wprowadzeniu cienkiej (ok. 4 nm) przekładki dielektrycznej z tlenku glinu (III)³⁰ między warstwy ZnO tworzące diodę. Warto podkreślić, że wybór jako dielektryka Al₂O₃ podyktowany był doniesieniami literaturowymi, zgodnie z którymi glin, jako domieszka donorowa, w przypadku dyfuzji do warstwy górnej (*n*-ZnO), zapewnia stabilność jej przewodnictwa elektronowego, zaś w razie migracji do części dolnej

²⁹Jak zademonstrowano w publikacji [Guziewicz SST12], zawartość wodoru w warstwach ZnO otrzymanych w zakresie temperatur 100 – 130°C wynosi ok. 0,4 – 0,6% i jest wystarczająco wysoka dla utworzenia kompleksu N_o-H podczas wzrostu.

³⁰Warstwę Al₂O₃ otrzymano metodą ALD w 100°C według reakcji (3), stosując jako prekursor TMA oraz wodę dejonizowaną.

(ZnO:N) zabezpiecza, jako kodomieszka do azotu, pożądane przewodnictwo typu *p* [Yang AM12, Chou ApSS08] (szerzej o właściwościach elektrycznych kodomieszkowanych warstw ZnO:(N,Al) będzie mowa poniżej, przy okazji dyskusji wyników zawartych w pracy [H4]).

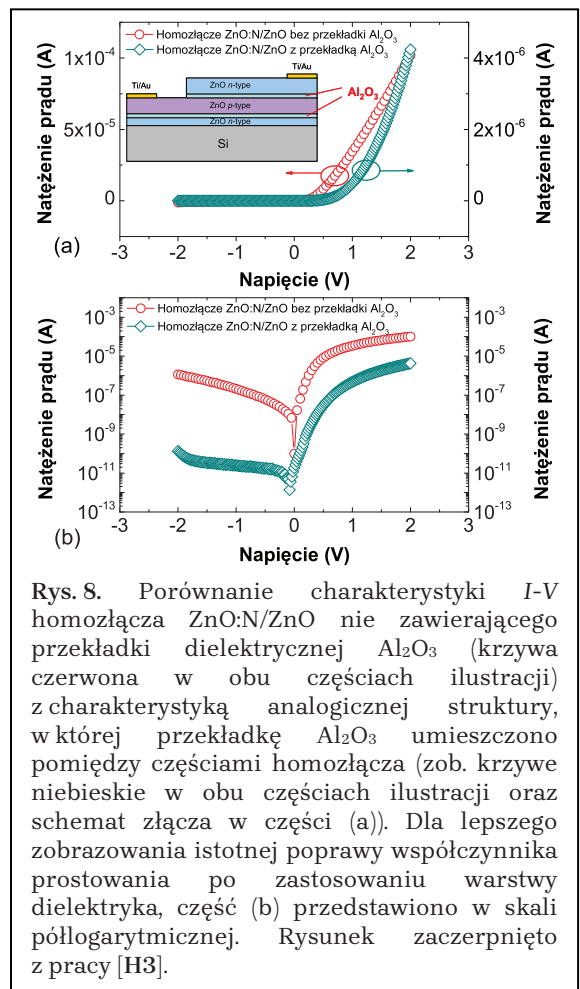
Dokonując pomiaru charakterystyki prądowo-napięciowej tak zmodyfikowanej struktury złączej odnotowano dalszy jej wzrost współczynnika prostowania o kolejne dwa rzędy wielkości (zob. krzywa niebieska w obu częściach rys. 8.), do poziomu 4×10^4 dla ± 2 V, co dowodzi skuteczności zastosowanego podejścia. Bardziej dokładnie kwestia roli, jaką przekładka dielektryczna odgrywa w procesach transportu ładunku w złączach prostujących będzie jeszcze analizowana w par. 3.3. niniejszego autoreferatu, przy okazji omawiania publikacji [H5] i [H6] cyklu habilitacyjnego.

§ § §

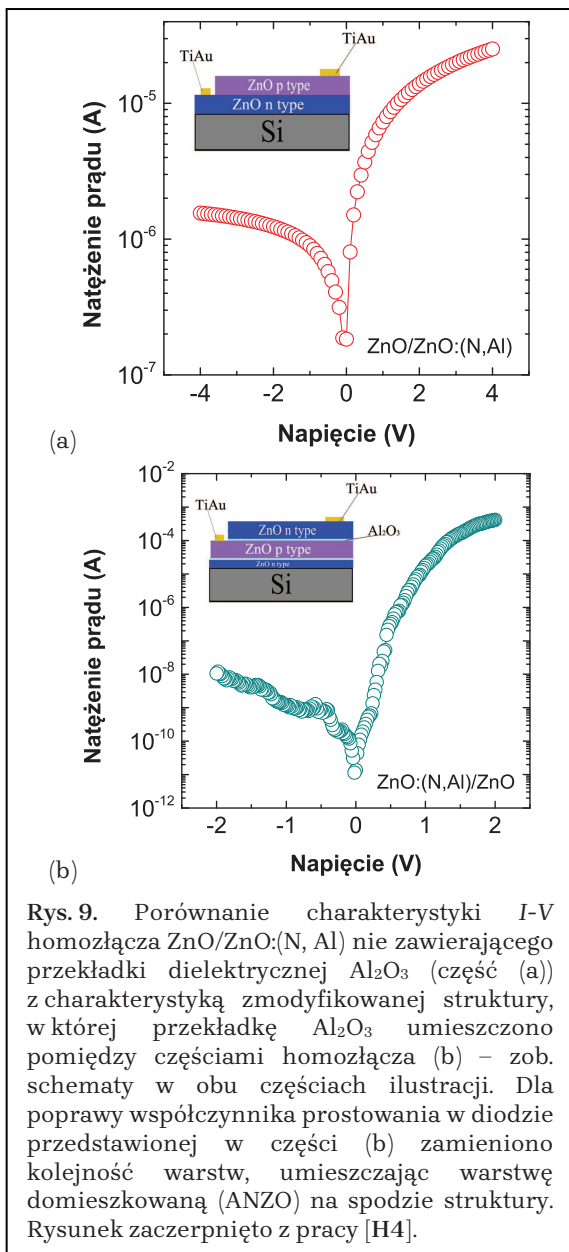
Dyskusję parametrów elektrycznych warstw ZnO:(N, Al) oraz homozłączy ZnO:(N, Al)/ZnO wypada rozpocząć od nieco szerszego omówienia sposobu współdomieszkowania ZnO azotem i glinem. Należy wspomnieć, że podobnie jak ZnO:N, również warstwy ZnO:(N, Al) (ANZO) osadzano w temperaturze 100°C, przy czym w ich przypadku azot wprowadzano na trzy sposoby – zastępując H₂O prekursorem NH₄OH w 1:4, 2:4 oraz 3:4 cykli ALD – zaś prekursor TMA stosowano w kolejnych cyklach naprzemiennie z DEZn. Prowadziło to do efektywnej kontroli stosunku N:Al w badanym materiale ANZO. Liczba cykli procesu ALD wynosiła od 1000 do 5000, przekładając się na grubość warstw w przedziale 150 – 800 nm.

Jak przekonują profile głębokościowe SIMS warstw ANZO przedstawione w pracy [H4], procedura jednoczesnego domieszkowania ZnO donorem i akceptorem pozwala na otrzymywanie warstw zawierających znacznie większą koncentrację domieszki akceptorowej w porównaniu z materiałem domieszkowanym wyłącznie akceptorem w analogicznych warunkach procesu wzrostu; różnica koncentracji akceptora może wówczas sięgać nawet jednego rzędu wielkości. W opisywanym przypadku zawartość azotu w warstwach ZnO:(N, Al) wynosiła bowiem $\sim 2 \times 10^{21}$ at./cm³, podczas gdy w ZnO:N oszacowano ją na poziomie $\sim 1.2 \times 10^{20}$ at./cm³. Zgodnie z modelem teoretycznym zawartym we wspomnianych wcześniej publikacjach [Yamamoto PhB01, Yamamoto TSF02], fakt ten jest konsekwencją występowania oddziaływania przyciągającego pomiędzy azotem i glinem, prowadzącego do powstania kompleksów N-Al, w których atom Al może wiązać od dwóch do trzech atomów N.

Klastry Al-N, podobnie jak mniejszy rozmiar ziarna oszacowany z pomiarów XRD warstw ZnO:(N, Al), mogą ponadto być współodpowiedzialne za ich zdecydowanie niższą chropowatość w porównaniu do materiału ZnO:N (odpowiednio 2,6 oraz 5,9 nm dla warstw o grubości rzędu 180 nm, a także 7,7 nm w porównaniu do 41,3 nm przy grubości około 800 nm). Jest to szczególnie korzystne z punktu widzenia możliwości zastosowania kodomieszkowanego ZnO w szerokiej gamie przyrządów elektronicznych, gdzie



Rys. 8. Porównanie charakterystyki *I-V* homozłącza ZnO:N/ZnO nie zawierającego przekładki dielektrycznej Al₂O₃ (krzywa czerwona w obu częściach ilustracji) z charakterystyką analogicznej struktury, w której przekładkę Al₂O₃ umieszczono pomiędzy częściami homozłącza (zob. krzywe niebieskie w obu częściach ilustracji oraz schemat złącza w części (a)). Dla lepszego zobrazowania istotnej poprawy współczynnika prostowania po zastosowaniu warstwy dielektryka, część (b) przedstawiono w skali półlogarytmicznej. Rysunek zaczerpnięto z pracy [H3].



fundamentalną rolę odgrywa jakość (między)powierzchni. Ze względu na polikrystaliczność oraz rozmiar ziarna warstwy ANZO wynoszący 20 – 40nm przy dominującym wzroście z osią *c* równoległą do podłoża można natomiast spodziewać się, że granice ziaren stanowią w kodomieszkowanym ZnO dominujący mechanizm rozpraszania.

Celem weryfikacji wpływu stosunku zawartości N:Al w kodomieszkowanym ZnO na typ przewodnictwa elektrycznego, zgodnie z sugestią opublikowaną w pracy [Duan PRB09], otrzymano serię warstw ZnO:(N,Al) z relacją azotu do glinu zmienną w zakresie od ok. 2 do 4, konkludując, iż wzrost zawartości glinu w relacji do azotu powoduje efektywną stabilizację przewodnictwa dziurowego ANZO. (W tym miejscu warto dodać, że przy zbyt małych zawartościach Al, lub nieodpowiednio dobranym stosunku N:Al, obserwuje się mimo domieszkowania przewodnictwo elektronowe). Maksymalną koncentrację dziur, wynoszącą $p = 8,93 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, uzyskano w w/w serii warstw przy stosunku N:Al równym 2,4:1. Uczyniło to naturalnym pytanie o naturę otoczenia chemicznego domieszki azotowej i jego rolę w aktywacji przewodnictwa dziurowego.

Dążąc do wyjaśnienia powyższego zagadnienia zebrano widma XPS (poziom N1s) dwóch warstw ANZO o podobnej relacji N:Al, lecz odmiennym typie przewodnictwa. Dokonując rozkładu otrzymanych widm na komponenty gaussowskie (zob. praca [H4]) ujawniono trzy główne wkłady o energiach wiązania równych odpowiednio: $(396,1 \pm 0,1) \text{ eV}$, $(397,4 \pm 0,1) \text{ eV}$ oraz ok. 399 – 399,5 eV, przypisując je jakościowo odpowiednio obecności azotu w pozycjach podstawieniowych za tlen (N_o [Perkins JAP05]), wiązaniom Al-N ([Wang TSE97]), a także wiązaniom N-H ([Ozawa SRL02, Perkins JAP05]), których obecność może być konsekwencją zastosowania NH₄OH jako prekursora tlenowego i źródła domieszki w procesie ALD. Jak wynioskowano na podstawie pomiarów XPS, przewodnictwo typu *p* pojawia się w warstwach ANZO, w których występuje bardziej intensywny wkład do widma pochodzący od azotu ulokowanego w pozycjach podstawieniowych za tlen. Co ważne, brak wkładu do widm XPS w energii wiązania ok. 404 eV (przypisywanej obecności wiązań N-N [Perkins JAP05]), dowodzi, że stosowanie azotu jako gazu służącego płukaniu komory reaktora ALD między kolejnymi dawkami prekursorów nie wpływa na zachowanie samej domieszki tego pierwiastka. Co należy szczególnie podkreślić, uzyskane stabilne przewodnictwo dziurowe w warstwach ANZO z odpowiednio dobraną relacją N:Al (2,4:1; $p = 8,93 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 5,79 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) osiągnięto bez konieczności wygrzewania warstw po wzroście, w przeciwieństwie do doniesień zawartych np. w pracach [Kalyanaraman JPCS13], czy [Xia ML12]. W połączeniu z niską temperaturą otrzymywania (100°C) czyni to omawiane

warstwy perspektywicznymi dla ich ewentualnych zastosowań np. w strukturach hybrydowych z wrażliwymi na wysoką temperaturę materiałami organicznymi.

Wyniki opisanych tu badań stanowiły motywację do konstrukcji homozłącza ZnO:(N, Al)/ZnO (w całości otrzymanego w temperaturze 100°C), celem porównania jego parametrów z właściwościami bardzo zbliżonej struktury opisanej w publikacji [H3].

Podobnie jak w przypadku diody opartej o warstwy ZnO:N, także w strukturze prostującej bazującej na kodomieszkowanych warstwach ANZO zaproponowano dwa sposoby ułożenia jego części składowych na podłożu Si – z tlenkiem kodomieszkowanym w części górnej (typu I), zob. schemat na rys. 9a. oraz w części dolnej (typu II), jak pokazano na schemacie z rys. 9b. Dokonując pomiaru charakterystyki I-V złącza typu I zaobserwowano efekt prostowania nieco przekraczający jeden rząd wielkości (~15 przy napięciu polaryzującym ±4 V – rys. 9a.) oraz niezadowalającą stabilność zachowania elektrycznego, której jedną z przyczyn mogła być ekspozycja warstwy zawierającej domieszkę na warunki atmosferyczne, prowadząca do postępującej w czasie utraty cech prostowania.

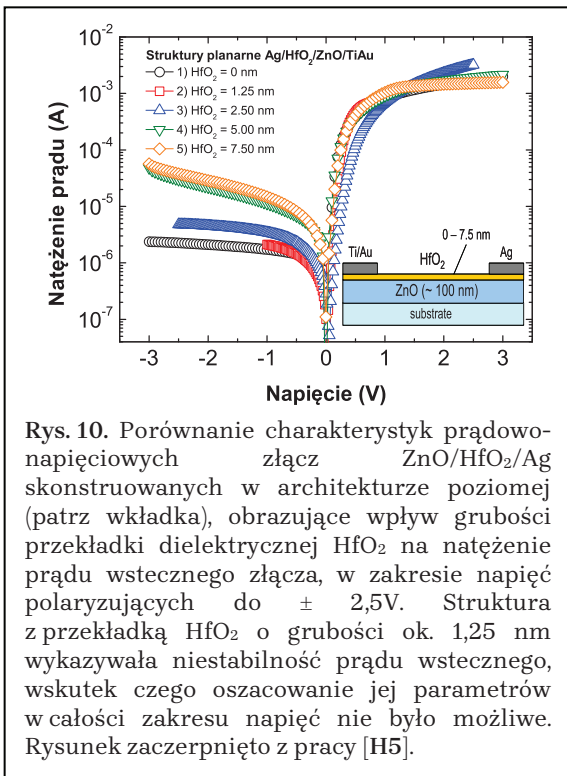
Wprowadzone w strukturze typu II trzy modyfikacje – zastosowanie warstwy buforowej n-ZnO pokrytej cienką warstwą Al₂O₃, zmierzającej do odseparowania podłoża, położenie warstwy ZnO:(N, Al) na spodzie struktury oraz oddzielenie jej od warstwy górnej n-ZnO cienką (4nm) przekładką Al₂O₃ zaowocowały natomiast znacznym wzmocnieniem efektu prostowania (do ok. 4×10⁴ przy polaryzacji napięciem ±2 V – por. rys. 9b.). Są to zatem parametry bardzo podobne do osiągniętych w złączu ZnO:N/ZnO dzięki podobnym zabiegom technologicznym (por. artykuł [H3]). Porównując procedurę prowadzącą do uzyskania obu typów homozłącza, należy jednak zwrócić uwagę na możliwość wyeliminowania dzięki kodomieszkowaniu wygrzewania warstwy domieszkowanej celem stabilizacji jej właściwości transportowych.

3.3. Wpływ modyfikacji technologicznych na transport nośników w złączach Schottky'ego ZnO/Ag – rola przekładki dielektrycznej HfO₂. Porównanie z homozłączami ZnO zawierającymi przekładkę Al₂O₃ ([H5], [H6])

Dla uzyskania możliwie pełnego obrazu mechanizmów transportu istniejących w złączach półprzewodnikowych zmodyfikowanych przez umieszczenie w nich przekładki dielektrycznej, niniejszy paragraf zostanie w całości poświęcony analizie struktur metal – półprzewodnik (ZnO/Ag), w których jako przekładkę między półprzewodnikiem, a kontaktem metalicznym wykorzystano cienką warstwę HfO₂. Proces wzrostu ALD ZnO i HfO₂ prowadzono zgodnie z reakcjami (1) i (2) odpowiednio w temperaturach 80°C oraz 135°C. W dyskutowanej poniżej serii złącz ZnO/HfO₂/Ag testowano przekładki dielektryczne o zróżnicowanej grubości, tj. (0 nm, 1,25 nm, 2,5 nm, 5,0 nm, a także 7,5 nm), konstruując złącza w architekturze poziomej oraz pionowej.

W przypadku architektury poziomej oba typy kontaktów metalicznych – omowy Ti/Au oraz prostujący Ag umieszczono na warstwie ZnO (ok. 100 nm), pokrytej tlenkiem HfO₂ o grubościach z przedziału powyżej (por. wkładka do rys. 10.). W architekturze pionowej natomiast jako kontakt omowy wykorzystano podłoże z tlenku cynowo-indowego (ITO), na którym osadzono całość struktury badanej diody.

Przebiegi charakterystyk prądowo-napięciowych złącz ZnO/HfO₂/Ag w architekturze poziomej, zebrane w temperaturze pokojowej, zaprezentowane na rys. 10 jasno pokazują, że natężenie prądu w kierunku zaporowym w tego typu strukturach silnie zależy od grubości warstwy dielektrycznej pokrywającej ZnO, co w sposób naturalny sugeruje potrzebę jej optymalizacji, celem uzyskania możliwie najwyższego efektu prostowania. Jak bowiem można zauważyć na rys. 10., zbyt duża grubość przekładki prowadzi do osłabienia właściwości



Rys. 10. Porównanie charakterystyk prądowo-napięciowych złącz ZnO/HfO₂/Ag skonstruowanych w architekturze poziomej (patrz wkładka), obrazujące wpływ grubości przekładki dielektrycznej HfO₂ na natężenie prądu wstecznego złącza, w zakresie napięć polaryzujących do ± 2,5V. Struktura z przekładką HfO₂ o grubości ok. 1,25 nm wykazywała niestabilność prądu wstecznego, wskutek czego oszacowanie jej parametrów w całości zakresu napięć nie było możliwe. Rysunek zaczerpnięty z pracy [H5].

prostowniczych diody, czego prawdopodobną przyczyną może być stopniowa dyfuzja Hf do warstwy ZnO, powodująca zwiększenie koncentracji swobodnych elektronów w półprzewodniku.

Punktem wyjścia do analizy teoretycznej zachowania elektrycznego złącz ZnO/HfO₂/Ag w architekturze poziomej było równanie Shockley'a, opisujące prąd I płynący przez diodę jako:

$$I = I_0 \left\{ \exp \left[\frac{q(V - I R_s)}{\eta k T} \right] - 1 \right\}. \quad (4)$$

Równanie to uwzględnia podstawowe parametry złącza tj. prąd nasycenia I_0 , opór szeregowy R_s oraz współczynnik idealności η (pozostałe symbole oznaczają odpowiednio: q – ładunek elementarny, k – stałą Boltzmanna, oraz T – temperaturę). Z wartości I_0 wyznacza się dodatkowo niezwykle istotny parametr – wysokość

bariery Schottky'ego ϕ_B .

Bardzo często jednak fakt, że powyższa zależność jest uwikłana ze względu na występujący po obu stronach prąd I , powoduje skłonność do dokonywania w niej różnego rodzaju uproszczeń, które w praktyce sprowadzają się do jej stosowania jedynie w odniesieniu do quasi-liniowego fragmentu charakterystyki I - V w zakresie niewielkich napięć w kierunku przewodzenia (por. rys. 10.).

