

Warszawa 19.05.2014

Prof. dr hab. Krystyna Jabłońska
Instytut Fizyki
Polskiej Akademii Nauk

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Łukasza Wachnickiego pt.
**„Strukturalna, optyczna i elektryczna charakteryzacja warstw
monokrystalicznych oraz nanostruktur tlenku cynku otrzymanych metodą
osadzania warstw atomowych”**
przygotowanej pod kierunkiem Prof. nadzw. dr hab. Elżbiety Guziewicz

Recenzowana rozprawa dotyczy technologii otrzymywania za pomocą osadzania warstw atomowych, epitaksjalnych warstw i nanostruktur tlenku cynku. Jak informuje autor we wstępie „Głównym celem tej pracy jest pogłębienie wiedzy dotyczącej fizyki wzrostu struktur niskowymiarowych oraz rozwój technologii wytwarzania warstw półprzewodnikowych, a w szczególności wysokiej jakości warstw krystalicznych oraz nanostruktur tlenku cynku”. Podjęta w rozprawie tematyka wpisuje się doskonale w stawiane przed nauką wyzwania prowadzenia badań związanych z rozwojem gospodarczym kraju, prowadzących do innowacyjnych rozwiązań. Zainteresowanie technologią otrzymywania ZnO i jego potencjalnymi zastosowaniami leży w głównym nurcie prac technologicznych prowadzonych na świecie.

Po wnikliwej analizie rozprawy stwierdzam, że doktorant niewątpliwie przyczynił się do rozwoju technologii wytwarzania wspomnianych warstw, ale mam wątpliwości czy udało mu się pogłębić wiedzę dotyczącą fizyki wzrostu tych warstw. W dalszej części recenzji postaram się przedstawić moje wątpliwości.

Przedstawiona na 85 stronach rozprawa została podzielona na 7 rozdziałów. W 8. rozdziale na 14 stronach zebrał autor swój imponujący dorobek naukowy. Bibliografia związana z rozprawą zawiera 96 pozycji literaturowych. Ponadto do rozprawy zostały dołączone kopie 6. publikacji z lat 2010-2013, które są podstawą rozprawy.

Niestety, rozprawa nie została przygotowana zbyt starannie. Często występują w niej żargonowe, nieprecyzyjne sformułowania, rysunki nie są starannie opisane, w pracy autor odwołuje się do niewłaściwej strony czy rysunku, czasem trudno jest domyśleć się jakie zależności są rozważane. Ogólnie brakowało mi logicznego porządku w prezentacji stosowanych w pracy metod badawczych oraz uzyskanych wyników i zależności. Na przykład rozważany jest wpływ temperatury na szybkość wzrostu i jakość krystaliczną warstwy, a na końcu rozdziału podane są optymalne parametry stosowane w procesie, których wpływ w ogóle nie był omawiany (str. 39). W części dotyczącej badań z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowskiej, autor wykazuje całkowitą ignorancję teorii i nomenklatury stosowanej dla tej techniki.

W rozdziale 2. *Osadzanie warstw atomowych* przedstawia autor najważniejsze techniki stosowane do wytwarzania cienkich warstw, nieco dokładniej opisuje technikę ALD podkreślając, że najważniejszym elementem technologii jest kontrola wzrostu, która wymaga kontroli minimum ośmiu parametrów, z których najważniejszym jest temperatura. Nie

znalazłam w tym rozdziale ani w rozdziale 5. poświęconym hodowanym warstwom epitaksjalnym, opisu aparatury używanej przez doktoranta, ani sposobu kontroli wymienionych parametrów.