Z drugiej strony warto podkreślić, że zwykle współczynniki takie jak η , czy nierzadko podlegający wspomnianym uproszczeniom $I R_s$, swoim zachowaniem odzwierciedlają wpływ nieznanymi *a priori*, a przez to interesujących efektów fizycznych, przekładających się na różnego rodzaju odchylenia mierzonych przebiegów I - V od idealnej charakterystyki złącza.

Wobec powyższego, aby nie utracić możliwości głębszego wglądu w charakterystykę struktur opisanych w publikacji [H5], ich analizę teoretyczną oparto o zmodyfikowane przez wprowadzenie funkcji W Lamberta równanie (4), które po takim zabiegu przyjmuje postać (5) [Ortiz-Conde SSE00]:

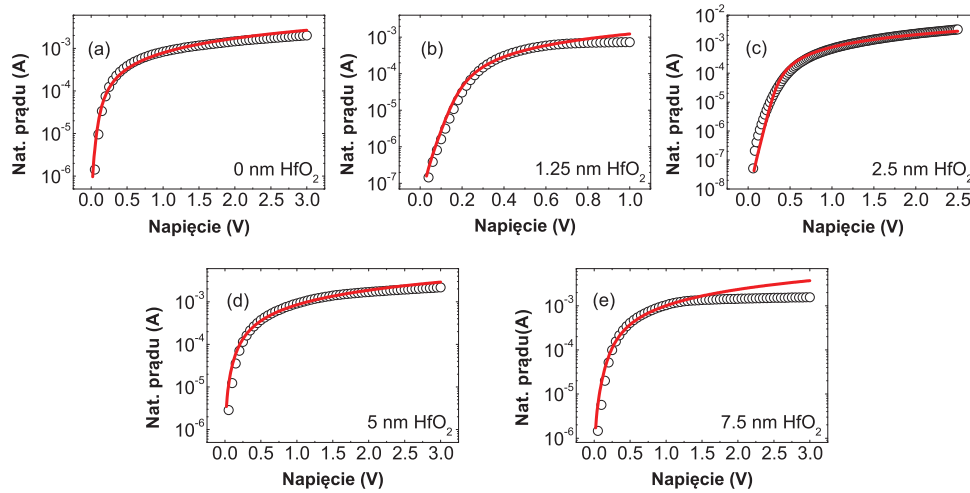
$$I = \frac{\eta k T}{q R_s} W \left\{ \frac{I_0 R_s q}{\eta k T} \exp \left[\frac{q(V + I_0 R_s)}{\eta k T} \right] \right\} - I_0. \quad (5)$$

Wartości współczynnika idealności, prądu nasycenia i oporności szeregowej można wówczas znaleźć, traktując η , I_0 , R_s jako parametry dopasowania minimalizujące następującą sumę kwadratów (6):

$$\sum_{i=1}^n \left(I_i - \frac{\eta k T}{q R_s} W \left\{ \frac{I_0 R_s q}{\eta k T} \exp \left[\frac{q(V_i + I_0 R_s)}{\eta k T} \right] \right\} - I_0 \right)^2, \quad (6)$$

gdzie V_i oraz I_i stanowią wartości napięcia polaryzującego i odpowiadającego mu prądu złącza w n -punktach pomiarowych.

Wykonane w ten sposób dopasowania teoretyczne charakterystyk prądowo-napięciowych złącz Schottky'ego ZnO/HfO₂/Ag (zob. rys. 11a-e.) prowadzą do szeregu



Rys. 11. Teoretyczne dopasowanie charakterystyki I - V złącz planarnych ZnO/HfO₂/Ag ze zróżnicowaną w zakresie 0 – 7,5 nm grubością przekładki HfO₂ (części (a) – (e)) za pomocą zależności (5) i (6). Dopasowanie części charakterystyki w kierunku przewodzenia obrazuje korzystny wpływ przekładki o grubości ok. 2,5 nm na właściwości zmodyfikowanej diody (por. wartości liczbowe w Tabeli 1). Rysunek zaczerpnięto z pracy [H5].

wniosków dotyczących stosowności użycia w nich przekładki dielektrycznej HfO₂, celem poprawy właściwości elektrycznych. Dla struktur skonstruowanych w architekturze poziomej zaobserwowano, że najwyższą barierę Schottky'ego ($\phi_B \approx 0,7$ eV) wykazują diody z grubością przekładki dielektrycznej wynoszącą ok. 2,5 nm. Co ciekawe mają one również niewielką gęstość prądu wstecznego ($\sim 8,92 \times 10^{-4}$ Acm⁻²). Zestawiając to dodatkowo ze współczynnikiem prostowania rzędu $6,7 \times 10^2$ osiągniętym przy napięciu polaryzującym ± 1 V można stwierdzić, że z uwagi na specyfikę architektury złącza³¹ tak dobrana grubość dielektryka satysfakcjonująco wpływa na jego właściwości. Porównując je bowiem z danymi zawartymi w pracach [Allen APL06, Sheng APL02, Young SST08], donoszących m. in. o zbliżonych lub nieco wyższych barierach Schottky'ego ($0,7 \leq \phi_B \leq 1$ eV), należy mieć na uwadze zarówno metodę pozyskiwania ZnO (lity krysztal choćby ze względu na niższą koncentrację swobodnych elektronów ma w tym względzie przewagę nad cienką warstwą), jak i technologię nanoszenia oraz dobór metalizacji elektrycznej. W trakcie opisywanych tu badań zauważono, że dla optymalnego działania złącza niezbędna jest amorficzna postać HfO₂, wpływająca korzystnie na jakość międzypowierzchni oraz zapewniająca eliminację niepożądanych kanałów rekombinacji nośników. Zadaniem właściwie dobranej przekładki dielektrycznej jest ponadto zabezpieczenie powierzchni półprzewodnika przed negatywnym wpływem atmosfery, odpowiednia regulacja zagięcia pasm energetycznych w strukturze oraz niedopuszczenie do nadmiernego wzrostu prądu wstecznego poprzez zapobieganie powstaniu warstwy akumulacyjnej nośników bezpośrednio pod kontaktem metalicznym.

Wybrane parametry struktur prostujących ZnO/HfO₂/Ag w architekturze planarnej zebrano w Tabeli 1., pochodzącej z pracy [H5].

³¹Jak zostanie pokazane w dalszej części autoreferatu właściwości prostownicze diody ZnO/HfO₂/Ag bardzo zależą od architektury złącza, niewątpliwie wpływającej na transport nośników w strukturze. W opisywanej w następnej kolejności analogicznej diodzie w architekturze pionowej wartości współczynnika prostowania są już bowiem nieporównanie wyższe, kosztem np. podwyższonego (słabszego) współczynnika idealności.

Grubość HfO ₂ (nm)	Bariera Schottky'ego (φ _B) (eV)	Oporność szeregowa R _S (Ω)	Gęstość prądu wstecznego (-1V) (Acm ⁻²)	Gęstość prądu wstecznego (-2,5V) (Acm ⁻²)	Wsp. prostowania I _{ON} /I _{OFF}
0	0,56	1,15×10 ³	1,01×10 ⁻³	1,33×10 ⁻³	767 (±2,5V)
1,25	0,65	7,50×10 ²	4,49×10 ⁻⁴	niestabilna	345 (± 1,0V)
2,50	0,70	7,20×10²	8,92×10⁻⁴	1,24×10⁻³	672 (± 2,5V)
5,00	0,54	9,50×10 ²	2,27×10 ⁻³	6,00×10 ⁻³	65 (± 2,5V)
7,50	0,56	7,10×10 ²	2,73×10 ⁻³	6,99×10 ⁻³	40 (±2,5V)

Tabela 1. Zestawienie podstawowych parametrów złącz ZnO/HfO₂/Ag wykonanych w architekturze planarnej. Stosowne modelowanie teoretyczne wykonano wykorzystując równania (5) i (6) (por. opis w tekście). Parametry złącza z optymalnie dobraną przekładką HfO₂ o grubości 2,5 nm zaznaczono czcionką półgrubą. Niepewność podanych wartości oszacowano na ok. 10%.

Ciekawym jest fakt, że współczynnik idealności badanych tu złącz rośnie monotonicznie wraz ze zwiększaniem grubości przekładki dielektrycznej (sięgając 2 dla grubości HfO₂ równej 7,5 nm), co sugeruje, że proces termoemisji nie jest jedynym mechanizmem transportu nośników.

Celem bardziej szczegółowego spojrzenia na tę kwestię, skonstruowano dla porównania także złącza ZnO/HfO₂/Ag w architekturze pionowej, poddając ich charakterystyki *I-V* modelowaniu teoretycznemu za pomocą podejścia różniczkowego (ang. *differential approach*), opisanego szczegółowo w pracy [H6]. W tejże publikacji podobną analizę zastosowano również w odniesieniu do wspomnianych wcześniej homozłącz ZnO, chcąc uzyskać możliwie jasną odpowiedź na postawione pytanie o dominujące czynniki, wpływające na mechanizmy transportu w dyskutowanych strukturach.



Różniczkowa metoda analizy charakterystyki prądowo-napięciowej złącza, wykorzystana w publikacji [H6] znajduje zastosowanie w przypadku struktur zawierających szeroką gamę materiałów (w tym także organicznych). Oparta jest ona na obserwacji zachowania dwóch bezwymiarowych parametrów: α oraz γ , które można zdefiniować lokalnie, w każdym punkcie charakterystyki *I-V*. Opisują je następujące równania (zob. np. [Smertenko ACIS05]):

$$\alpha(V) = \frac{d(\lg I)}{d(\lg V)} = \frac{V}{I} \times \frac{dI}{dV}, \quad (7)$$

$$\gamma(V) = \frac{d(\lg \alpha)}{d(\lg V)} = \frac{V}{\alpha} \times \frac{d\alpha}{dV}. \quad (8)$$

Mając na uwadze, że w trakcie pomiarów napięcie polaryzujące przyjmowało jedynie dyskretne wartości, zwiększane każdorazowo o stały krok, równania (7) i (8) można przeformułować jak poniżej:

$$\alpha\left(\frac{V_n + V_{n+1}}{2}\right) = \frac{V_{n+1} + V_n}{V_{n+1} - V_n} \times \frac{I_{n+1} - I_n}{I_{n+1} + I_n}, \quad (9)$$

$$\gamma\left(\frac{V_k + V_{k+1}}{2}\right) = \frac{V_{k+1} + V_k}{V_{k+1} - V_k} \times \frac{\alpha_{k+1} - \alpha_k}{\alpha_{k+1} + \alpha_k}, \quad (10)$$

gdzie $V_k = \frac{V_{n+1} + V_n}{2}$.

Dalej, ponieważ zarówno α , jak i γ są wykładnikami odpowiednio w wyrażeniach $I(V) \propto V^\alpha$ oraz $I(V) \propto \exp(V^\gamma)$, analizując charakterystykę prądowo-napięciową złącza można odnaleźć w jej przebiegu obszary, w których jeden z parametrów: $\alpha(V)$, bądź $\gamma(V)$ pozostaje stały. W takich obszarach charakterystyka $I-V$ może być dostatecznie dobrze opisana odpowiednio zależnością potęgową lub wykładniczą. Stosując powyższą procedurę można zdefiniować następujące mechanizmy generacji/rekombinacji, odpowiedzialne za transport nośników w złączu (na podst.: [*Lampert CIS70, Baron SSM70, Ciach SEM03, Zyuganov JCTE87, Volodin SC98*]):

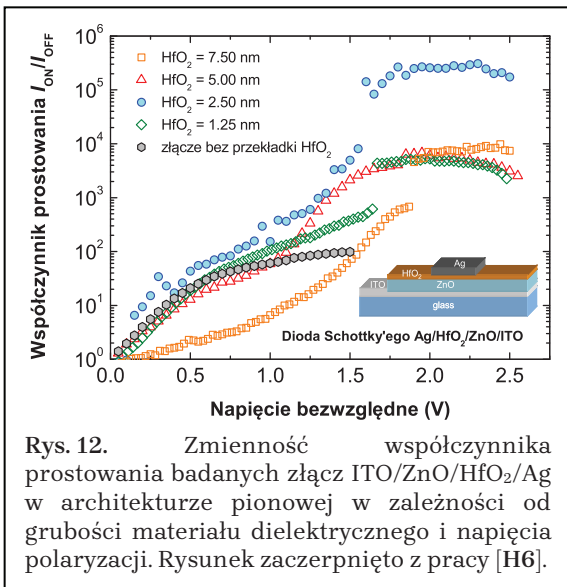
- ✧ **Prawo Ohma. Prąd ograniczony elektrodami.** Charakterystyka $I-V$ staje się liniowa w momencie gdy koncentracja nośników w półprzewodniku jest taka sama, jak ich koncentracja w kontakcie. W tym przypadku $\alpha = 1$;
- ✧ Zjawisko słabego wstrzykiwania nośników przez kontakt ($1 < \alpha < 1,5$);
- ✧ **Wstrzykiwanie nośników z obu kontaktów, rekombinacja bipolarna elektron – dziura.** W tym przypadku wydajność rekombinacji $R = \gamma_r np$, gdzie γ_r jest tzw. współczynnikiem rekombinacji, zaś n i p oznaczają odpowiednio koncentrację elektronów i dziur. Dla $n \approx p$ otrzymuje się, że $R = \gamma_r n^2 = \gamma_r p^2$. W przypadku tego mechanizmu $\alpha = 1,5$;
- ✧ Dla $\alpha = 2$ – **wstrzykiwanie monopolarne** (jednego rodzaju nośników). Transport limitowany **efektywnym pułapkowaniem**, szczególnie istotny w materiałach dielektrycznych. W takiej sytuacji wydajność rekombinacji opisana jest przez $R = \tau_n/n$ lub $R = \tau_p/p$, gdzie τ_n oraz τ_p są odpowiednio czasem życia elektronów i dziur;
- ✧ Transport limitowany **pułapkowaniem** (dla **wstrzykiwania jednego rodzaju nośników**) lub **rekombinacją** nośników (przy **wstrzykiwaniu ich obu rodzajów**). W reżimie tym spełniony jest warunek $\alpha > 2$;
- ✧ Sytuacja bardzo wysokiego poziomu wstrzykiwania nośników z obu kontaktów. W takim przypadku $\alpha = 4$.

Z przedstawionej listy mechanizmów transportu widać zatem, że proponowane w publikacji [H6] cyklu habilitacyjnego różniczkowe podejście do badania charakterystyk prądowo-napięciowych złącz prostujących, wyposażonych w przekładkę dielektryczną powinno pozwolić na wyciągnięcie spójnych wniosków co do zjawisk fizycznych, wpływających na procesy transportu w tak zmodyfikowanych strukturach. Uwaga ta dotyczy zarówno dyskutowanych w pracy [H6] złącz Schottky’ego, jak i omawianych uprzednio homozłącz ZnO ([H3], [H4]).

Przechodząc do krótkiego omówienia złącz ZnO/HfO₂/Ag w architekturze pionowej należy podkreślić, że ich parametry w temperaturze pokojowej oszacowane zostały przez wykonanie dopasowania do zmierzonych charakterystyk $I-V$ krzywej teoretycznej opisanej równaniem Shockley’a (4), przekształconym do postaci (11):

$$V(I) = \frac{\eta k T}{q} \ln \left(\frac{I}{I_0} + 1 \right) + I R_s. \quad (11)$$

Przekształcenie takie pozwala rozwickłać równanie (4) ze względu na prąd I , prowadząc tym samym do eliminacji konieczności dokonywania w nim wspomnianych wcześniej uproszczeń. Dopasowując bowiem krzywą o postaci ogólnej:



najlepsze parametry złącza otrzymano pokrywając ZnO 2,5 nm warstwą HfO₂ przed naniesieniem kontaktu Ag. Szczególnie istotny z punktu widzenia optymalizacji pracy diody jest uzyskany w ten sposób znaczący spadek (2 rzędy wielkości w porównaniu z diodą nie zawierającą przekładki) prądu nasycenia, połączony z bardzo niewielką opornością szeregową (poniżej 3 Ω) oraz wysokim współczynnikiem prostowania, sięgającym $1,7 \times 10^5$ (zob. rys. 12.) przy polaryzacji napięciem $\pm 2,5$ V. Podwyższony współczynnik η wskazuje zaś, co będzie dyskutowane poniżej, na konieczność rozpatrywania więcej niż jednego mechanizmu rządzącego procesami transportu w badanej strukturze [Schifano APL09, Tung MSE01].

Celem głębszego zrozumienia roli przekładki dielektrycznej w procesach transferu ładunku, dokonano szczegółowej analizy zachowania parametrów α i γ przy obu kierunkach polaryzacji złącza ITO/ZnO/HfO₂/Ag (p. rys. 13a – k. oraz 14a – f.). Grubość przekładki HfO₂ zmieniano w zakresie 0 – 7,5 nm.

Grubość HfO ₂ (nm)	Bariera Schottky'ego ϕ_B (eV)	Oporność szeregową R_S (Ω)	Prąd nasycenia I_0 (A)	Wsp. idealności η	Wsp. prostowania I_{ON}/I_{OFF}
0	0,56	$14,51 \pm 0,94$	$(8,67 \pm 1,49) \times 10^{-6}$	$5,10 \pm 0,19$	$9,87 \times 10^1 (\pm 1,5V)$
1,25	0,59	$52,67 \pm 6,50$	$(2,06 \pm 0,36) \times 10^{-6}$	$6,51 \pm 0,25$	$2,26 \times 10^3 (\pm 2,5V)$
2,50	0,69	$2,77 \pm 1,04$	$(5,83 \pm 3,00) \times 10^{-8}$	$5,30 \pm 0,38$	$1,73 \times 10^5 (\pm 2,5V)$
5,00	0,63	$5,95 \pm 0,66$	$(4,64 \pm 1,77) \times 10^{-7}$	$5,27 \pm 0,30$	$3,12 \times 10^3 (\pm 2,5V)$
7,50	0,60	$165,61 \pm 6,17$	$(1,67 \pm 0,09) \times 10^{-7}$	$9,79 \pm 0,14$	$7,44 \times 10^3 (\pm 2,5V)$

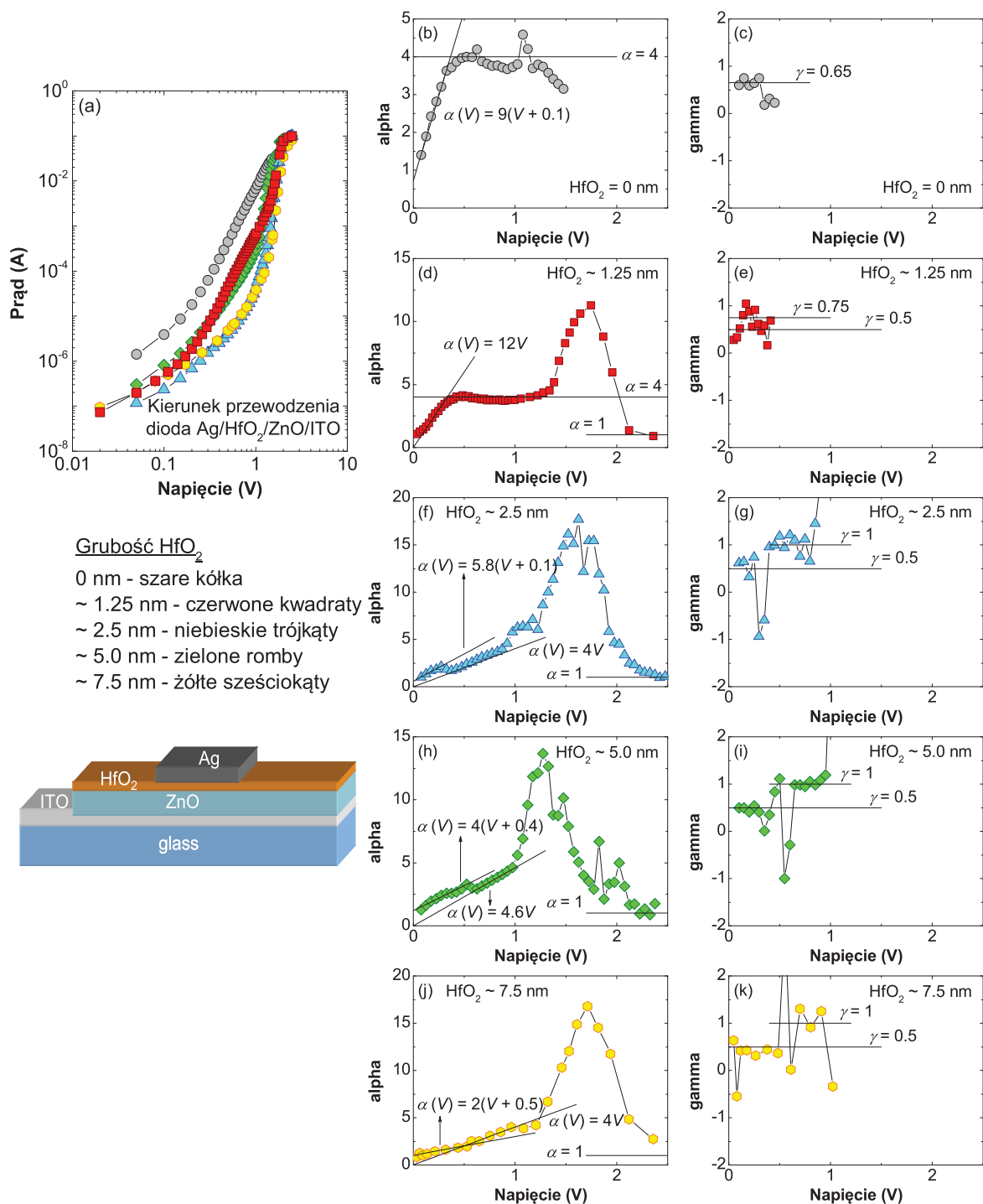
Tabela 2. Zestawienie podstawowych parametrów złącz ZnO/HfO₂/Ag wykonanych w architekturze pionowej. Modelowanie teoretyczne wykonano wykorzystując równanie Shockley'a w postaci (11) – por. opis w tekście.

$$y(x) = A \ln(Bx + 1) + Cx, \quad (12)$$

można łatwo otrzymać poszukiwane wartości η , I_0 , R_S oraz wysokość bariery Schottky'ego ϕ_B . Zostały one zebrane w Tabeli 2. poniżej (zestawienie na podstawie artykułu [H6]).

W tabeli 2. zwraca uwagę bardzo podobna jak w przypadku złącz konstruowanych w architekturze poziomej wysokość bariery Schottky'ego na poziomie ok. 0,6 – 0,7 eV. Jak przekonują doniesienia zawarte w pracach [Ip JCG06, Schifano APL09] są to wartości typowe dla złącz Schottky'ego zbudowanych na bazie ZnO, ze względu na wpływ stanów powierzchniowych w tym materiale³². W strukturach prostujących ZnO/HfO₂/Ag w architekturze pionowej ponownie

³²Patrz także wstęp do niniejszego autoreferatu (§ III. 1.).



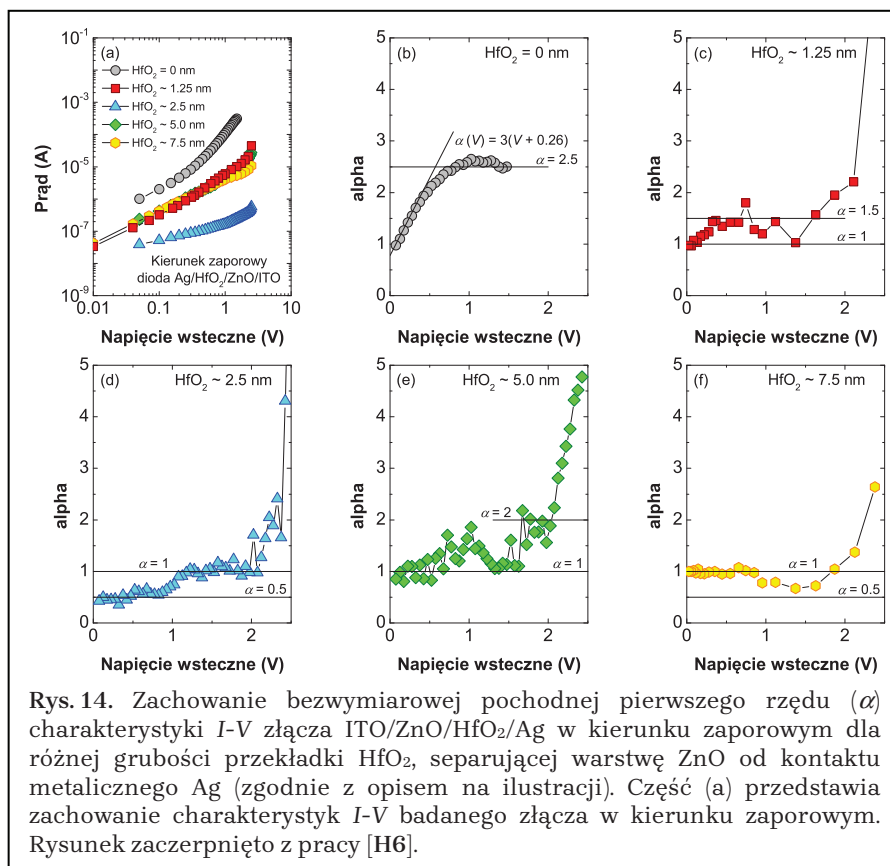
Rys. 13. Zachowanie bezwymiarowych pochodnych pierwszego (α) i drugiego (γ) rzędu charakterystyki I-V złącza ITO/ZnO/ HfO_2 /Ag (patrz schemat) w kierunku przewodzenia dla różnej grubości przekładki HfO_2 , separującej warstwę ZnO od kontaktu metalicznego Ag (zgodnie z opisem na ilustracji). Część (a) przedstawia zachowanie charakterystyk I-V badanego złącza w kierunku przewodzenia. Rysunek zaczerpnięty z pracy [H6].

Jak można zauważyć na rys. 13b. oraz 14b., przedstawiających zachowanie parametru α w złączach nie posiadających przekładki, parametr ten przy obu kierunkach polaryzacji przyjmuje wartość $\alpha > 1$ w całym zakresie napięć. Dodatkowo (zob. rys 13c.), przy niskich napięciach w kierunku przewodzenia obserwuje się wartość $\gamma \approx 0,65$, świadcząca o zbliżonym do wykładniczego przebiegu omawianego odcinka charakterystyki I-V. Nie jest to jednak zachowanie czysto wykładnicze, gdyż wartość $\gamma < 1$. Co więcej, ekstrapolując liniową zmienność parametru α w zakresie niskich napięć do $V = 0 \text{ V}$, można zaobserwować istnienie napięcia odcięcia $V_{\text{cut-forward}} = 0,1\text{V}$ oraz $V_{\text{cut-reverse}} = -0,26\text{V}$ (odpowiednio dla polaryzacji

w kierunku przewodzenia oraz zaporowym – zob. rys. 13b. oraz 14b.), świadczące o współistnieniu kilku konkurencyjnych mechanizmów transportu nośników. Przytoczone fakty stanowią wskazówkę ułatwiającą wyjaśnienie niewielkiego (ok. 20 – zob. rys. 12.) współczynnika prostowania opisywanej diody przy polaryzacji napięciem poniżej $\pm 1V$. Interesująca w tym kontekście jest również wartość $\alpha = 4$, widoczna na rys 13b., właściwa bardzo wysokiemu poziomowi wstrzykiwania nośników przez kontakty, przekładająca się prawdopodobnie na wysycenie efektu prostowania przy wyższych napięciach polaryzujących (por. rys. 12.) [Ciach SEM03, Zyuganov JCTE87, Volodin SC98].

Zastosowanie w złączu przekładki HfO_2 o grubości 1,25nm nie zmienia jego charakterystyki $I-V$ w zasadniczy sposób. W dalszym ciągu nie obserwuje się bowiem istotnej poprawy właściwości prostujących ($0,5 < \gamma < 0,75$); w kierunku przewodzenia nadal transport nośników zachodzi w warunkach ich bardzo wysokiego wstrzykiwania (zob. rys. 13d., e.). Z drugiej strony, analizując przepływ prądu w kierunku zaporowym zauważono dla niskich napięć (do $-1V$) zakres $\alpha_{const} = 1,5$ (zob. rys. 14c.), ujawniający wpływ wydajnej rekombinacji bipolarnej, mającej miejsce przy zbliżonej koncentracji nośników większościowych i mniejszościowych. Zachowanie takie poprawia szybkość działania diody, ograniczając rolę pola elektrycznego związanego z ładunkiem przestrzennym [Lampert CIS70, Baron SSM70].

Zauważalna zmiana charakterystyki prądowo-napięciowej następuje natomiast w wyniku użycia w dyskutowanym złączu przekładki HfO_2 o grubości 2,5nm. Jak widać z rys. 13f, g. oraz 14d, liniowe zachowanie parametru α dla niskich napięć w kierunku przewodzenia można wówczas opisać równaniem $\alpha(V) = 4V$, przy czym równoległe zachodzi tu również $\gamma = 1$, co świadczy o czysto wykładniczym przebiegu charakterystyki w tym obszarze. Rozpatrując zaś zachowanie wartości α w kierunku zaporowym, można dostrzec szeroki zakres napięć, w którym $\alpha_{const} = 0,5$ (rys. 14d), co skutkuje współczynnikiem prostowania rzędu 10^5 (p. rys. 12.). Taki przypadek niemal idealnego zachowania parametrów diody zapewnia stabilne



wstrzykiwanie nośników oraz dobre właściwości prostownicze.

Dalszy przyrost grubości przekładki do około 5nm, powoduje zwiększone wstrzykiwanie nośników, szczególnie widoczne przy niskich napięciach ($0 < V < -1V$) w kierunku zaporowym, i zanik/wysycenie efektu prostowania w tym obszarze (gdyż zachodzi wtedy $\alpha \rightarrow 1$ – zob. rys. 14e.). Wzrost napięcia polaryzującego do wartości około 1 V wymusza już jednak liniowe zachowanie parametru α w kierunku przewodzenia, dające się

opisać zależnością $\alpha(V) = 4,6V$, przy czym wówczas $\gamma = 1$ (rys. 13h., i.). Ponadto, w obszarze tym w kierunku zaporowym widać $\alpha = 2$, wskazujące na konieczność uwzględnienia roli stanów pułpkowych przekładki HfO_2 w opisie transportu [Ciach SEM03, Łuka OE15]. Zjawisko pułpkowania nośników w materiale HfO_2 korzystnie wpływa na współczynnik prostowania złącza we wspomnianym zakresie napięć polaryzujących, zwiększając go do rzędu 10^3 (por. rys. 12.).

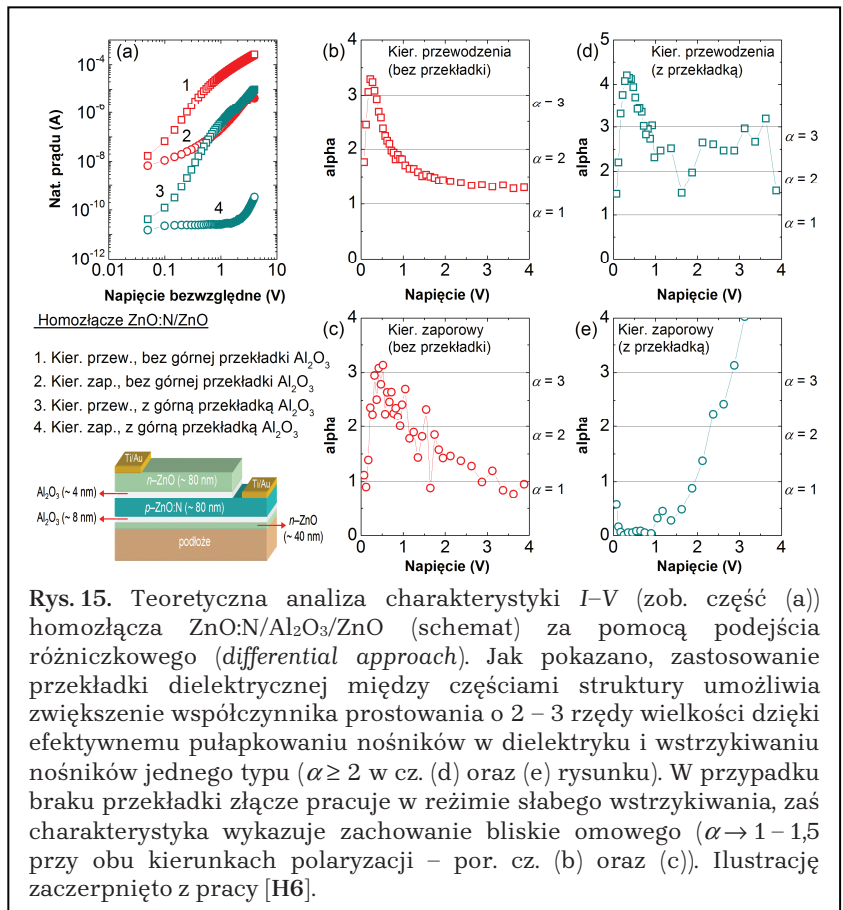
W przypadku ostatniej testowanej grubości przekładki dielektrycznej (7,5nm) w kierunku przewodzenia zaobserwowano zachowanie zbliżone do opisanego powyżej,

dla $\text{HfO}_2 = 5\text{nm}$, tzn. $\gamma = 1$ przy napięciach przewodzenia przekraczających $V = 1\text{V}$, przy czym w tym samym zakresie w kierunku zaporowym $\alpha = 0,5$ – zob. odpowiednio rys. 13j., k. oraz 14f. Skutkowało to wzrostem współczynnika prostowania badanego złącza do wartości rzędu $10^2 - 10^3$ dla napięć polaryzujących przekraczających $\pm 1\text{V}$.

Przeprowadzona za pomocą podejścia różniczkowego analiza zachowania diody ITO/ZnO/ HfO_2 /Ag skonstruowanej w konfiguracji pionowej wyraźnie pokazuje zatem zasadność użycia przekładki HfO_2 celem znacznej poprawy jej parametrów. Warunkiem jest jednak zoptymalizowany proces wzrostu materiału dielektrycznego, połączony z doбором jego odpowiedniej grubości. Porównanie otrzymanych wyników z rezultatami analogicznej analizy charakterystyki $I-V$ homozłączy ZnO opisanych w pracach [H3] oraz [H4] dostarcza z kolei równie ciekawego materiału badawczego, z którego kluczowe konkluzje omówiono krótko poniżej.

Jak wspomniano w §3.2., zastosowanie przekładki dielektrycznej Al_2O_3 między częściami homozłącza ZnO pełni dwojaką rolę: w przypadku diody ZnO:N/ZnO z warstwą domieszkowaną w dolnej części struktury, zabezpiecza ją przed możliwą dyfuzją azotu do warstwy górnej (niedomieszkowanej), zaś w diodzie ZnO:(N, Al)/ZnO, oprócz powyższego, może dodatkowo wpływać pozytywnie na koncentrację nośników w warstwie $n\text{-ZnO}$, dzięki obecności glinu zwiększając jej przewodnictwo elektronowe.

Dokonując metodą różniczkową analizy charakterystyk dwóch rodzajów homodiod ZnO (nie zawierającej przekładki oraz z 4nm warstwą Al_2O_3 umieszczoną między częściami homozłącza) – p. rys. 15a–e. – zauważono, że w złączu bez dielektryka, po przyłożeniu napięcia $V > 1\text{V}$ w kierunku przewodzenia następuje stabilizacja wartości parametru α na poziomie $1 < \alpha < 1,5$ (zob. rys. 15b). Wskazuje to na pracę struktury w reżimie słabego wstrzykiwania [Ciach SEM03], co może stanowić wyjaśnienie stosunkowo niewielkiego prostowania, rzędu



10^2 . Dalsze zwiększanie przyłożonych napięć, znacznie powyżej $\pm 1V$ prowadzi natomiast do granicy $\alpha \rightarrow 1$, co widać dla obu kierunków polaryzacji (rys. 15 b., c.). Jak sugerują dane literaturowe, powodem takiego zachowania jest najprawdopodobniej powstająca bariera na rekombinację nośników, w której formowaniu udział mają stany pułapkowe, zlokalizowane w przerwie energetycznej ZnO. Istniejące podejścia, pozwalające przezwyciężyć ten problem obejmują: (i) zwiększenie poziomu wstrzykiwania nośników przez kontakty, (ii) obniżenie koncentracji stanów pułpkowych w półprzewodniku poprzez lepszą kontrolę jego jakości strukturalnej oraz (iii) zwiększenie napięcia polaryzacji. Warto jednakże podkreślić, że niskonapięciowe warunki pracy badanych tu złącz, a co za tym idzie, ich niewielkie napięcie przebicia (około 4V – por. rys. 15a.), czynią ostatnią z w/w możliwości nieco dyskusyjną, zostawiając otwartymi kwestie wpływu na strukturalną jakość warstw oraz sposobu wykonania metalizacji elektrycznej.

Sytuacja ulega diametralnej zmianie po oddzieleniu części składowych konstruowanego złącza 4nm warstwą Al_2O_3 . Jak widać na rys. 15d. oraz 15e., spolaryzowanie złącza w kierunku przewodzenia napięciem powyżej 1V powoduje stabilizację wartości α na poziomie $2 < \alpha < 3$ (rys. 15d.), co stanowi dowód na zachodzące wydajne wstrzykiwanie monopolarne, z dużym prawdopodobieństwem wiążące się również z przechodzeniem (tunelowaniem) części nośników przez warstwę Al_2O_3 zawierającą pułapki. W takim przypadku można spodziewać się transportu nośników w reżimie przewodnictwa ograniczonego ładunkiem przestrzennym (ang. *space-charge limited current* – SCLC) – wówczas możliwy jest opis charakterystyki $I-V$ złącza za pomocą zależności potęgowej typu $I \propto V^\alpha$ z $\alpha = 2$ [Ciach SEM03, Łuka OE15, Yang AM12].

Równolegle, polaryzacja złącza napięciem wstecznym (zaporowym) z zakresu od -1V do -3V przekłada się na wartości α w pobliżu $\alpha = 1$ bądź mniejsze (por. rys. 15e.), wyjaśniając tym samym wysoki współczynnik prostowania ($4-5 \times 10^4$) w wyniku przyłożenia napięcia $V = \pm 2V$. Co więcej, obserwowane zachowanie parametru α pozwala przypuszczać, że powstający ładunek przestrzenny ogranicza przechodzenie przez warstwę Al_2O_3 nośników mniejszościowych, przyczyniając się do stabilizacji właściwości prostujących. Warto także wspomnieć, że dzięki zastosowaniu przekładki dielektrycznej tak w homozłączach ZnO, jak i w diskutowanych wcześniej strukturach metal-półprzewodnik udało się osiągnąć bardzo niski (rzędu 50 nA) prąd nasycenia, co dodatkowo czyni je obiecującymi z punktu widzenia zastosowań elektronicznych.

Podsumowując tę część autoreferatu można zatem stwierdzić, iż teoretyczna analiza charakterystyk prądowo-napięciowych zarówno złącz Schottky'ego, jak i homozłącz ZnO za pomocą metody różniczkowej dowodzi zasadności użycia w nich cienkiej warstwy materiału dielektrycznego (HfO_2 lub Al_2O_3), jako rozwiązania pozwalającego na znaczącą poprawę parametrów elektrycznych. Warunkiem powodzenia opisanego podejścia jest jednak precyzyjna optymalizacja złożonego procesu wzrostu struktur, ukierunkowana w szczególności na zapewnienie dobrej jakości międzypowierzchni (diody Schottky'ego) oraz efektywnego i kontrolowanego domieszkowania (homozłącza ZnO).

Inną, bardzo ciekawą alternatywą, pozwalającą na wykorzystanie zjawiska pułpkowania nośników w materiałach dielektrycznych jest zastosowanie ich do wytworzenia elementów pamięciowych typu *charge trapping memory* (CTM). Krótkiej charakterystyki takich pamięci poświęcona będzie ostatnia część opisu osiągnięcia habilitacyjnego, szerzej dyskutowana w publikacji [H7].

3.4. Pułapkowanie nośników ładunku jako podstawa działania elementów pamięciowych typu *charge trapping memory* – CTM ([H7])

Jak wspomniano we wstępie, ważną cechą klasy tlenków o wysokiej stałej dielektrycznej, takich jak HfO_2 , czy Al_2O_3 jest obecność w nich licznych stanów pułapkujących nośniki prądu. Fakt ten można wykorzystać do konstrukcji elementów pamięciowych typu *charge trapping memory* (CTM), cieszących się rosnącym zainteresowaniem we współczesnej elektronice. Motywacją do włączenia tej tematyki w dyskutowany cykl habilitacyjny była ponadto chęć weryfikacji możliwości kontroli pułapkowania nośników w materiałach dielektrycznych, co pozwoliłoby kompleksowo wyjaśnić zasadność stosowania przekładek z takich materiałów w złączach prostujących, omawianych poprzednio, w §§ 3.2. oraz 3.3.

Eksperymenty z elementami pamięciowymi CTM, będące przedmiotem poniższych rozważań (których szerszy kontekst zawarto w publikacji [H7]) prowadzono w trakcie pobytów badawczych Habilitanta w Instytucie Fizyki Ciała Stałego Bułgarskiej Akademii Nauk w Sofii, w latach 2015 – 2017. Warto tu zaznaczyć, że zapoczątkowana wówczas owocna współpraca naukowa w tym zakresie trwa również obecnie.