Kolejny czterostronicowy rozdział 3. poświęcony jest tlenkowi cynku, w którym autor zebrał podstawowe informacje o własnościach tego materiału, bardzo uproszczony obraz jego struktury elektronowej, oraz własności interesujące dla zastosowań komercyjnych. Jak pisze autor właśnie możliwość potencjalnych zastosowań tego materiału była motywacją do „podjęcia pracy w kierunku opracowania nanostruktur oraz wysokiej jakości warstw tego materiału”, myślę, że ma na myśli opracowanie technologii wytwarzania. W rozdziale 4. zatytułowanym *Teoria dyfrakcji rentgenowskiej* spodziewałam się znaleźć przedstawienie teorii, z której korzystał doktorant w metodach wykorzystywanych do strukturalnej charakteryzacji otrzymanywarstw. Znalazłam natomiast kilka bardzo ogólnych informacji o promieniowaniu rentgenowskim, prawie Bragga, w którym *n* jest *rzędem oddziaływania* (?), a nie rzędem odbicia lub ugięcia fali rentgenowskie, co budzi wątpliwości czy doktorant w ogóle rozumie istotę zjawiska dyfrakcji. W dalszej części dowiedziałam się (str. 28), że *Teoria wysokorozdzielczej dyfrakcji bazuje na prawie Bragga*. Nigdzie w rozprawie nie wspomina doktorant o teorii kinematycznej lub dynamicznej dyfrakcji, która opisuje natężenie refleksów, czego równanie Bragga nie zawiera, a właśnie zależnościami natężenia refleksów posługiwał się doktorant charakteryzując hodowane warstwy. Wzory, do których autor się odnosi w rozdziale 5. i na podstawie których wyznacza gęstości dyslokacji nie znajdują się w pracy na stronie 28, ale na stronie 33 i nie mogą być bezpośrednio stosowane do wyznaczania gęstości dyslokacji z refleksu asymetrycznego 20.1. Refleks ten u autora jest symetryczny (np. str. 44, 45, 54) i jedynie w podsumowaniu jest określony prawidłowo jako asymetryczny. W rezultacie z refleksu symetrycznego 00.2 wyznacza on gęstość dyslokacji krawędziowych, a z teorii, na którą się powołuje [59, 60] wynika, że z tego refleksu wyznaczamy gęstość dyslokacji śrubowych. Tak więc dyskusja dotycząca gęstości dyslokacji jest błędna. Nie definiuje doktorant co rozumie przez dyslokacje skręceniove, tak określane dyslokacje nie funkcjonują w literaturze przedmiotu. Czy są to dyslokacje mieszane? Już tylko te oczywiste błędy w interpretacji pomiarów krzywych odbić budzą moje wątpliwości, czy doktorant rozumie jak dyslokacje wpływają na krzywe odbić. Wątpliwości budzą również prezentowane zależności grubości ziaren (wielkości krystalitów) w funkcji temperatury. Z jakich wzorów wyliczone zostały te wielkości (rys. 27 i 28) z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku bez zaznaczenia wielkości błędu? Czy z obserwacji SEM? To wtedy nie wyznaczamy grubości. Podobna uwaga do rys. 30. Czy warstwy o określonej przez doktoranta wielkości krystalitów można nazwać epitaksjalnymi? Autor w części wstępnej dużo uwagi poświęca przepisany z książek bardzo oczywistym zagadnieniom jak konstrukcja sieci odwrotnej, nie przeprowadza natomiast żadnej analizy wpływu defektów na krzywe dyfrakcyjne, co prowadzi do błędnej interpretacji. Nie przeprowadza żadnej analizy błędów pomiarowych i ich zazwyczaj nie podaje. Błędy we wzorach na wektory w przestrzeni sieci odwrotnej str. 28. Niekonsekwentne oznaczenia wektorów i skalarów.

Opisując proces technologiczny, rozdział 5. nie podaje wielu informacji. Jaki był prekursor tlenowy dowiadujemy się dopiero na stronie 53. Informacji jakim obojętnym gazem dokonywano płukania nie znalazłam pomimo wielokrotnego przeczytania pracy.