Wzrost struktur $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na podłożach krzemowych Si:B (typu *p*) o rezystywności około $6 \Omega\cdot\text{cm}$ ($p \approx 2,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) wykonano metodą ALD w temperaturze 135°C , zgodnie z reakcjami (2) i (3). Ich parametry wzrostowe oraz schemat budowy zebrano odpowiednio w Tabeli 3 oraz naszkicowano w górnej części rys. 16.

Po otrzymaniu struktur zgodnie z Tabelą 3., część z nich poddano procesom wygrzewania RTP, odpowiednio w atmosferach: tlenowej i azotowej (1 min., 800°C) oraz – porównawczo – dwudziestominutowemu wygrzewaniu piecowemu w powietrzu, w temp. 600°C . Metalizację elektryczną (Al) wykonano poprzez naporowanie próżniowe. W metalizacji górnej zastosowano dodatkowo fotolitografię, celem otrzymania kwadratowych elektrod o powierzchni 10^{-4} cm^2 .

Właściwości pułapkujące wielowarstw $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ badano zbierając w ciemności ich charakterystykę *C-V* z użyciem napięciowego sygnału próbkującego o częstotliwości 1MHz. Bezpośrednio przed pomiarem struktury polaryzowano kolejno dodatnim ($+V_p$) oraz ujemnym ($-V_p$), jednosekundowym impulsem napięciowym, zmieniając jego amplitudę (zob. schemat w części (a) poglądowego rys. 16.). Impulsy te przykładano do powierzchni górnej elektrody, dolną pozostawiając uziemioną, zaś charakterystykę *C-V* mierzono po każdym z nich. Szerokość obserwowanego przesunięcia napięciowego ΔV dla tej samej wartości bezwzględnej amplitudy – tzw. *okno pamięci* – wyznaczano każdorazowo dla pojemności odniesienia wynoszącej 20pF (por. rys. 16a.). Na rys. 16b. zaprezentowano przykładowe, rzeczywiste

Numer struktury	Liczba cykli ALD		Liczba dwuwarstw $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (<i>n</i>)	Grubość warstwy składowej (nm)		Całkowita grubość struktury (nm)	Stosunek $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Konwencja opisu struktury (według budowy)
	HfO_2	Al_2O_3		HfO_2	Al_2O_3			
S2167 (1)	30	10	5	4,2	1	26	4,2	5×(30:10)
S2168 (2)	20	10	5	2,8	1	19	2,8	5×(20:10)
S2169 (3)	20	5	5	2,8	0,5	16,5	5,6	5×(20:5)
S2170 (4)	20	5	10	2,8	0,5	33	5,6	10×(20:5)
S2171 (5)	20	2	5	2,8	0,2	15	14	5×(20:2)

Tabela 3. Parametry wzrostowe pięciu badanych struktur CTM $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – zob. także schemat z rys. 16. Grubość poszczególnych warstw składowych w obrębie jednej struktury pozostawała niezmienna. Dalsze szczegóły w tekście. Tabelę zaczerpnięto z publikacji [H7].

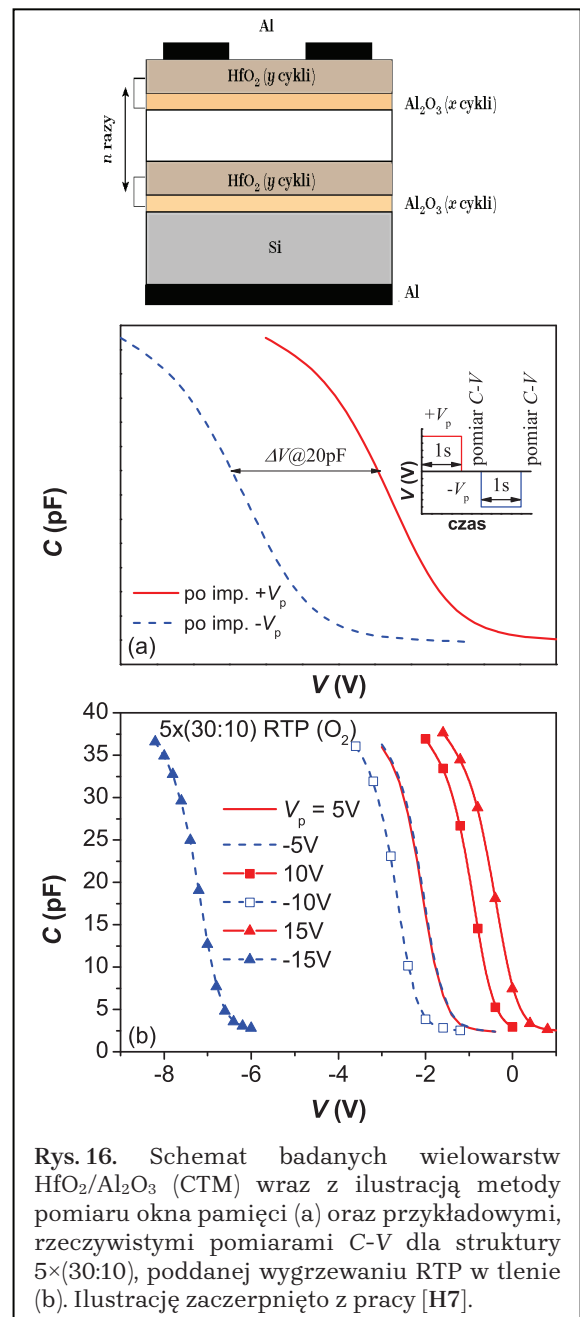
pomiary okna pamięci dla wielowarstwy opisanej jako $5 \times (30:10)$ – p. Tabela 3, poddanej wygrzewaniu RTP w atmosferze tlenowej. W trakcie pomiarów wykorzystano impulsy napięciowe odpowiednio o amplitudach $\pm 5V$, $\pm 10V$ oraz $\pm 15V$. Maksymalną amplitudę przykładanego impulsu napięciowego, ze względu na możliwość przebicia struktury, ograniczono do $\pm 20V$.

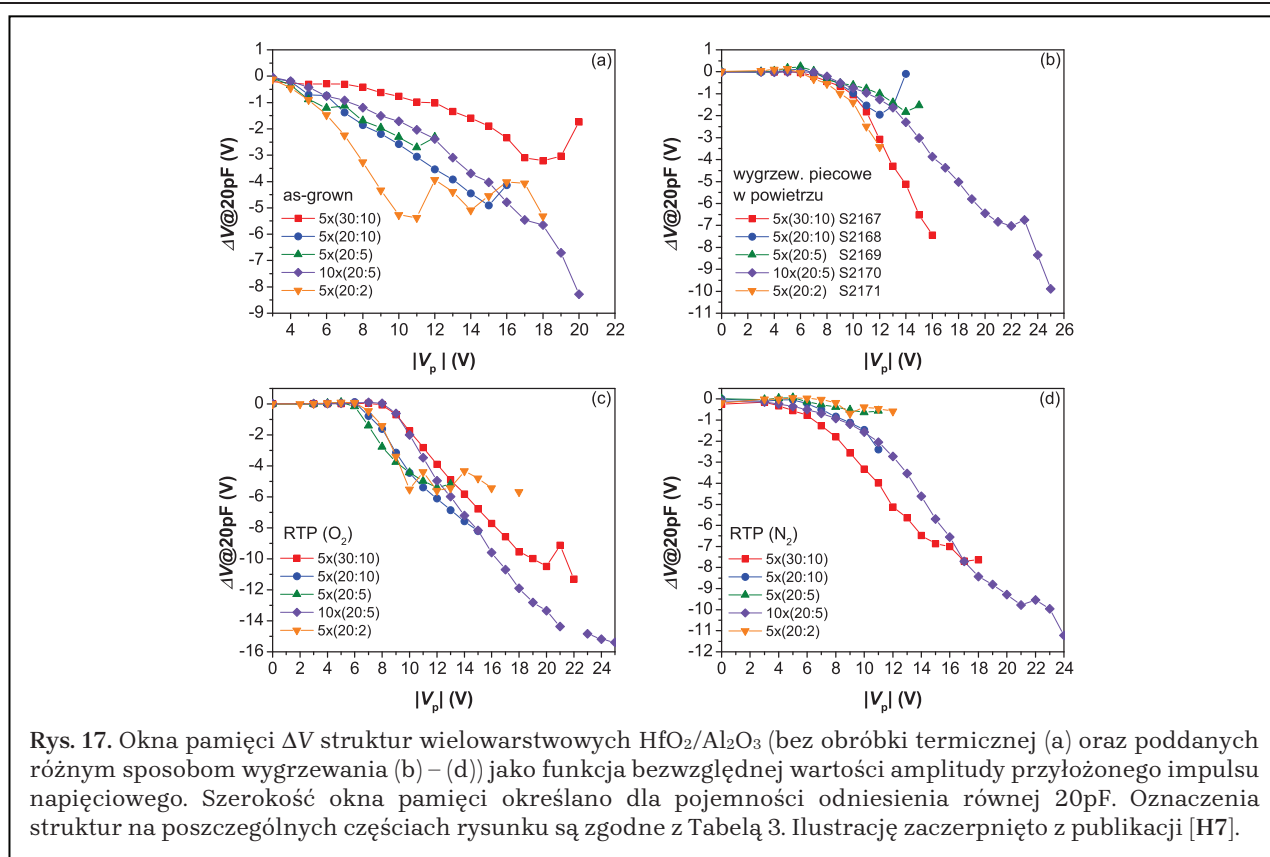
Jak widać na rys. 17., przedstawiającym zmiany szerokości okna pamięci w analizowanych wielowarstwach w zależności od amplitudy impulsu napięciowego, wpływ na wartość ΔV mają w szczególności dwa najważniejsze czynniki, tj. wzajemny stosunek grubości obu wykorzystanych tlenków (pośrednio zatem także grubość warstwy jako całości) oraz atmosfera i sposób wygrzewania. Wobec powyższego można sformułować następujące wnioski, płynące z obserwacji wstępnych:

- ✧ Struktury nie poddane obróbce termicznej RTP wykazują zdecydowanie inne zachowanie elektryczne, niż te same wielowarstwy po procesie wygrzewania;
- ✧ Największą szerokość okna pamięci można uzyskać stosując wygrzewanie w atmosferze bogatej w tlen. W strukturach zawierających cieńsze warstwy Al_2O_3 zachodzi wysycenie wartości ΔV , sugerujące bezpośredni związek tego materiału ze zjawiskiem pułpkiowania nośników;
- ✧ W przypadku wygrzewania w atmosferze azotowej struktury wykazują bardzo niewielki efekt pamięciowy przy bezwzględnych wartościach amplitudy impulsu nie przekraczających 14V.

Obserwowana histereza krzywych C-V (zob. również rys. 16b.) wynika z następujących procesów fizycznych: (i) wstrzykiwanie i pułpkiowanie elektronów/dziur pod wpływem dodatniego/ujemnego impulsu napięciowego na istniejących w materiale dielektrycznym stanach pułpkowych oraz (ii) generacja ładunku na skutek powstania naprężeń wywołanych przez dodatkowe pole elektryczne, będące konsekwencją przyłożenia tych impulsów. Należy tu podkreślić, że o ile pierwsze z wymienionych zjawisk można, jako odwracalne, wykorzystać do programowania pamięci CTM, tak drugie prowadzi w dłuższej perspektywie czasowej do pogorszenia jakości działania elementu pamięciowego oraz jego degradacji.

W celu pozyskania szerszej informacji odnośnie wkładu procesów pułpkiowania lub generacji dodatkowego ładunku do szerokości okna pamięci przeanalizowano przesunięcie charakterystyki C-V wywołane impulsem napięciowym V_p odpowiedniego znaku w stosunku

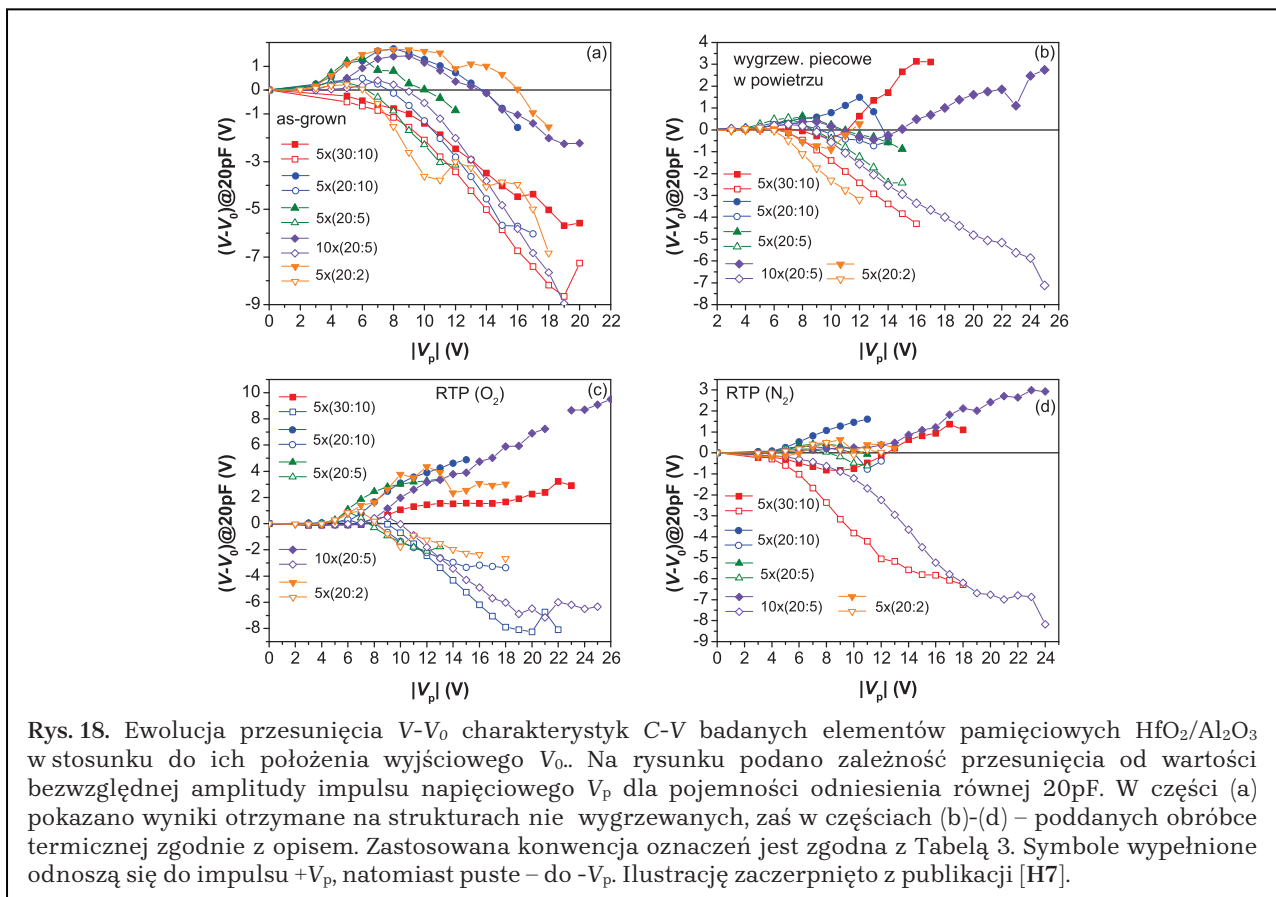




do jej położenia wyjściowego V_0 , zarejestrowanego w sytuacji braku zastosowania impulsu przed wykonaniem pomiaru. Uzyskane wyniki, jako zależność różnicy $V-V_0$ względem modułu wartości amplitudy impulsu, zestawiono na rys. 18. Stosownemu eksperymentowi poddano zarówno struktury bez obróbki termicznej, jak i wygrzewane we wspomnianych wyżej warunkach.

Jak wynika z rys. 18a., w strukturach **nie wygrzewanych** impuls $+V_p$ z zakresu 5 – 14V wywołuje pułapkowanie elektronów, przekładające się na przesunięcie charakterystyki $C-V$ względem stanu początkowego ($V-V_0$), sięgające maksymalnie +2V dla $+V_p \approx 10V$. Co ciekawe, powyższa uwaga nie dotyczy struktury z warstwą HfO_2 obejmującą 30 cykli ALD (tj. S2167 (1)), nie wykazującej tego efektu. Przyczyna takiego zachowania najprawdopodobniej tkwi w konkurencyjnej generacji ładunku dodatniego, związanej z naprężeniem powodowanym impulsem $+V_p$. Proces ten jest na tyle wydajny, iż niejako „przesłania” pułapkowanie elektronów przy wyższych amplitudach $+V_p$. Skutkuje to dodatnim ładunkiem „netto” w wielowarstwie, mimo *de facto* wstrzykiwania elektronów. Ponadto, obserwując zwiększającą się koncentrację ładunku dodatniego dla obu znaków impulsu napięciowego przy jego wzrastającej amplitudzie, wywnioskowano, że część spułapkowanych nośników jest odpowiedzialna za kreację w wyniku powstałych naprężeń dodatnio naładowanych defektów, co prowadzi do stopniowej degradacji omawianej struktury. Na tej podstawie można wnioskować o podwyższonej podatności wielowarstw nie wygrzewanych na uszkodzenia spowodowane naprężeniami.

W przypadku struktur **wygrzewanych w atmosferze tlenowej i azotowej** zauważono (por. rys. 18c., d.), że największe przesunięcie wywołane impulsem $-V_p$ (oznaczające najbardziej efektywne pułapkowanie dziur) dotyczy próbek zawierających najgrubsze warstwy HfO_2 (obejmujące 30 oraz 20 cykli wzrostu ALD – tj. S2167 (1) i S2170 (4)). Na podstawie uzyskanych wyników wydaje się natomiast, że wydajność procesu pułapkowania dziur nie zależy istotnie od grubości warstw Al_2O_3 . (pozostałe struktury, zawierające warstwy HfO_2 obejmujące 20 cykli



wzrostu, wykazują tu podobne zachowanie bez względu na liczbę cykli tlenku glinu). Konkludując można zatem stwierdzić, że pułapkowanie dziur zachodzi w dominującej części w materiale HfO_2 .

Rysunek 18c. przekonuje ponadto, że wygrzewanie wielowarstw w warunkach bogatych w tlen prowadzi do intensywnego pułapkowania elektronów – stabilna generacja pułapek elektronowych, dająca znaczny wkład do poszerzenia okna pamięci, rozpoczyna się już przy niskich amplitudach impulsu napięciowego $+V_p$. Równolegle – właściwie nie zachodzi pułapkowanie dziur przy amplitudach impulsu $-V_p$ nie przekraczających $V_p = -(9 - 10\text{V})$. Co więcej, w wyniku wygrzewania w tlenie pułapkowanie elektronów przewyższa swoją wydajnością pułapkowanie ładunku dodatniego we wszystkich badanych strukturach z wyjątkiem tych zawierających najgrubsze warstwy HfO_2 (30 cykli ALD). Zauważono również, że proces pułpkowania ładunku dodatniego (dziur) wykazuje we wszystkich próbkach wygrzewanych w tlenie skłonność do wysycenia przy zwiększaniu amplitudy impulsu $-V_p$. Sugeruje to większą rolę już istniejących pułapek, w porównaniu z podobnymi stanami, związanymi z naprężeniami powstałymi pod wpływem impulsu napięciowego.

Przedstawione na rys. 18d. dane dotyczące wydajności pułpkowania nośników po wygrzewaniu RTP w atmosferze azotu pokazują natomiast, że wychwyty właściwie nie zachodzi przy amplitudzie impulsu mniejszej niż $\pm 12 - \pm 14\text{V}$, jeśli rozpatrywać struktury składające się z cieńszych warstw HfO_2 i Al_2O_3 . Wraz ze wzrostem amplitudy impulsu oraz grubości obu rodzajów dielektryków można zauważyć większą skłonność wielowarstw do pułpkowania ładunku dodatniego.

Wyniki uzyskane dla struktur poddanych wygrzewaniu piecowemu w atmosferze powietrza, widniejące na rys. 18b., pokazują zaś, że w tym przypadku proces wychwyty obu rodzajów nośników można wywołać impulsem o amplitudzie większej, niż ok. $\pm 6\text{V}$, przy czym, w porównaniu do wielowarstw nie wygrzewanych, termiczna obróbka piecowa nieco bardziej

uprzywilejowuje pułapkowanie elektronów, widoczne wyraźniej przy wzrastającej amplitudzie V_p , w strukturach zawierających grubsze warstwy dielektryczne.

Powyższe obserwacje stanowią zatem niezwykle cenny argument, wskazujący na celowość zastosowania przekładek dielektrycznych w złączach rozważanych w publikacjach [H3] – [H6] cyklu habilitacyjnego, wyjaśniając zarazem fizyczny mechanizm ich działania w kontekście poprawy właściwości prostujących. Warunkiem koniecznym pozostaje jednak odpowiednia optymalizacja procesu wzrostu oraz dobór grubości materiału dielektryka. Przeprowadzone badania uwidaczniają też, dlaczego wygrzewanie RTP w atmosferze tlenowej stanowi jedną z najkorzystniejszych metod długookresowej stabilizacji parametrów elektrycznych dyskutowanych wcześniej homozłącz ZnO:N/ZnO z przekładką dielektryczną.

Kwestię trwałości przechowywania ładunku w badanych strukturach warstwowych o charakterze kondensatora rozważano osobno, analizując ich charakterystykę retencyjną oraz wytrzymałościową (szczegóły odnośnych pomiarów przedstawiono w pracy [H7]).

Z długookresowej aproksymacji charakterystyki retencyjnej w horyzoncie czasowym obejmującym 10 lat od wytworzenia wynika, iż utrata (uwalnianie) ładunku ujemnego jest nieco szybsza, niż dodatniego, niemniej jednak wielowarstwy zachowują (lub ściślej mówiąc – powinny zachować) po okresie dziesięciu lat od wykonania około 50% początkowego okna pamięci ΔV . Zauważono również, że opis ewolucji czasowej utraty obu typów ładunku za pomocą zaniku wykładniczego nie jest możliwy; w przypadku ładunku dodatniego kinetyka jest bowiem bliższa zmienności logarytmicznej. Poszukując przyczyny takiej sytuacji, można wnioskować m. in. o istotności procesu tunelowania nośników z warstw dielektrycznych do podłoża [McWhorter TNS90, Kamohara ApSS08], jednakże definitywne rozstrzygnięcie tej kwestii wymagałoby stosownych badań w szerokim zakresie temperatur.

Bardziej skomplikowana jest natomiast dyskusja kinetyki utraty ładunku ujemnego. Jedną z możliwych koncepcji interpretacji opiera się na uwzględnieniu mechanizmu Poole'a – Frenkla, aczkolwiek, jak wskazują J. J. Chen i Współautorzy [Chen Wiley-NMT08], rozróżnienie pomiędzy poszczególnymi mechanizmami uwalniania ładunku ujemnego i dodatniego może nastęrczać trudności, ze względu na różne pochodzenie (charakter) stanów pułpkowych dla elektronów i dziur. Rozważanie w odniesieniu do uzyskanych wyników zjawiska Poole'a – Frenkla, jako odpowiedzialnego za uwalnianie elektronów z pułpek, sugeruje jednocześnie, że pułpki elektronowe powinny być na tyle płytkie (ulożone w górnej części przerwy energetycznej dielektryka), aby możliwe było ich opróżnienie przy udziale pola elektrycznego już w temperaturze pokojowej. Problem ten również będzie przedmiotem dalszych badań.

Dostrzeżona w charakterystykach wytrzymałościowych analizowanych wielowarstw niewielka niestabilność pułpkowania elektronów, szczególnie przy mniejszej liczbie weryfikujących cykli impulsów napięciowych³³ wskazuje zaś na konieczność wykonania pomiarów „formujących” przed przystąpieniem do właściwych badań dyskutowanych struktur pamięciowych, celem stabilizacji ich parametrów elektrycznych. Zwiększając liczbę cykli impulsów $\pm V_p$ można jednak zauważyć powolny spadek wydajności pułpkowania elektronów, przekładający się w konsekwencji na zmniejszenie szerokości okna pamięci [Grossi Springer16]. Świadczy to o stopniowym spadku jakości działania elementu pamięciowego (ograniczonej liczbie możliwości zapisu i odczytu informacji), stanowiąc niejako uzupełnienie wniosków płynących z zachowania charakterystyki retencyjnej.

³³Zbieranie charakterystyki wytrzymałościowej wielowarstw polegało na naprzemiennym, wielokrotnym (cyklicznym) przykładaniu jednosekundowych impulsów $+V_p$ oraz $-V_p$ i obserwacji stabilności napięcia w charakterystykach C-V dla pojemności odniesienia równej 20pF.

4. Podsumowanie cyklu prac [H1]–[H7]. Najważniejsze osiągnięcia badawcze

Poszukiwania drogi do możliwie pełnego opisu właściwości elektrycznych struktur złączowych wykorzystujących cienkie warstwy tlenku cynku otrzymane techniką ALD rozpoczęto od optycznych (fotoluminescencyjnych) i elektrycznych badań struktury defektowej ZnO. Odnośne dane literaturowe, mimo obszerności, są bowiem w wielu aspektach nadal rozbieżne, co niejednokrotnie nastrocza trudności w ich spójnej interpretacji.

Bez zrozumienia specyfiki defektów rodzimych w ZnO i ich wkładu do przewodnictwa elektrycznego cienkich warstw tego tlenku nie sposób z kolei dyskutować o mechanizmach transportu ładunku w bardziej zaawansowanych strukturach, co było zamiarem przedstawionej konstrukcji cyklu habilitacyjnego. Bazując zatem na wynikach badań fotoluminescencyjnych i elektrycznych w temperaturze pokojowej, przeprowadzonych dla serii cienkich warstw ALD-ZnO osadzanych w zakresie temperatur wzrostu od 100°C do 200°C, skonstruowano następnie złącze *n*-ZnO/*p*-GaN, wykorzystane do pomiarów za pomocą metod opartych m. in. na obserwacji kinetyki relaksacji pojemności przedmiotowej diody. Analiza odnośnych rezultatów pozwoliła uzyskać wgląd w strukturę defektową ZnO w zakresie temperatur 77 – 330K.

Wyniki powyższych eksperymentów okazały się niezwykle istotne z punktu widzenia studiów nad możliwością uzyskania homozłącza ZnO:N/ZnO oraz ZnO:(N, Al)/ZnO, a także złącza Schottky'ego ZnO/Ag. W trakcie prac nad optymalizacją parametrów elektrycznych tych struktur, zmierzających w głównej mierze do uzyskania możliwie najwyższego współczynnika prostowania przy zachowaniu m.in. niskiego współczynnika idealności, wprowadzano do nich szereg modyfikacji technologicznych, począwszy od współdomieszkowania warstw ZnO, czy ich wygrzewania metodą RTP w odpowiednich warunkach (homozłącza), poprzez testową zmianę architektury diody z pionowej na poziomą (złącza ZnO/Ag), kończąc na wykorzystaniu cienkiej warstwy dielektrycznej, jako elementu pasywującego powierzchnię półprzewodnika pod kontaktem metalicznym (HfO₂ w diodach Schottky'ego), bądź stanowiącego warstwę buforową i rozdzielającego części składowe struktury (Al₂O₃ w homozłączach ZnO).

W toku badań zauważono, że elementem konstrukcyjnym, który szczególnie korzystnie wpływa na stabilność właściwości elektrycznych konstruowanych złącz prostujących jest przekładka dielektryczna. Rozważając jej rolę w procesach transportu nośników w badanych strukturach przeprowadzono ich złożone modelowanie teoretyczne oparte m.in. o różniczkową metodę analizy charakterystyki prądowo-napięciowej. Dodatkowo, na bazie obu wspomnianych dielektryków zbudowano element pamięciowy typu CTM, wykazując możliwość efektywnej kontroli mechanizmów transportu poprzez sterowanie procesem pułapkowania nośników ładunku w tych materiałach (strukturach), w wyniku ich wygrzewania w odpowiednio dobranej temperaturze i atmosferze.

W ocenie Habilitanta omówiony powyżej cykl siedmiu publikacji naukowych wpisuje się w nurt szerszej dyskusji o mechanizmach transportu nośników ładunku w strukturach zbudowanych na bazie materiałów szerokoprzerwowych. Do najważniejszych osiągnięć badawczych cyklu można zaś zaliczyć:

- ✧ Dokonanie identyfikacji głównych defektów rodzimych w niedomieszkowanych warstwach ALD-ZnO osadzanych w zakresie temperatur 100°C – 200°C w drodze badań fotoluminescencyjnych w temperaturze pokojowej i elektrycznych zakresie temperatur 77K – 330K – publikacje [H1], [H2]

W publikacji [H1] wykazano, iż uzyskana w wyniku wygrzewania cienkich warstw ALD-ZnO po wzroście zmiana ich parametrów elektrycznych (znaczące obniżenie koncentracji nośników, sięgające trzech rzędów wielkości w stosunku do materiału nie poddanego obróbce termicznej) wiąże się ściśle z modyfikacją intensywności szerokiego pasma luminescencji pochodzącej od obecności w ALD-ZnO głębokich defektów (DLE) oraz z uwidocznieniem wkładów optycznych do tego pasma, pochodzących od głównych defektów rodzimych w ZnO.

Nowe wyniki, osiągnięte po obronie rozprawy doktorskiej, pokazały, że wygrzewanie warstw ALD-ZnO w procesie RTP w atmosferze azotowej powoduje odpowiednio: wzmocnienie intensywności PL w zakresie 2,23 – 2,38eV (~520 – 560nm), dowodząc obecności w ZnO defektów w podsieci tlenowej (głównie V_O). Obróbka termiczna w atmosferze bogatej w tlen skutkuje zaś wygaszeniem luminescencji DLE w w/w zakresie widzialnego światła zielonego (co można powiązać z niwelacją wpływu luk tlenowych) i przesunięciem jej maksimum w kierunku niższych energii (1,7 – 1,9eV, tj. ~650 – 730nm), gdzie dominujący wkład pochodzi od defektów w podsieci cynkowej (angażujących V_{Zn}). Dowodzi tego szczegółowa analiza rozkładu części widma RT PL badanych warstw (w zakresie energii $1,53 \leq E \leq 2,75$ eV) na komponenty Gaussowskie poparta istniejącymi danymi literaturowymi.

Powyższe spostrzeżenia potwierdzono także badając strukturę defektową heterozłącza *n*-ZnO/*p*-GaN (z warstwą ZnO otrzymaną w temperaturze 100°C), metodami wykorzystującymi analizę kinetyki relaksacji pojemności oraz elementy spektroskopii admitancyjnej ([H2]). Na podstawie odnośnych pomiarów stwierdzono istnienie poziomego związanego z luką tlenową na głębokości 0,54 – 0,60eV poniżej dna pasma przewodnictwa ZnO. Co więcej, badania te pozwoliły także na wykrycie poziomu związanego z międzywęzłowym cynkiem ($E_c-0,24$ eV).

Niewątpliwym osiągnięciem prac [H1] oraz [H2] jest zatem udowodnienie (dzięki uzupełniającym się, niezależnym pomiarom przeprowadzonym dwiema technikami) wpływu defektów rodzimych typu V_O oraz V_{Zn} na właściwości elektryczne cienkich warstw ALD-ZnO. O tym, że jest to niezwykle istotny głos w toczącej się na ten temat dyskusji naukowej, świadczy także fakt przyznania wszystkim Autorom publikacji [H2] wyróżnienia przez wydawcę czasopisma *Journal of Applied Physics* w 2013r. Należy tu jednakże podkreślić, że przedstawione w niniejszym autoreferacie badania nie zamykają bynajmniej tematyki analizy struktury defektowej ZnO, która ze względu na stopień skomplikowania i różnorodność stosowanych metod eksperymentalnych pozostaje w dalszym ciągu źródłem wielu interesujących doniesień naukowych.

- ✧ Identyfikację w oparciu o wnioski z publikacji [H1], [H2] czynników, wpływających w największym stopniu na efekt prostowania w homozłęczach ZnO – publikacje [H3], [H4]

Wykorzystując wnioski płynące z publikacji [H1] oraz [H2], w pracach [H3] i [H4] cyklu habilitacyjnego dowiedziono, że budując homozłącze ZnO:N/ZnO w odpowiedniej architekturze (z domieszkowaną warstwą ZnO:N umieszczoną

w jego dolnej części) oraz stosując odpowiednie warunki wygrzewania można osiągnąć współczynnik prostowania struktury rzędu 2×10^2 dla napięcia polaryzującego $\pm 2V$. Wprowadzając zaś do struktury homozłącza modyfikację w postaci cienkiej warstwy dielektrycznej ($4\text{nm Al}_2\text{O}_3$), separującej obie jego części uzyskano dalszą, istotną poprawę jego właściwości prostowniczych ($I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}} = 4 \times 10^4$ dla $\pm 2V$) dzięki zapobieżeniu możliwości dyfuzji azotu do warstwy górnej z upływem czasu.

Alternatywnie, niemalże identyczną wartość parametru $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ homozłącza otrzymano w analogicznej architekturze, w drodze współdomieszkowania dolnej warstwy ZnO azotem oraz glinem ($\text{ZnO}:(\text{N},\text{Al}) - \text{ANZO}$). Dzięki zastosowaniu warstwy ANZO w połączeniu z przekładką Al_2O_3 między częściami homozłącza udało się wyeliminować proces wygrzewania warstwy kodomieszkowanej (przekładka dielektryczna jednocześnie stabilizuje bowiem domieszkowanie azotem w warstwie dolnej oraz wpływa korzystnie, dzięki obecności Al, na koncentrację elektronów w jego części górnej). Co istotne według istniejących danych, osiągnięte rezultaty są jednymi z najlepszych opisanych w literaturze przedmiotu.

- ✧ Opisanie mechanizmów transportu ładunku w strukturach złączowych poprzez zastosowanie modelowania teoretycznego charakterystyki $I-V$ za pomocą metody różniczkowej. Wyjaśnienie wpływu wygrzewania i modyfikacji konstrukcyjnych na właściwości elektryczne diod prostujących typu Schottky'ego ZnO/Ag oraz homozłącz ZnO – prace [H5], [H6]

Oceniając korzystny wpływ przekładki dielektrycznej Al_2O_3 na właściwości prostujące homozłącz ZnO, w pracach [H5] i [H6] cyklu porównano rolę tejże przekładki z podobnym rozwiązaniem, zastosowanym w diodach Schottky'ego ZnO/HfO₂/Ag, skonstruowanych w konfiguracji poziomej oraz pionowej. Jak wykazano dokonując modelowania teoretycznych charakterystyk $I-V$ obu typów struktur prostujących za pomocą podejścia różniczkowego (publikacja [H6]), za obserwowaną, pożądaną zmianę ich właściwości transportowych (zwiększenie efektu prostowania) odpowiedzialne jest w głównej mierze monopolarne wstrzykiwanie nośników, połączone z efektywnym tunelowaniem/pułapkowaniem w materiale dielektrycznym (2,5 – 5nm) oraz występowaniem mechanizmu SCLC.

- ✧ Wykazanie istotnej roli pułapkowania nośników w procesach transportu w strukturach złączowych z dielektrykiem pasywowującym powierzchnię półprzewodnika (HfO₂ w diodach ZnO/Ag) lub separującym (Al_2O_3) części składowe homozłącza. Zademonstrowanie na podstawie analizy zachowania elektrycznego elementów pamięciowych typu CTM możliwości efektywnego sterowania procesem pułapkowania nośników w tych strukturach w drodze doboru odpowiedniej obróbki termicznej i warunków pomiaru – prace [H5]–[H7]

Na głębszy wgląd w problematykę opisaną w pracach [H5], [H6], pozwala zaś publikacja [H7], w całości poświęcona analizie transportu elektrycznego w strukturach pamięciowych typu CTM, zbudowanych w oparciu o wielowarstwy HfO₂/Al₂O₃. Jak dowiedziono, dzięki wygrzewaniu wielowarstw po wzroście w warunkach bogatych w tlen, w odpowiednio dobranych temperaturach, osiąga się szczególnie efektywne pułapkowanie elektronów w dielektryku, pod wpływem przyłożenia do struktury impulsu napięciowego o odpowiedniej amplitudzie. Przekłada się to na poszerzenie okna pamięci ΔV badanych struktur oraz trwałość

efektu pamięciowego, mając również niebagatelne znaczenie z punktu widzenia wyjaśnienia pozytywnej roli przekładki dielektrycznej w opisywanych wcześniej strukturach prostujących.

W ocenie Habilitanta, z przedstawionego opisu celu naukowego prac wchodzących w skład osiągnięcia habilitacyjnego p.t.: „Struktury złączowe wykorzystujące cienkie warstwy tlenku cynku otrzymane techniką Osadzania Warstw Atomowych (ALD)”, wynika że poruszana w nim problematyka badawcza, wnosząc choćby z nieustannie zwiększającej się liczby odnośnych prac dostępnych w naukowych bazach danych, w dalszym ciągu nie traci na swojej aktualności.

Zakres prowadzonej przez Habilitanta działalności badawczej, której wyniki opublikowano dotychczas w przytoczonych w Wykazie dorobku naukowego (p. Załącznik nr 3) czasopismach, jest więc jedynie wycinkiem ogółu dostępnych informacji, natomiast niniejszy Autoreferat habilitacyjny stanowi indywidualny wkład do szerszego spektrum dostępnych danych. Opisywane zagadnienia są bowiem w dalszym ciągu tematem ożywionej dyskusji naukowej, dla której motywację stanowi m.in. perspektywa zastosowania diskutowanych materiałów w wielu gałęziach nowoczesnej elektroniki.

W zakończeniu części podsumowującej osiągnięcia habilitacyjne podano krótki opis wkładu własnego Habilitanta do każdej z siedmiu publikacji tworzących cykl habilitacyjny:

- ✧ **Publikacja [H1]:** Wykonanie wszystkich pomiarów elektrycznych oraz fotoluminescencyjnych badanych warstw, analiza wyników eksperymentalnych oraz redakcja całości tekstu artykułu z wyjątkiem §§ 3.2.1 oraz 3.2.2. Udział w planowaniu całości eksperymentu oraz kierowanie projektem naukowym (UMO-2013/09/D/ST5/03879), obejmującym badania opisane w pracy;
- ✧ **Publikacja [H2]:** Zaplanowanie (wspólnie z drugim Współautorem publikacji – P. S.) wykonanych badań, aktywne uczestnictwo w prowadzeniu pomiarów elektrycznych heterozłącza n -ZnO/ p -GaN oraz analiza otrzymanych wyników doświadczalnych. Ponadto redakcja tekstu publikacji;
- ✧ **Publikacja [H3]:** Wykonanie pomiarów elektrycznych homozłącza ZnO jak również opieka (jako promotora pomocniczego w przewodzie doktorskim mgr. D. Snigurenko) nad prowadzeniem badań elektrycznych cienkich warstw ALD-ZnO. Ponadto udział w analizie i interpretacji uzyskanych wyników oraz zredagowanie części artykułu (w szczególności treści §3.3, dotyczącego zachowania elektrycznego badanego homozłącza). Udział w przygotowaniu części rysunków oraz przygotowanie w całości rys. 4.);
- ✧ **Publikacja [H4]:** Wykonanie pomiarów elektrycznych homozłącza ZnO oraz opieka (jako promotora pomocniczego w przewodzie doktorskim mgr. D. Snigurenko) nad prowadzeniem badań elektrycznych cienkich warstw ALD-ZnO. Ponadto wniesienie licznych uwag merytorycznych do redagowanego artykułu, w szczególności odnoszących się do części tekstu dotyczącej zachowania elektrycznego badanego homozłącza. Udział w przygotowaniu części rysunków (w tym przygotowanie w całości rys. 5.) oraz kierowanie jednym z projektów (UMO-2013/09/D/ST5/03879), z którego finansowano prowadzone badania;

- ✧ **Publikacja [H5]:** Zaplanowanie (w porozumieniu z pierwszym Autorem publikacji – A. J. Z.) całości eksperymentu, wykonanie wszystkich pomiarów elektrycznych złącz prostujących opisanych w pracy oraz redakcja części tekstu artykułu dotyczącej wyników badań eksperymentalnych (m.in. przygotowanie rys. 1.). Aktywny udział w dyskusji wyników dopasowań teoretycznych, wykonanych przez pierwszego Autora pracy oraz kierowanie jednym z projektów (UMO-2013/09/D/ST5/03879), z których współfinansowano badania;
- ✧ **Publikacja [H6]:** Zaplanowanie całości eksperymentu, wykonanie i interpretacja wyników wszystkich pomiarów elektrycznych otrzymanych złącz, a także aktywny udział w dyskusji wyników pozostałych pomiarów charakteryzujących otrzymane warstwy ALD-ZnO, na bazie których skonstruowano złącza. Przy współpracy z drugim Współautorem artykułu (P. S. S.) także udział w modelowaniu teoretycznym otrzymanych struktur prostujących. Ponadto redakcja tekstu publikacji oraz kierowanie projektem (UMO-2013/09/D/ST5/03879), z którego finansowano prowadzone badania;
- ✧ **Publikacja [H7]:** Udział w planowaniu eksperymentu, wykonanie na otrzymanych strukturach pomiarów elektrycznych, których wyniki zanalizowano i umieszczono na rys. 2 – 5 włącznie. Udział w merytorycznej dyskusji i redakcji tekstu publikacji. Prace badawcze, zmierzające do powstania artykułu Habilitant prowadził w czasie wyjazdów badawczych do Sofii, opisanych w punkcie III. L) Wykazu dorobku naukowego (zob. Załącznik nr 3).