Wyznaczając optymalną temperaturę wzrostu dla prekursorów Zn, autor nie informuje jakie kryteria stosował, a z załączonych wykresów (rys. 18) wcale nie wynika wskazana temperatura 100 °C dla prekursora DEZ tylko 130 °C. Nie znana mi jest z literatury prosta zależność pomiędzy całką z natężenia piku dyfrakcyjnego, a ilością krystalitów zorientowanych wzdłuż odpowiedniej płaszczyzny (str. 31). Autor nie podaje również żadnego odnośnika do literatury, który uzasadniałby to stwierdzenie. W innej części pracy pisze (str. 27) „Poszerzenie maksimów dyfrakcyjnych związane jest z wymiarami krystalitów, defektami w materiale i optyką pomiarową” i z tym stwierdzeniem się zgadzam. Płaszczyzny w rentgenografii oznaczane są poprzez nawias okrągły np. (00.2) a nie 00.2. W podsumowaniu rozdziału 5.1 doktorant podaje parametry po optymalizacji procesu epitaksjalnego ZnO na krzemie. Wybrał temperaturę 300 °C, ale nie znalazłam żadnego wyjaśnienia dlaczego. Omawiane zależności temperaturowe tempa wzrostu wskazywały na inną temperaturę, uzyskanie tylko jednego piku dyfrakcyjnego następowało już w 200 °C. Jak wyznaczył czas podawania prekursorów? Ten parametr nie został nigdzie omówiony. Czy te same warunki zostały wybrane dla obu prekursorów Zn? W dyskusji wpływu wyboru prekursora Zn (rozdział 5.2.3) na wzrost nie ma informacji na jakim podłożu wyrastano dyskutowane warstwy. W podrozdziale 5.2.1 dyskutuje autor wpływ temperatury na wzrost ZnO na podłożu GaN, wykorzystując doświadczenie ze wzrostu na podłożu krzemowym. Nie zgodziłabym się z twierdzeniem (str. 41), że w rozdziale 5.1 została przedstawiona optymalizacja wszystkich parametrów procesu. Dyskutowano w nim głównie wpływ temperatury. A jak informuje autor otrzymanie warstw monokrystalicznych w jak najniższej temperaturze jest właśnie przedmiotem rozdziału 5.2.1. Dowiadujemy się, że jako podłoża użyto dopasowanej sieciowo do ZnO warstwy GaN, ale nie ma żadnej informacji o kierunkach krystalograficznych podłoża, podobnie jak na stronie 47 w rozdziale poświęconym wpływowi podłoża na epitaksjalny wzrost warstwy tlenku. GaN nie jest dopasowany sieciowo do ZnO. Niedopasowanie wynosi 2%. Żargonowe i niedokładne podpisy pod rysunkami np. rys. 23, 24 i 25. Brak odniesienia i dyskusji obrazu z mikroskopii transmisyjnej. Str. 42 drugie zdanie poniżej rysunku, chodzi chyba o temperatury niższe niż 200 °C. Czy pomiary były prowadzone w modzie proszkowym z rozbieżną wiązką? Czy w modzie wysokorozdzielczym bez analizatora? Zaprezentowany opis prozkowej dyfrakcji rentgenowskiej (rozdział 4.1) której nie stosuje się do badania monokryształów tylko jak sam autor pisze do proszków i polikryształów jest również nieprecyzyjny i w wielu miejscach błędny. Doktorant nie korzystał z prozkowego dyfraktometru i na schemacie (rys. 9) prezentuje schemat dyfraktometru wysokorozdzielczego, a nie prozkowego. W opisie dyfraktometru są również błędy. Na schemacie pokazano dwuodbiciowy monochromator Ge(220), a nie jak pisze doktorant monochromator Bartelsa, który jest czteroodbiciowy. Ponadto monochromator pokazany na rys. 9, nie ogniskuje jak pisze doktorant wiązki na szczelinie wyjściowej, robi to monochromator z wygiętym kryształem np. typu Johansona stosowany często w dyfraktometrach prozkowych. Schemat takiego dyfraktometru pokazany jest na rys. 10. Opis rys. 9 jest nieprawidłowy. Należało albo pokazać układ, który rzeczywiście był stosowany w prowadzonych przez doktoranta pomiarach, albo omówić jedynie dyfraktometr do pomiarów prozkowych pokazany na rys. 10 a potem ten z rys. 9 wyjaśniając dlaczego właśnie ten był w pracy stosowany. Z zaprezentowanego opisu nie wiadomo jakie pomiary doktorant wykonywał, kiedy pisze o dyfrakcji prozkowej. Czy