IV. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych³⁴

1. Dorobek naukowy nie związany z tematem habilitacji

Pierwsze prace badawcze w Instytucie Fizyki PAN Habilitant rozpoczął jeszcze jako słuchacz uzupełniających studiów II stopnia (magisterskich) na kierunku Fizyka w Szkole Nauk Ścisłych na Wydziale Matematyczno – Przyrodniczym Uniwersytetu Kard. Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, przygotowując pracę magisterską w Oddziale ON4.2 pod opieką promotorską dr Elżbiety Guziewicz. Praca ta, zatytułowana „*Badania elektryczne warstw tlenku cynku otrzymanych w niskotemperaturowym procesie ALD*”, obroniona w czerwcu 2007r., dotyczyła analizy podstawowych powiązań właściwościami strukturalnymi, optycznymi, a elektrycznymi warstw ALD-ZnO. Należy dodać, że badania podjęte w ramach pracy magisterskiej były pierwszymi badaniami właściwości elektrycznych warstw półprzewodnikowych, otrzymanych metodą ALD w laboratorium zespołu ON4.2 IF PAN.

Kontynuację rozpoczętych wówczas prac Habilitant podjął w trakcie studiów doktoranckich w IF PAN w latach 2007 – 2012, stawiając sobie za cel znalezienie odpowiedzi na pytanie o przyczynę dominującego przewodnictwa typu n w cienkich warstwach ZnO, otrzymanych w szerokim zakresie temperatur wzrostu. W ramach rozprawy doktorskiej p.t.: „*Właściwości elektryczne cienkich warstw tlenku cynku otrzymywanych w procesie osadzania warstw atomowych (ALD)*”, zredagowanej pod opieką prof. nzw. dr hab. Elżbiety Guziewicz i obronionej przed Komisją Rady Naukowej IF PAN 10 października 2012r., wykazano, bazując m. in. na epitaksjalnych warstwach ALD-ZnO, że jednym z rodzimych defektów typu

³⁴Kompletny wykaz dorobku naukowego Habilitanta zawiera Załącznik nr 3. W niniejszej części autoreferatu zawarto jedynie jego opis skrócony, chcąc uniknąć powielania tych samych informacji.

donorowego, wpływających na ich przewodnictwo elektryczne jest międzywęzłowy cynk. Równolegle podjęto również próbę zbadania podstawowych mechanizmów rozpraszania w tych warstwach w zakresie temperatur 4K – 450K oraz konstrukcji złącz Schottky'ego do zastosowań elektronicznych (sensory). Usystematyzowanie opisanych wyżej prac eksperymentalnych i ich rozwinięcie, dokonane częściowo także po obronie rozprawy doktorskiej, zaowocowało publikacjami wymienionymi w poz. [N1]–[N3] na skróconej liście, zamieszczonej poniżej.

Co istotne z punktu widzenia niniejszego autoreferatu habilitacyjnego, w rozprawie doktorskiej nie dyskutowano w szerokim kontekście wpływu defektów w warstwach ZnO na mechanizmy transportu nośników w konstruowanych złączach prostujących zawierających te warstwy. Różnorodność czynników mogących wpływać na procesy transportu w takich strukturach (tj. wygrzewanie czy modyfikacje technologiczne) sprawia bowiem, że kwestię tę można z pewnością rozpatrywać jako oddzielne zagadnienie naukowe, które jako takie stało się przedmiotem habilitacji.

Do działalności badawczej Habilitanta nie związanej z problematyką cyklu publikacji [H1]–[H7] zaliczają się również wspólne prace z dr hab. Ewą Przeździecką z IF PAN, dr hab. Markiem Guziewiczem z Instytutu Technologii Elektronowej oraz dr. Rafałem Pietruszką z IF PAN. W dwóch pierwszych przypadkach dotyczyły one odpowiednio pomiarów właściwości prostujących heterozłącza ZnO:As/GaN otrzymanego metodą *Plasma Assisted MBE* [N4] oraz weryfikacji możliwości zastosowania struktury *n-ZnO/p-4H-SiC* jako dwustronnego detektora ultrafioletu [N5]. Wymiernym sukcesem tych badań było zastrzeżenie sposobu wytwarzania struktury detektora w Urzędzie Patentowym RP (prawo wyłączne nr PL-227759).

Prace z dr. Pietruszką, stanowiące dodatkowe osiągnięcie kierowanego przez Habilitanta projektu badawczego, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki w latach 2014 – 2017 (UMO-2013/09/D/ST5/03879) dotyczyły zaś konstrukcji komórki fotowoltaicznej opartej o złącze *n-Zn_(1-x)Mg_xO/p-Si*, w którym testowano polikrystaliczne warstwy tlenku cynku domieszkowane Mg w zakresie 0 – 4 at. %. Odpowiednio dobierając warunki wzrostu oraz poziom domieszkowania, w optymalnie pracującej komórce osiągnięto sprawność fotowoltaiczną rzędu 7,1% [N6]. Doktor Pietruszka był członkiem Zespołu w w/w projekcie.

W zakres aktywności naukowych nie związanych z tematyką habilitacji wchodzi także badania właściwości elektrycznych cienkich warstw ZnO implantowanych wybranymi jonami ziem rzadkich, np. Yb [N7], prowadzone w IF PAN oraz warstw ZnO:Al osadzanych na podłożach porowatych w ramach współpracy z Instytutem Fizyki Ciała Stałego Bułgarskiej Akademii Nauk w Sofii [N8] – zob. lista poniżej.

[N1] E. Guziewicz, M. Godlewski, Ł. Wachnicki, T. A. Krajewski, G. Łuka, S. Gierałtowska, R. Jakiela, A. Stonert, W. Lisowski, M. Krawczyk, J. W. Sobczak, A. Jabłoński
„ALD grown zinc oxide with controllable electrical properties”
Semiconductor Science and Technology 27, 074011 (2012).

[N2] T. A. Krajewski, K. Dybko, G. Łuka, E. Guziewicz, P. Nowakowski, B. S. Witkowski, R. Jakiela, Ł. Wachnicki, A. Kamińska, A. Suchocki, M. Godlewski
„Dominant shallow donors in zinc oxide layers obtained by the low temperature Atomic Layer Deposition: Electrical and optical investigations”
Acta Materialia 65, pp. 69 – 75 (2014).

[N3] T. A. Krajewski, K. Dybko, G. Łuka, Ł. Wachnicki, K. Kopalko, W. Paszkowicz, M. Godlewski, E. Guziewicz
„Analysis of scattering mechanisms in zinc oxide films grown by the atomic layer deposition technique”
Journal of Applied Physics 118, 035706 (2015).

- [N4] E. Przeździecka, A. Wierzbicka, A. Reszka, K. Gościński, A. Droba, R. Jakiela, D. Dobosz, T. A. Krajewski, K. Kopalko, J. M. Sajkowski, M. Stachowicz, M. A. Pietrzyk, A. Kozanecki
„Characteristics of ZnO:As/GaN heterojunction diodes obtained by PA-MBE”
Journal of Physics D: Applied Physics **46**, 035101 (2013).
- [N5] M. Guziewicz, R. Schifano, E. Przeździecka, J. Z. Domagała, W. Jung, T. A. Krajewski, E. Guziewicz
„n-ZnO/p-4H-SiC diode: Structural, electrical, and photoresponse characteristics”
Applied Physics Letters **107**, 101105 (2015).
- [N6] R. Pietruszka, R. Schifano, T. A. Krajewski, B. S. Witkowski, K. Kopalko, Ł. Wachnicki, E. Zielony, K. Gwóźdź, P. Biegański, E. Płaczek-Popko, M. Godlewski
„Improved efficiency of n-ZnO/p-Si based photovoltaic cells by band offset engineering”
Solar Energy Materials and Solar Cells **147**, pp. 164 – 170 (2016).
- [N7] E. Guziewicz, R. Ratajczak, M. Stachowicz, D. Snigurenko, T. A. Krajewski, C. Mieszczynski, K. Mazur, B. S. Witkowski, P. Dłużewski, K. Morawiec, A. Turos
„Atomic layer deposited ZnO films implanted with Yb: The influence of Yb location on optical and electrical properties”
Thin Solid Films **643**, pp. 7 – 15 (2017).
- [N8] B. S. Blagoev, E. Vlakhov, V. Videkov, B. Tzaneva, G. Łuka, B. S. Witkowski, P. Terziyska, J. Leclercq, T. A. Krajewski, E. Guziewicz, D. Z. Dimitrov, V. B. Mehandzhiev, P. Sveshtarov
„Atomic layer deposition of ZnO:Al on PAA substrates”
Journal of Physics Conf. Series **764**, 012004 (2016).

2. Wygłoszone osobiście referaty zaproszone, ustne prezentacje konferencyjne oraz seminaria (w tym z realizacji projektów badawczych)

W trakcie dotychczasowej działalności naukowej Habilitant wygłosił osobiście następujące wykłady zaproszone i prezentacje ustne na konferencjach krajowych i międzynarodowych:

Wykłady zaproszone (w tym 3 po doktoracie, związane z tematyką habilitacji):

- [11] T. A. Krajewski, G. Łuka, S. Gierałtowska, A. J. Zakrzewski, P. S. Smertenko, Ł. Wachnicki, B. S. Witkowski, M. Godlewski, E. Guziewicz
„Schottky junctions based on the ALD-ZnO thin films for electronic applications”
E-MRS Fall Meeting, 19 – 23. 09. 2011r., Warszawa
- [12] T. A. Krajewski, P. Stallinga, E. Zielony, R. Schifano, K. Gościński, G. Łuka, D. Snigurenko, T. Aschenbrenner, D. Hommel, M. Godlewski, E. Guziewicz
„The influence of defect states on electrical properties of rectifying junctions based on ZnO”
Energy Materials and Nanotechnology (EMN) Qingdao Meeting, 14 – 17. 06. 2015r., Qingdao, ChRL
- [13] T. A. Krajewski, P. S. Smertenko, G. Łuka, D. Snigurenko, K. Kopalko, E. Łusakowska, R. Jakiela, E. Guziewicz
„The influence of dielectric interlayer on the electrical behavior of ZnO-based rectifying junctions – modeling and experimental studies”
Energy Materials Nanotechnology (EMN) Prague Meeting 21 – 24. 06. 2016r., Praga, Rep. Czeska
- [14] T. A. Krajewski, P. S. Smertenko, P. Stallinga, G. Łuka, R. Schifano, D. Snigurenko, K. Kopalko, E. Łusakowska, R. Jakiela, E. Guziewicz
„ZnO-based rectifying structures – modeling and experimental studies”
E-MRS Fall Meeting 19 – 22. 09. 2016r., Warszawa

Konferencyjne prezentacje ustne (w tym 6 wygłoszonych po doktoracie):

- [O1] T. A. Krajewski, G. Łuka, Ł. Wachnicki, M. I. Łukasiewicz, A. J. Zakrzewski, B. S. Witkowski, R. Jakiela, E. Łusakowska, K. Kopalko, B. J. Kowalski, M. Godlewski, E. Guziewicz
„Schottky junctions with silver based on zinc oxide grown by Atomic Layer Deposition”
8th International Conference on Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (ICEPOM-8)
17 – 22. 05. 2010r., Residence Synyogora, Huta, Ivano-Frankivsk Region, Ukraina
- [O2] T. A. Krajewski, G. Łuka, K. Dybko, Ł. Wachnicki, B. S. Witkowski, P. Nowakowski, A. Suchocki, R. Jakiela, E. Łusakowska, M. Godlewski, E. Guziewicz
„Origin of the n-type conductivity in low temperature ZnO thin films”
15th International Conference on II-VI Compounds (II-VI 2011), 21 – 26. 08. 2011r., Cancún, Meksyk
- [O3] T. A. Krajewski, G. Łuka, K. Dybko, A. J. Zakrzewski, R. Jakiela, Ł. Wachnicki, B. S. Witkowski, M. I. Łukasiewicz, M. Godlewski, E. Guziewicz
„Schottky junctions based on zinc oxide thin films grown by low temperature Atomic Layer Deposition”
Coupled WOCS/DICE/EXMATEC 2012 Conference, 28. 05. – 01. 06. 2012r., L'Île de Porquerolles, Toulon-Hyères, Francja
- [O4] T. A. Krajewski, K. Dybko, P. Nowakowski, G. Łuka, D. Snigurenko, R. Jakiela, B. S. Witkowski, Ł. Wachnicki, A. Kamińska, A. Suchocki, E. Guziewicz, M. Godlewski
„Optical and transport properties of zinc oxide layers grown by the low temperature Atomic Layer Deposition (ALD) process”
International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics 2013” (ICYS-LTP-2013), 3 – 7. 06. 2013r., Charków, Ukraina
- [O5] T. A. Krajewski, K. Dybko, G. Łuka, Ł. Wachnicki, B. S. Witkowski, P. Nowakowski, A. Suchocki, E. Guziewicz, M. Godlewski
„Scattering processes and the influence of defects on the electrical properties of ZnO thin films grown by the low temperature Atomic Layer Deposition”
8th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials (IWZnO-2014), 7 – 11. 09. 2014r., Niagara Falls, Ontario, Kanada
- [O6] T. A. Krajewski
„The chosen applications of ZnO-based rectifying junctions”
EAGLE Workshop – „Towards effective cooperation with industry”, 15 – 16. 04. 2015r., Jachranka
- [O7] T. A. Krajewski, P. S. Smertenko, G. Łuka, D. Snigurenko, A. J. Zakrzewski, K. Gościński, K. Kopalko, E. Guziewicz
„Comparison of electrical properties of the rectifying junctions based on zinc oxide – tuning the rectification ratio by using thin dielectric interlayer”
Siódma Krajowa Konferencja Nanotechnologii (7-KKN), 25 – 27. 06. 2015r., Poznań
- [O8] T. A. Krajewski, P. S. Smertenko, G. Łuka, D. Snigurenko, A. J. Zakrzewski, K. Gościński, K. Kopalko, E. Guziewicz
„Rectifying structures based on zinc oxide grown by ALD – comparative studies of Schottky diodes and homojunctions”
Light in Nanoscience and Nanotechnology (LNN-2015) Conference, 19 – 22. 10. 2015r., Hissar, Bułgaria
- [O9] T. A. Krajewski, P. Terziyska, G. Łuka, E. Łusakowska, R. Jakiela, E. S. Vlachov, E. Guziewicz
„Influence of thermal treatment on the contribution of native defects to the n-type conductivity of ZnO films obtained by the Atomic Layer Deposition”
10th International Workshop on Zinc Oxide and Other Oxide Semiconductors (IWZnO-2018), 11 – 14. 09. 2018r., Warszawa

Habilitant wygłosił również następujące seminaria badawcze:

[S1] T. A. Krajewski

„Badania elektryczne cienkich warstw ZnO otrzymanych w niskotemperaturowym procesie ALD”

Seminarium oddziałowe ON4 IF PAN, 27. 11. 2007r.

[S2] T. A. Krajewski

„Optymalizacja parametrów elektrycznych cienkich warstw ZnO otrzymanych w niskotemperaturowym wzroście metodą Atomic Layer Deposition”

Seminarium oddziałowe ON4 IF PAN, 14. 10. 2008r.

[S3] T. A. Krajewski, G. Łuka, Ł. Wachnicki, B. Witkowski, B. J. Kowalski, R. Jakiela, N. Huby, G. Tallarida, E. Guziewicz, M. Godlewski

„Optyczna i elektryczna charakteryzacja defektów punktowych w cienkich warstwach tlenku cynku otrzymywanych techniką Osadzania Warstw Atomowych (ALD)”

Seminarium Oddziałowe ON4 IF PAN, 9. 06. 2009r.

[S4] T. A. Krajewski, Ł. Wachnicki, G. Łuka, K. Kopalko, E. Guziewicz, M. Godlewski

„Właściwości elektryczne warstw ALD-ZnO i złącza Schottky’ego metal/ZnO”

Seminarium w ramach sesji sprawozdawczej dotyczącej zadań badawczych realizowanych przez IF PAN, WEMiF PWr oraz ICM UW w ramach Projektu Kluczowego NANOBIOM p.t.: „Kwantowe nanostruktury półprzewodnikowe do zastosowań w biologii i medycynie – Rozwój i komercjalizacja nowej generacji urządzeń diagnostyki molekularnej opartych o nowe polskie przyrządy półprzewodnikowe”, IF PAN, 15. 10. 2009r.

[S5] T. A. Krajewski, G. Łuka, Ł. Wachnicki, S. Gierałtowska, A. J. Zakrzewski, K. Kopalko, E. Guziewicz, M. Godlewski

„Optymalizacja właściwości elektrycznych cienkich warstw ALD-ZnO – zastosowania w złączach Schottky’ego metal/ZnO”

Seminarium w ramach sesji sprawozdawczej dotyczącej zadań badawczych realizowanych przez IF PAN, WEMiF PWr oraz ICM UW w ramach Projektu Kluczowego NANOBIOM p.t.: „Kwantowe nanostruktury półprzewodnikowe do zastosowań w biologii i medycynie – Rozwój i komercjalizacja nowej generacji urządzeń diagnostyki molekularnej opartych o nowe polskie przyrządy półprzewodnikowe”, IF PAN, 13. 04. 2010r.

[S6] T. A. Krajewski, G. Łuka, Ł. Wachnicki, K. Dybko, S. Gierałtowska, A. J. Zakrzewski, K. Kopalko, M. Godlewski, E. Guziewicz

„Badania właściwości elektrycznych cienkich warstw ALD-ZnO. Zastosowania w złączach Schottky’ego metal/ZnO”

Seminarium sprawozdawcze w ramach II Sympozjum Doktoranckiego „Jadwisin 2010”, Jadwisin, 7 – 8. 05. 2010r.

[S7] T. A. Krajewski, G. Łuka, Ł. Wachnicki, K. Dybko, S. Gierałtowska, A. J. Zakrzewski, K. Kopalko, M. Godlewski, E. Guziewicz

„Badania właściwości elektrycznych cienkich warstw ALD-ZnO. Zastosowania w złączach Schottky’ego metal/ZnO”

Seminarium Fizyki Materii Skondensowanej IF PAN, 11. 05. 2010r.

[S8] T. A. Krajewski, G. Łuka, Ł. Wachnicki, S. Gierałtowska, M. I. Łukasiewicz, A. J. Zakrzewski, S. Yatsunenکو, R. Jakiela, K. Kopalko, M. Godlewski, E. Guziewicz

„Wykonanie złącz Schottky’ego ZnO/metal i optymalizacja ich parametrów. Dioda Schottky’ego o wysokim (10^5) współczynniku prostowania”

Seminarium w ramach sesji sprawozdawczej dotyczącej zadań badawczych realizowanych przez IF PAN oraz ICM UW w III kwartale 2010r. w ramach Projektu Kluczowego NANOBIOM p.t.: „Kwantowe nanostruktury półprzewodnikowe do zastosowań w biologii i medycynie – Rozwój i komercjalizacja nowej generacji urządzeń diagnostyki molekularnej opartych o nowe polskie przyrządy półprzewodnikowe”, IF PAN, 21. 10. 2010r.

- [S9] T. A. Krajewski, B. S. Witkowski, G. Łuka, Ł. Wachnicki, M. I. Łukasiewicz, S. Gierałtowska, R. Jakiela, E. Łusakowska, K. Kopalko, B. J. Kowalski, M. Godlewski, E. Guziewicz
„Zinc oxide thin films grown by Atomic Layer Deposition method”
Seminarium ogłoszone w ramach wyjazdu badawczego na Uniwersytet *Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix* w Namur, Belgia, 12 – 18. 12. 2010r.
- [S10] T. A. Krajewski, G. Łuka, Ł. Wachnicki, S. Gierałtowska, M. I. Łukasiewicz, A. J. Zakrzewski, S. Yatsunenکو, R. Jakiela, K. Kopalko, M. Godlewski, E. Guziewicz
„Opracowanie technologii cienkich warstw ZnO i optymalizacja parametrów elektrycznych tych warstw do złącz Schottky'ego. Wykonanie złącz Schottky'ego ZnO/metal i optymalizacja ich parametrów”
Seminarium w ramach sesji sprawozdawczej dotyczącej zadań badawczych realizowanych przez IF PAN, WEMiF PWr oraz ICM UW w ramach Projektu Kluczowego NANOBIOIM p.t.: „Kwantowe nanostruktury półprzewodnikowe do zastosowań w biologii i medycynie – Rozwój i komercjalizacja nowej generacji urządzeń diagnostyki molekularnej opartych o nowe polskie przyrządy półprzewodnikowe”, IF PAN, 20 – 21. 04. 2011r.
- [S11] T. A. Krajewski, G. Łuka, Ł. Wachnicki, S. Gierałtowska, A. J. Zakrzewski, M. I. Łukasiewicz, R. Jakiela, K. Kopalko, M. Godlewski, E. Guziewicz
„Wytworzenie wysokooporowych cienkich warstw ZnO. Wykonanie złącz Schottky'ego ZnO/metal i optymalizacja ich parametrów”
Wystąpienie sprawozdawcze podczas Panelu Ekspertów dotyczącego zadań badawczych realizowanych przez IF PAN, WEMiF PWr oraz ICM UW w ramach Projektu Kluczowego NANOBIOIM p.t.: „Kwantowe nanostruktury półprzewodnikowe do zastosowań w biologii i medycynie – Rozwój i komercjalizacja nowej generacji urządzeń diagnostyki molekularnej opartych o nowe polskie przyrządy półprzewodnikowe”, IF PAN, 1 – 2. 12. 2011r.
- [S12] T. A. Krajewski, G. Łuka, K. Dybko, S. Gierałtowska, A. J. Zakrzewski, Ł. Wachnicki, B. S. Witkowski, R. Jakiela, M. Godlewski, E. Guziewicz
„Możliwe przyczyny przewodnictwa typu n w cienkich warstwach ALD-ZnO. Diody Schottky'ego na bazie ZnO”
Seminarium Oddziałowe ON4 IF PAN, 27. 03. 2012r.
- [S13] T. A. Krajewski, K. Dybko, G. Łuka, Ł. Wachnicki, B. S. Witkowski, E. Guziewicz, M. Godlewski
„Mechanizmy rozpraszania w tlenku cynku – teoria i eksperyment (cienkie warstwy ALD-ZnO)”
Seminarium Oddziałowe ON4 IF PAN, 15. 10. 2013r.
- [S14] T. A. Krajewski, P. Stallinga, E. Zielony, K. Gościński, P. Kruszewski, Ł. Wachnicki, T. Aschenbrenner, D. Hommel, E. Guziewicz, M. Godlewski
„Analiza poziomów defektowych w heterozłazczu p-GaN/n-ZnO”
Seminarium Oddziałowe ON4 IF PAN, 24. 03. 2015r.
- [S15] T. A. Krajewski
„Złazcza Schottky'ego i homozłazcza na bazie ZnO – własności transportowe i metody poprawy parametrów elektrycznych”
Seminarium Oddziałowe ON4 IF PAN, 29. 11. 2016r.
- [S16] T. A. Krajewski, P. Terziyska, G. Łuka, E. Łusakowska, R. Jakiela, E. S. Vlachov, E. Guziewicz
„Wpływ wygrzewania na wkład defektów rodzimych do przewodnictwa typu n w cienkich warstwach ALD-ZnO”
Seminarium Oddziałowe ON4 IF PAN, 11. 12. 2018r.

Oprócz powyższego w latach 2007 – 2018 Habilitant był współautorem 27 konferencyjnych wykładów zaproszonych, 26 konferencyjnych prezentacji ustnych oraz autorem bądź współautorem 97 prezentacji plakatowych, których szczegółowy wykaz umieszczono w Załączniku nr 3.

3. Kierowanie i udział Habilitanta w krajowych i międzynarodowych projektach badawczych (w porządku chronologicznym)

W latach 2007 – 2018 Habilitant brał udział lub kierował następującymi projektami badawczymi (lista zawierająca tytuły i ramy czasowe realizacji projektów oraz charakter udziału Habilitanta została ułożona chronologicznie):

[P1] Udział w międzynarodowym projekcie badawczym p.t.: „*Vertically stacked memory cells based on heterojunctions made of hybrid organic/inorganic materials*”, Specific Targeted Research Projects (STREP) IST-026714 VERSATILE, STMicroelectronics/Intel Włochy, realizowanym w okresie **02. 01. 2006 – 31. 07. 2009r.** w ramach 6. Programu Ramowego UE: FP6-IST – Information Society Technologies: thematic priority under the specific programme „Integrating and strengthening the European research area” (2002 – 2006).

Rola Habilitanta w projekcie: **wykonawca projektu**

Koordynator projektu: MDM National Laboratory – Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR-INFM), Mediolan, Włochy

[P2] Udział w projekcie badawczym p.t.: „*Kwantowe nanostruktury półprzewodnikowe do zastosowań w biologii i medycynie – Rozwój i komercjalizacja nowej generacji urządzeń diagnostyki molekularnej opartych o nowe polskie przyrządy półprzewodnikowe*”, realizowanym w latach **2007 – 2013** w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, nr POIG.01.01.02-00-008/08 (NANOBIOM).

Rola Habilitanta w projekcie: **wykonawca projektu**. Uzyskane przez Habilitanta wyniki w ramach projektu wielokrotnie prezentowano (Habilitant osobiście lub Współautorzy) na konferencjach krajowych i międzynarodowych.

Koordynator projektu: Instytut Fizyki PAN

[P3] Udział w projekcie badawczym p.t.: „*Nowoczesne Materiały i Innowacyjne Metody dla przetwarzania i Monitorowania Energii (MIME)*”, realizowanym w latach **2009 – 2014** w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, nr POIG 01.01.02-00-108/09.

Rola Habilitanta w projekcie: **wykonawca projektu**

Koordynator projektu: Instytut Fizyki PAN

[P4] Projekt badawczy promotorski p.t.: „*Właściwości elektryczne cienkich warstw tlenku cynku otrzymywanych w procesie osadzania warstw atomowych (ALD)*”, przyznany przez Narodowe Centrum Nauki, realizowany w okresie **11. 04. 2011 – 10. 10. 2012r.**, na podstawie umowy nr: 1669/B/H03/2011/40.

Rola Habilitanta w projekcie: **wykonawca projektu (jednoosobowo)**

Kierownik projektu: prof. dr hab. Elżbieta Guziewicz (Promotor rozprawy doktorskiej Habilitanta)

Koordynator projektu: Instytut Fizyki PAN

[P5] Projekt badawczy SONATA p.t.: „*Wpływ warunków wzrostu, domieszkowania i obróbki termicznej na strukturę defektową cienkich warstw tlenku cynku otrzymanych metodami epitaksjalnymi*”, przyznany przez Narodowe Centrum Nauki, realizowany w okresie **18. 02. 2014 – 17. 02. 2017r.**, na podstawie umowy nr: UMO-2013/09/D/ST5/03879.

Rola Habilitanta w projekcie: **kierownik projektu**

Koordynator projektu: Instytut Fizyki PAN

[P6] Udział w projekcie badawczym p.t.: „*Świecące struktury fotoniczne na bazie ZnO implantowanego pierwiastkami ziem rzadkich (ZnOLUM)*”, przyznany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, realizowanym w okresie **01. 10. 2013 – 30. 09. 2017r.**, na podstawie umowy nr: PBS2/A5/34/2013

Rola Habilitanta w projekcie: **wykonawca projektu**

Kierownik projektu: prof. dr hab. Elżbieta Guziewicz

Koordynator projektu: Instytut Fizyki PAN

4. Zgłoszenia patentowe i patenty uzyskane przez Habilitanta. Budowa unikatowej aparatury badawczej

Przewodząc działalność badawczą Habilitant był autorem bądź współautorem trzech rozwiązań zastrzeżonych w Urzędzie Patentowym RP (tabela zawiera także listę Współautorów patentu oraz numer prawa wyłącznego):

Lp.	Nr pr. wył.	Rok pat.	Tytuł patentu	Autorzy	Kraj
1.	PL-220462	2015	„Złącze prostujące Ag/ZnO oraz sposób wykonania tego złącza”	T. A. Krajewski, G. Łuka, E. Guziewicz, M. Godlewski, K. Kopalko	Polska
2.	PL-223727	2016	„Struktura homo-złącza p-n na bazie ZnO oraz sposób wykonania struktury homo-złącza p-n na bazie ZnO”	D. Snigurenko, T. Krajewski, E. Guziewicz	Polska
3.	PL-227759	2018	„Struktura przezroczystego detektora nadfioletu oraz sposób wytwarzania struktury przezroczystego detektora nadfioletu”	M. Guziewicz, W. Jung, E. Guziewicz, E. Przeździecka, R. Schifano, T. Krajewski	Polska

Unikatowa aparatura badawcza. Rozbudowa zaplecza aparaturowego laboratorium elektrycznego Zespołu ON4.2 IF PAN dokonana przez Habilitanta

Jeden z celów kierowanego przez Habilitanta projektu UMO-2013/09/D/ST5/03879 [P5], stanowiła rozbudowa zaplecza aparaturowego laboratorium elektrycznego Zespołu ON4.2 IF PAN, umożliwiająca kompleksowy pomiar parametrów elektrycznych wytworzonych struktur złączowych oraz analizę ich poziomów defektowych także przy użyciu napięciowego sygnału próbkującego o niskiej częstotliwości (oprócz najczęściej dostępnej $f = 1$ MHz). Jest to szczególnie istotne w przypadku badań złącz prostujących opartych o ZnO. W związku z powyższym, ze środków projektu zakupiono oraz uruchomiono uniwersalny miernik impedancji (LCR).

Część środków w/w projektu badawczego Habilitanta przeznaczono także na zakup opcji rozszerzającej zakres częstotliwości pomiarowych lock-ina firmy *Zurich Instruments* (nabytego w wersji podstawowej w ramach projektu kierowanego przez dr hab. E. Przeździecką). Celem dalszego poszerzenia jego możliwości pomiarowych, w następnej kolejności dokupiono również dodatkową opcję „MI-IA” pozwalającą znacznie zwiększyć dokładność pomiaru bezwzględnej wartości impedancji dzięki dodatkowej kalibracji oraz algorytmom programowym kompensującym niedoskonałość układu pomiarowego. Habilitant brał udział zarówno w zakupie jak i uruchomieniu opisanej tu aparatury.

5. Działalność promotorska, dydaktyczna i popularyzatorska. Opieka naukowa nad praktykantami

Habilitant obecnie pełni funkcję promotora pomocniczego w przewodzie doktorskim Hmgra Dymitra Snigurenko. Tytuł rozprawy doktorskiej: „Korelacja pomiędzy (niską) temperaturą wzrostu, a właściwościami strukturalnymi i efektywnością domieszkowania warstw ZnO”. Promotorem w przewodzie doktorskim jest prof. dr hab. Elżbieta Guziewicz. (Według protokołu posiedzenia RN IF PAN z dn. 23. 01. 2014r.) Magister Snigurenko jest słuchaczem Międzynarodowego Studium Doktoranckiego w Instytucie Fizyki PAN.

W ciągu dotychczasowej pracy naukowej Habilitant prowadził i prowadzi również aktywną działalność dydaktyczną i popularyzatorską do której należą:

[D1] Prowadzenie (począwszy od roku akademickiego 2008/2009, z przerwą w roku 2011) semestralnych zajęć laboratoryjnych dla studentów IV roku Fizyki w Szkole Nauk Ścisłych Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego (SNS UKSW) w ramach przedmiotu II Pracownia Fizyczna. Początkowo była to wydzielona część zajęć w ramach szerszego ćwiczenia p.t.: „Osadzanie warstw atomowych”, natomiast od roku akad. 2013/14 samodzielnie opracowane i koordynowane ćwiczenie p.t.: „Złącza półprzewodnikowe”;

[D2] Prowadzenie począwszy od roku akademickiego 2012/2013 semestralnych zajęć w Laboratorium Osadzania Warstw Atomowych (ALD) przeznaczonych dla studentów specjalności *Inżynieria Nanostruktur* Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Zajęcia te początkowo prowadzone były w semestrze zimowym III roku studiów, natomiast obecnie przedmiot *Laboratorium „Technologie i Projektowanie Nowych Materiałów”* mieści się w programie studiów semestru letniego dla II roku WF UW. Tytuł współprowadzonych zajęć w ramach laboratorium: „*Technologia ALD związków tlenkowych*”;

[D3] W ramach działalności popularyzatorskiej Habilitant przez okres jednego miesiąca (5 listopada – 2 grudnia 2012r.) pełnił funkcję Opiekuna Naukowego Laureata Międzynarodowego Konkursu *First Step to Nobel Prize in Physics*. Laureat (uczeń z Turcji) w trakcie pracy pod nadzorem Habilitanta zapoznał się z technologią ALD, czynnie uczestnicząc w charakteryzacji optycznej i elektrycznej cienkich warstw ALD-ZnO. Miał także okazję poznać warsztat pracy innych, wybranych grup badawczych w Instytucie Fizyki PAN;

[D4] Drugim aspektem działalności popularyzatorskiej Habilitanta była opieka dydaktyczna nad trojgiem uczestników Warsztatów w Instytucie Fizyki PAN współorganizowanych przez Krajowy Fundusz na Rzecz Dzieci (ćwiczenie p.t. „*Tajemnice złącz półprzewodnikowych*”) – łącznie 40 godzin w dniach 13 – 18. 01. 2013r. Oprócz samego prowadzenia Warsztatów, w gestii Habilitanta znajdowało się również przygotowanie i ocena poprawności rozwiązania zadania kwalifikacyjnego, dotyczącego wybranej przez danego Uczestnika tematyki Warsztatów. Końcowa opinia Habilitanta o Uczestnikach, nad którymi sprawował on opiekę przekazana została do biura Funduszu. W okresie przygotowania i prowadzenia Warsztatów Habilitant pozostawał zatem członkiem, szerszego (wielosobowego) konkursowego zespołu eksperckiego;

[D5] Dodatkowo: Demonstracja laboratoriów Oddziału ON 4 IF PAN grupie studentów z Wydziału Nauk Przyrodniczych, Matematyki i Informatyki (*Faculteit der Natuurwetenschappen, Wiskunde en Informatica*) Radboud Universiteit w Nijmegen (Holandia), 29 października 2012r.

§ § §

Lista prowadzonych przez Habilitanta zajęć w ramach opieki nad studentami – praktykantami obejmuje natomiast:

[Pr 1] Opiekę nad studentami kierunku *Inżynieria Nanostruktur* Wydziału Fizyki UW (praktyki studenckie – 2 osoby) w dniach 2 – 27 września 2013r. Podczas praktyk studenci włączeni byli w prowadzenie procesów osadzania i charakteryzacji elektrycznej struktur cienkowarstwowych w laboratoriach Zespołu ON4.2 IF PAN;

[Pr 2] Opiekę nad studentami II roku studiów na Wydziale Fizyki UW (kierunek *Inżynieria Nanostruktur*). Praktykanci (3 osoby) w okresie lipiec – sierpień 2014r. włączeni byli w prowadzenie procesów osadzania i charakteryzacji elektrycznej i optycznej struktur cienkowarstwowych w laboratoriach Zespołu ON4.2 IF PAN;

[Pr 3] Opiekę nad studentkami III roku studiów na Wydziale Fizyki UW (kierunek *Inżynieria Nanostruktur*). Praktykantki (2 osoby) w okresie 1 – 30 września 2015r. prowadziły w laboratoriach Zespołu ON4.2 IF PAN wzrost i charakteryzację elektryczną cienkich warstw ALD-ZnO oraz pomiary elektryczne skonstruowanych złącz typu *p-n* i Schottky’ego;

[Pr 4] Współopiekę w ramach zespołu ON4.2 IF PAN nad studentami kierunku *Inżynieria Nanostruktur* II roku Wydziału Fizyki UW oraz III roku Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej (WFTiMS) Politechniki Gdańskiej (łącznie 2 osoby) w okresie 12 lipca – 10 sierpnia 2018r. Studenci zaangażowani byli we wzrost oraz charakteryzację elektryczną cienkowarstwowych struktur prostujących na bazie ZnO (złącza typu Schottky’ego).

6. Organizacja konferencji i prowadzenie sesji konferencyjnych. Działalność recenzencka i edytorska Habilitanta

Habilitant pełnił funkcję Sekretarza Komitetu Naukowego konferencji *10th International Workshop on Zinc Oxide and Other Oxide Semiconductors (IWZnO-2018)*, organizowanej w Warszawie w dn. 11 - 14 września 2018r. Przewodniczącą Komitetu Organizacyjnego była prof. dr hab. Elżbieta Guziewicz, natomiast koordynatorem konferencji – Instytut Fizyki PAN.

Krótką charakterystyką konferencji:

Organizowana w cyklu dwuletnim w różnych miejscach na świecie (Stany Zjednoczone, Japonia, Niemcy, ChRL, Francja, Kanada, Tajwan) konferencja IWZnO zapoczątkowana została w 1999r. przez prof. Davida Looka oraz prof. Yicheng Lu z USA. Jest to największa na świecie konferencja naukowa, koncentrująca się wokół tematyki związanej z tlenkiem cynku. Zrzesza ona każdorazowo międzynarodowe grono naukowców, specjalizujących się w obszarze właściwości i zastosowań szerokoprzerwowych materiałów tlenkowych (w szczególności ZnO). W odbywającej się w 2018r. (po raz pierwszy w Polsce) dziesiątej edycji cieszącej się dużym uznaniem i renomą środowiskową konferencji udział wzięło około 100 Uczestników z całego świata. Dalsze szczegóły dotyczące konferencji IWZnO-2018 oraz jej historii dostępne są na stronie internetowej, pod adresem: iwzno-2018.org.



Oprócz powyższego Habilitant przewodniczył dotychczas dwóm sesjom konferencyjnym na konferencjach *Energy Materials and Nanotechnology (EMN) Meeting* w Qingdao (ChRL) oraz Pradze (Rep. Czeska):

[C1] *Energy Materials and Nanotechnology (EMN) Qingdao Meeting*, 14 – 17. 06. 2015r., Qingdao, ChRL, (sesja p.t.: „*Iron and Iridium based superconductivity VI*”);

[C2] *Energy Materials and Nanotechnology (EMN) Prague Meeting*, Praga, Rep. Czeska, 21 – 24. 06. 2016r. (sesja p.t.: „*Nanostructured Materials IV*”).



W trakcie dotychczasowej pracy naukowej Habilitant zrecenzował łącznie 28 publikacji naukowych (wyłączając odmowy recenzji) zarówno dla czasopism międzynarodowych, jak i krajowych, o zróżnicowanym współczynniku *impact factor*. Szczegółowa lista czasopism obejmuje:

1. *Acta Physica Polonica A* – 10 prac (2012r. – 1, 2013r. – 1, 2014r. – 1, 2015r. – 2, 2016r. – 1, 2017r. – 2, 2018r. – 1, 2019r. – 1)
2. *Materials Science Poland* – 5 prac (2014r. – 1, 2015r. – 1, 2016r. – 1, 2017r. – 1, 2019r. – 1)
3. *Thin Solid Films* – 3 prace (2014r. – 1, 2015r. – 1, 2018r. – 1)
4. *IEEE Transactions on Electron Devices* – 2 prace (2010r. – 1, 2016r. – 1)
5. *Semiconductor Science and Technology* – 2 prace (2018r. – 2)
6. *Journal of Physics D: Applied Physics* – 2 prace (2017r. – 1, 2018r. – 1)
7. *Solid State Phenomena* – 2 prace (2012r. – 1, 2014r. – 1)

8. *Materials Chemistry and Physics* – 1 praca (2017r.)
9. *RSC Advances* – 1 praca (2018r.)

V. Bibliografia

- [Albrecht JAP99] J. D. Albrecht, P. P. Ruden, S. Limpijumnong, W. R. L. Lambrecht, K. F. Brennan, *J. Appl. Phys.* **86** (12) (1999) 6864 – 6867.
- [Allen APL06] M. W. Allen, M. M. Alkai, S. M. Durbin, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 103520.
- [Anantachaisilp JL15] S. Anantachaisilp, S. M. Smith, C. Ton-That, S. Pornsuwan, A. R. Moon, C. Nenstiel, A. Hoffmann, M. R. Phillips, *J. Lumines.* **168** (2015) 20 – 25.
- [Auret APL01] F. D. Auret, S. A. Goodman, M. Hayes, M. J. Legodi, H. A. van Laarhoven, D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.* **79** (19) (2001) 3074 – 3076.
- [Auret APL02] F. D. Auret, S. A. Goodman, M. J. Legodi, W. E. Meyer, D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.* **80** (8) (2002) 1340 – 1342.
- [Baron SSM70] R. Baron, J. W. Mayer, *Double injection in semiconductors*, In: *Semiconductors and Semimetals*, Academic Press, New York, 1970, vol. 6, pp. 201 – 313.
- [Bian APL04] J. M. Bian, X. M. Li, C. Y. Zhang, L. D. Chen, Q. Yao, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 3783 – 3785.
- [Blatter PRB86] G. Blatter, F. Greuter, *Phys. Rev. B* **33** (6) (1986) 3952 – 3966.
- [Calderon PSSb05] C. Calderon, G. Gordillo, J. Olarte, *Phys. Status Solidi (b)* **242** (2005) 1915 – 1919.
- [Chao SCT13] L.-C. Chao, J.-W. Chen, H.-C. Peng, C.-H. Ho, *Surf. Coat. Technol.* **231** (2013) 492 – 495.
- [Chasin APL12] A. Chasin, S. Steudel, K. Myny, M. Nag, T.-H. Ke, S. Schols, J. Genoe, G. Gielen, P. Heremans, *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 113505.
- [Chen Wiley-NMT08] J. J. Chen, N. R. Mielke, C. C. Hu, *Nonvolatile memory technologies with emphasis on flash: A comprehensive guide to understanding and using NVM devices*, In: S. K. Tewksbury, J. E. Brewer (Eds.), Wiley-IEEE Press, New Jersey, 2008, p. 470.
- [Chou ApSS08] S.-M. Chou, M.-H. Hon, I.-C. Leu, *Appl. Surf. Sci.* **255** (2008) 2958 – 2962.
- [Ciach SEM03] R. Ciach, Yu. P. Dotsenko, V. V. Naumov, A. N. Shmyryeva, P. S. Smertenko, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **76** (2003) 613 – 624.
- [Duan PRB09] X. M. Duan, C. Stampfl, M. M. M. Bilek, D. R. McKenzie, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 235208.
- [Dunlop APL08] L. Dunlop, A. Kursumovic, J. L. MacManus-Driscoll, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 172111.
- [Dyba APPA09] P. Dyba, E. Płaczek-Popko, E. Zielony, Z. Gumienny, J. Szatkowski, *Acta Phys. Pol. A* **116** (5) (2009) 944 – 946.
- [Ellmer TSF08] K. Ellmer, R. Mientus, *Thin Solid Films* **516** (2008) 4620 – 4627.
- [Fernández-Hevia APL03] D. Fernández-Hevia, J. de Frutos, A. C. Caballero, J. F. Fernández, *Appl. Phys. Lett.* **83** (13) (2003) 2692 – 2694.
- [Figge APL02] S. Figge, R. Kröger, T. Böttcher, P. L. Ryder, D. Hommel, *Appl. Phys. Lett.* **81** (25) (2002) 4748 – 4750.
- [Frank APA07] T. Frank, G. Pensl, R. Tena-Zaera, J. Zúñiga-Pérez, C. Martínez-Tomás, V. Muñoz-Sanjosé, T. Ohshima, H. Itoh, D. Hofmann, D. Pfisterer, J. Sann, B. Meyer, *Appl. Phys. A* **88** (2007) 141 – 145.
- [Gomi JJAP03] M. Gomi, N. Oohira, K. Ozaki, M. Koyano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) 481 – 485.
- [Grossi Springer16] A. Grossi, C. Zambelli, P. Olivo, *3D Flash Memories*, In: R. Micheloni (Ed.), Springer Science & Business Media, Dordrecht, 2016, p. 29.
- [Gu APL07] Q. L. Gu, C. C. Ling, X. D. Chen, C. K. Cheng, A. M. C. Ng, C. D. Beling, S. Fung,

- A. B. Djurišić, L. W. Lu, G. Brauer, H. C. Ong, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 122101.
- [Guziewicz APL15] M. Guziewicz, R. Schifano, E. Przeździecka, J. Z. Domagała, W. Jung, T. A. Krajewski, E. Guziewicz, *Appl. Phys. Lett.* **107** (2015) 101105.
- [Guziewicz SST12] E. Guziewicz, M. Godlewski, Ł. Wachnicki, T. A. Krajewski, G. Łuka, S. Gierałtowska, R. Jakiela, A. Stonert, W. Lisowski, M. Krawczyk, J. W. Sobczak, A. Jabłoński, *Semicond. Sci. Technol.* **27** (2012) 074011.
- [Hamad TSF05] O. Hamad, G. Braunstein, H. Patil, N. Dhere, *Thin Solid Films* **489** (2005) 303 – 309.
- [Han MChP02] J. P. Han, A. M. R. Senos, P. Q. Mantas, *Mater. Chem. Phys.* **75** (2002) 117 – 120.
- [Hoffmann PRL02] D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B. K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt, P. G. Baranov, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 045504.
- [http-semtod16] Dane zaczerpnięto ze strony internetowej: http://www.semiconductor-today.com/news_items/2016/jul/ieee_260716.shtml. Dostęp z dnia 03.10.2018r.
- [Ip JCG06] K. Ip, G. T. Thaler, H. Yang, S. Y. Han, Y. Li, D. P. Norton, S. J. Pearton, S. Jang, F. Ren, *J. Cryst. Growth* **287** (2006) 149 – 156.
- [Janotti RPP09] A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Rep. Prog. Phys.* **72** (2009) 126501.
- [Jun ML08] W. Jun, Y. Yintang, *Mater. Lett.* **62** (2008) 1899 – 1901.
- [Kalyanaraman JPCS13] S. Kalyanaraman, R. Thangavel, R. Vettumperumal, *J. Phys. Chem. Solids* **74** (2013) 504 – 508.
- [Kamohara ApSS08] S. Kamohara, T. Okumura, *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 6174 – 6176.
- [Kanai JJAP90] Y. Kanai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (8) (1990) 1426 – 1430.
- [Kashiwaba ApSS13] Y. Kashiwaba, M. Sakuma, T. Abe, A. Nakagawa, I. Niikura, Y. Kashiwaba, M. Daibo, H. Osada, *Appl. Surf. Sci.* **286** (2013) 126 – 130.
- [Kennedy ApSS16] J. Kennedy, P. P. Murmu, J. Leveneur, A. Markwitz, J. Futter, *Appl. Surf. Sci.* **367** (2016) 52 – 58.
- [Kennedy CAP14] J. Kennedy, A. Markwitz, Z. Li, W. Gao, C. Kendrick, S. M. Durbin, R. Reeves, *Curr. Appl. Phys.* **6** (2006) 495 – 498.
- [Kennedy JAC14] J. Kennedy, P. P. Murmu, E. Manikandan, S. Y. Lee, *J. Alloy. Compd.* **616** (2014) 614 – 617.
- [Kim SST12] H. Kim, A. Sohn, D.-W. Kim, *Semicond. Sci. Technol.* **27** (2012) 035010.
- [Kim TEEM15] H. Kim, *Trans. Electr. Electron. Mater.* **16** (5) (2015) 285 – 289.
- [Kolkovsky SST14] V. Kolkovsky, D. Snigurenko, R. Jakiela, E. Guziewicz, *Semicond. Sci. Technol.* **29** (2014) 085006.
- [Kowalik JCG09] I. A. Kowalik, E. Guziewicz, K. Kopalko, S. Yatsunenko, A. Wójcik-Głodowska, M. Godlewski, P. Dłuzewski, E. Łusakowska, W. Paszkowicz, *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 1096 – 1101.
- [Krajewski AM14] T. A. Krajewski, K. Dybko, G. Łuka, E. Guziewicz, P. Nowakowski, B. S. Witkowski, R. Jakiela, Ł. Wachnicki, A. Kamińska, A. Suchocki, M. Godlewski, *Acta Mater.* **65** (2014) 69 – 75.
- [Krajewski JAC17-1] T. A. Krajewski, P. Terziyska, G. Łuka, E. Łusakowska, R. Jakiela, E. S. Vlachov, E. Guziewicz, *J. Alloy. Compd.* **727** (2017) 902 – 911.
- [Krajewski JAC17-2] T. A. Krajewski, P. S. Smertenko, G. Łuka, D. Snigurenko, K. Kopalko, E. Łusakowska, R. Jakiela, E. Guziewicz, *J. Alloy. Compd.* **693** (2017) 1164 – 1173.
- [Krajewski JAP13] T. A. Krajewski, P. Stallinga, E. Zielony, K. Gościński, P. Kruszewski, Ł. Wachnicki, T. Aschenbrenner, D. Hommel, E. Guziewicz, M. Godlewski, *J. Appl. Phys.* **113** (2013) 194504.

- [Lajn JEM10] A. Lajn, H. von Wenckstern, G. Bendorf, C. P. Dietrich, M. Brandt, G. Biehne, H. Hochmuth, M. Lorenz, M. Grundmann, *J. Electron. Mat.* **39** (5) (2010) 595 – 600.
- [Lampert CIS70] M. Lampert, P. Mark, *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York, 1970.
- [Lan JAP13] X. Lan, X. Ou, Y. Cao, S. Tang, C. Gong, B. Xu, Y. Xia, J. Yin, A. Li, F. Yan, Z. Liu, *J. Appl. Phys.* **114** (2013) 044104.
- [Li APL05] X. Li, B. Keyes, S. Asher, S. B. Hang, S.-H. Wei, T. J. Coutts, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 122107.
- [Lee AdvM11] J. S. Lee, S. N. Cha, J. M. Kim, H. W. Nam, S. H. Lee, W. B. Ko, K. L. Wang, J. G. Park, J. P. Hong, *Adv. Mater.* **23** (2011) 4183 – 4187.
- [Lee ML07] C. Lee, S. Y. Park, J. Lim, H. W. Kim, *Mater. Lett.* **61** (2007) 2495 – 2498.
- [Lima JIM01] S. A. M. Lima, F. A. Sigoli, M. Jafellicci Jr, M. R. Davolos, *Int. J. Inorg. Mater.* **3** (2001) 749 – 754.
- [Limpijumnong PRL04] S. Limpijumnong, S. B. Zhang, S. H. Wei, C. H. Park, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 155504.
- [Lin APL01] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 943 – 945.
- [Lin JAP09] S. S. Lin, H. P. He, Y. F. Lu, Z. Z. Ye, *J. Appl. Phys.* **106** (2009) 093508.
- [Lin SSC08] S. S. Lin, J. G. Lu, Z. Z. Ye, H. P. He, X. Q. Gu, L. X. Chen, J. Y. Huang, B. H. Zhao, *Solid State Commun.* **148** (2008) 25 – 28.
- [Liu APL12] W. Z. Liu, H. Y. Xu, L. X. Hang, C. Zhang, J. G. Ma, J. N. Wang, Y. C. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 142101.
- [Liu SCTS11] J. Liu, J. L. He, J. Hu, W. C. Long, *Sci. China Tech. Sci.* **54** (2011) 375 – 378.
- [Look JEM06] D. C. Look, *J. Electron. Mat.* **35** (2006) 1299 – 1305.
- [Look PRL05] D. C. Look, G. C. Farlow, P. Reunchan, S. Limpijumnong, S. B. Zhang, K. Nordlund, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 225502.
- [Łuka OE15] G. Łuka, K. Kopalko, E. Łusakowska, L. Nittler, W. Lisowski, J. W. Sobczak, A. Jabłoński, P. S. Smertenko, *Org. Electron.* **25** (2015) 135 – 142.
- [Malinkiewicz RSCA12] O. Malinkiewicz, M. Lenes, H. Brine, H. J. Bolink, *RSC Adv.* **2** (2012) 3335 – 3339.
- [McWhorter TNS90] P. J. McWhorter, S. L. Miller, W. M. Miller, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **37** (1990) 1682 – 1689.
- [Monakhov APL05] E. V. Monakhov, J. S. Christensen, K. Maknys, B. G. Svensson, A. Yu. Kuznetsov, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 191910.
- [Mtangi PhB09] W. Mtangi, F. D. Auret, C. Nyamhere, P. J. Janse van Rensburg, M. Diale, A. Chawanda, *Phys. B* **404** (2009) 1092 – 1096.
- [Murmu JAP11] P. P. Murmu, R. J. Mendelsberg, J. Kennedy, D. A. Carder, B. J. Ruck, A. Markwitz, R. J. Reeves, P. Malar, T. Osipowicz, *J. Appl. Phys.* **110** (2011) 033534.
- [Nakamura JAP11] A. Nakamura, J. Temmyo, *J. Appl. Phys.* **109** (2011) 093517.
- [Nikitenko ZnO05] V. Nikitenko, *Optics and Spectroscopy of Point Defects in ZnO*, In: N. H. Nickel, E. Terukov (Eds.), *Zinc Oxide – A Material for Micro- and Optoelectronic Applications*, Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2005, pp. 69 – 81.
- [Oba JAP01] F. Oba, S. R. Nishitani, S. Isotani, H. Adachi, I. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 824 – 828.
- [Ortiz-Conde SSE00] A. Ortiz-Conde, F. J. García Sánchez, J. Muci, *Solid State Electron.* **44** (2000) 1861 – 1864.

- [Ozawa SRL02] K. Ozawa, K. Edamoto, *Surf. Rev. Lett.* **9** (2002) 717 – 722.
- [Pakkala HDT10] K. Pakkala, M. Putkonen, In: “*Handbook of Deposition Technologies For Films and Coatings – Science, Applications and Technology*”, Chapter 8, Edited by P. M. Martin, Elsevier Inc. (2010).
- [Pearton S&M03] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, *Superlattices and Microstructures* **34** (2003) 3 – 32.
- [Perkins JAP05] C. L. Perkins, S.-H. Lee, X. Li, S. E. Asher, T. J. Coutts, *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 034907.
- [Pra JCE08] M. Pra, G. Csaba, C. Erlen, P. Lugli, *J. Comput. Electron.* **7** (2008) 146 – 150.
- [Przeździecka PRB07] E. Przeździecka, E. Kamińska, I. Pasternak, A. Piotrowska, J. Kossut, *Phys. Rev. B* **76** (2007) 193303.
- [Przeździecka SActA13] E. Przeździecka, K. Gościński, M. Stachowicz, D. Dobosz, E. Zielony, J. M. Sajkowski, M. A. Pietrzyk, E. Płaczek-Popko, A. Kozanecki, *Sensor. Actuat. A-Phys.* **195** (2013) 27 – 31.
- [Roth PRB82] A. P. Roth, J. B. Webb, D. F. Williams, *Phys. Rev. B* **25** (1982) 7836 – 7839.
- [Schein APL13] F.-L. Schein, H. von Wenckstern, M. Grundmann, *Appl. Phys. Lett.* **102** (2013) 092109.
- [Schifano APL07] R. Schifano, E. V. Monakhov, U. Grossner, B. G. Svensson, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 193507.
- [Schifano APL09] R. Schifano, E. V. Monakhov, B. G. Svensson, S. Diplas, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 132101.
- [Schmidt-Mende MT07] L. Schmidt-Mende, J. L. MacManus-Driscoll, *Materials Today* **10** (2007) 40 – 48
- [Schuster ACSN14] F. Schuster, B. Laumer, R. R. Zamani, C. Magén, J. R. Morante, J. Arbiol, M. Stutzmann, *ACS Nano* **8** (5) (2014) 4376 – 4384.
- [Sheng APL02] H. Sheng, S. Muthukumar, N. W. Emanetoglu, Y. Lu, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 2132 – 2134.
- [Shohata JJAP80] N. Shohata, T. Matsumura, T. Ohno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (9) (1980) 1793 – 1794.
- [Smertenko ACIS05] P. Smertenko, L. Fenenko, L. Brehmer, S. Schrader, *Adv. Colloid Interface Sci.* **116** (2005) 255 – 261.
- [Snigurenko MRX16] D. Snigurenko, E. Guziewicz, T. A. Krajewski, R. Jakiela, Y. Syryanyy, K. Kopalko, W. Paszkowicz, *Mater. Res. Express* **3** (2016) 125907.
- [Snigurenko SST15] D. Snigurenko, K. Kopalko, T. A. Krajewski, R. Jakiela, E. Guziewicz, *Semicond. Sci. Technol.* **30** (2015) 015001.
- [Spassov TSF18] D. Spassov, A. Paskaleva, T. A. Krajewski, E. Guziewicz, G. Łuka, T. Ivanov, *Thin Solid Films* (2018) 1700854.
- [Spiga APEX12] S. Spiga, F. Driussi, A. Lamperti, G. Congedo, O. Salicio, *Appl. Phys. Express* **5** (2012) 021102.
- [Stallinga OEM09] P. Stallinga, “*Electrical characterization of organic electronic materials and devices*”, John Wiley & Sons, 2009, Chapters 3 and 4, pp. 67 – 153.
- [Sun ACSAMI15] C.-E. Sun, C.-Y. Chen, K.-L. Chu, Y.-S. Shen, C.-C. Lin, Y.-H. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** (2015) 6383 – 6390.
- [Suntola HCG94] T. Suntola, “*Handbook of Crystal Growth*”, Part 3b – Growth Mechanisms and Dynamics, D.T.J. Hurle, Elsevier, Amsterdam, Lausanne, New York 1994, pp. 605 – 663.
- [Suntola USP-1] T. Suntola., J. Anton, US Patent No. 4058430 (1977).
- [Suntola USP-2] T. S. Suntola, A. P. Pakkala, US Patent No. 4389973 (1983).

- [Tam JPCB06] K. H. Tam, C. K. Cheung, Y. H. Leung, A. B. Djurišić, C. C. Ling, C. D. Beling, S. Fung, W. M. Kwok, W. K. Chan, D. L. Phillips, L. Ding, W. K. Ge, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 20865 – 20871.
- [Thomas JPCS57] D. G. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids* **3** (1957) 229 – 237.
- [Tsai JCG11] S.-Y. Tsai, M.-H. Hon., Y.-M. Lu, *J. Cryst. Growth* **326** (2011) 85 – 89.
- [Tung MSE01] R. T. Tung, *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* **35** (2001) 1 – 138.
- [VandeWalle PhB01] C. G. van de Walle, *Phys. B* **308-310** (2001) 899 – 903.
- [VandeWalle PRL00] C. G. van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 1012 – 1015.
- [Vanheusden APL96] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 403 – 405.
- [Vlasenko PRB05] L. S. Vlasenko, G. D. Watkins, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 125210.
- [Volodin SC98] N. M. Volodin, A. V. Khanova, P. S. Smertenko, L. L. Fedorenko, *Semiconductors* **32** (12) (1998) 1318 – 1322.
- [Wang APL96] Y.-P. Wang, W.-I. Lee, T.-Y. Tseng, *Appl. Phys. Lett.* **69** (12) (1996) 1807 – 1809.
- [Wang SM14] Z. W. Wang, Y. Yue, Y. Cao, *Superlatt. Microstr.* **65** (2014) 7 – 13.
- [Wang TSF97] P. W. Wang, S. Sui, W. Wang, W. Durrer, *Thin Solid Films* **295** (1997) 142 – 146.
- [Wu APL01] X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu, H. C. Ong, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 2285 – 2287.
- [Xia ML12] Q. X. Xia, K. S. Hui, K. N. Hui, D. H. Hwang, J. Singh, Y. R. Cho, S. K. Lee, W. Zhou, Z. P. Wan, C.-N. Ha Thuc, Y. G. Son, *Mater. Lett.* **78** (2012) 180 – 183.
- [Xu NIMB03] P. S. Xu, Y. M. Sun, C. S. Shi, F. Q. Xu, H. B. Pan, *Nucl. Instrum. Methods B* **199** (2003) 286 – 290.
- [Yamamoto PhB01] T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida, *Phys. B* **302-303** (2001) 155 – 162.
- [Yamamoto TSF02] T. Yamamoto, *Thin Solid Films* **420-421** (2002) 100 – 106.
- [Yang AM12] T.-H. Yang, J.-M. Wu, *Acta Mater.* **60** (2012) 3310 – 3320.
- [You APL10] H.-W. You, W.-J. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 093506.
- [Young SST08] S. J. Young, L.-W. Ji, J. Chang, Y. P. Chen, S.-M. Peng, *Semicond. Sci. Technol.* **23** (2008) 085016.
- [Yu NT10] J. Yu, S. J. Ippolito, W. Wlodarski, M. Strano, K. Kalantar-zadeh, *Nanotechnology* **21** (2010) 265502.
- [Zakrzewski TED15] A. J. Zakrzewski, T. A. Krajewski, G. Łuka, K. Gościński, E. Guziwicz, M. Godlewski, *IEEE T. Electron. Dev.* **62** (2) (2015) 630 – 633.
- [Zhu APL10] C. Zhu, Z. Huo, Z. Xu, M. Zhang, Q. Wang, J. Liu, S. Long, M. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 253503.
- [Zyuganov JCTE87] A. N. Zyuganov, N. N. Koren', P. S. Smertenko, *J. Commun. Technol. Electron.* **32** (3) (1987) 611 – 622.

Warszawa, dn. 11 marca 2019r.

dr Tomasz A. Krajewski