korzysta z dyfraktometru proszkowego, który wykorzystuje jak pokazał na schemacie rys. 10 wiązkę rozbieżną, czy z dyfraktometru wysokorozdzielczego bez analizatora w modzie $2\Theta/\omega$ w szerokim zakresie kątów 2Θ . Dalej na str.28 odwołuje się do niewłaściwego rysunku i niewłaściwie opisuje różnice pomiędzy dyfrakcją proszkową i wysokorozdzielczą. Opisując dyfraktogram doktorant pisze „...jest to dwuwymiarowy wykres zależności intensywności wiązki i położenia w kątach 2Θ . „ (Położenia wiązki w kątach?). Takich nieścisłości w opisie jest bardzo wiele. Niektóre wynikają z niestaranności, ale inne prowadzą do błędów merytorycznych.

Rozdział 5.3 poświęcony jest omówieniu optycznych właściwości nazywanego przez doktoranta epitaksjalnym ZnO. Mam nadzieję, że badane warstwy na różnych podłożach były osadzone w procesie uznany jako optymalny (str. 39) i z prekursora DEZ, bo ta informacja nie została podana. Z rysunku 34 trudno jest odczytać przetaczone przez doktoranta wartości liczbowe. Czy pomiary prowadzone były z różnych głębokości czy wzdłuż przekroju? Na rysunku 35 czy chodzi o świecenie o największym natężeniu? Warstwa cynku na szafirze ma bardzo dobre własności optyczne, ale parametry krystalograficzne wymagają dyskusji bo jeżeli są bardzo dobre to dlaczego na stronie 49 pisze doktorant, że na tym podłożu nie udało się osiągnąć wzrostu epitaksjalnego. Jaki prekursor stosowany był w warstwach, z których mierzona była luminescencja skoro DEZ i DMZ są inne? W pracy gdzie publikowane są te same krzywe wymieniony jest prekursor DEZ. Nie wiadomo o jakich szerokościach linii mówi doktorant w dyskusji. Na wskazanym rysunku widać jedną linię.

W kolejnym rozdziale 5.4 zaprezentowane są właściwości elektryczne epitaksjalnego cynku, w rozdziale 5.5 doktorant dyskutuje wyniki. Na początku podaje parametry warstwy ZnO hodowanej na GaN w temperaturze 200 °C. Takie parametry są zebrane w Tabeli 2 str 44, ale są inne. Większość warstw hodowanych była w temperaturze 300 °C. Autor w posumowaniu porównuje szerokości refleksu 00.2 uzyskane przez innych autorów hodujących warstwy ZnO na podobnych podłożach i innymi metodami. Większość wykazuje większe szerokości i wszystkie hodowane są w wyższych temperaturach. Przytaczane parametry uzyskał doktorant dla warstw hodowanych nie jak pisze w około 200 °C ale 300 °C jak to wynika z załączonych publikacji. Oczywiście to i tak sukces. Podsumowując tą część rozprawy. Opis uzyskanych wyników jest niechlujny, nie jasny, często trudno zorientować się jakich warstw właściwości są opisane. Oczywiście błędy w interpretacji pomiarów dyfrakcyjnych. Niewiele znalazłam dyskusji prowadzącej do pogłębienia wiedzy dotyczącej fizyki wzrostu warstw epitaksjalnych ZnO. Nie mniej wyhodowane warstwy wykazują dobrą jakość krystalograficzną w porównaniu z tymi hodowanymi innymi metodami i zostały wytworzone w stosunkowo niskiej temperaturze.

W rozdziale 6. zaprezentował doktorant osiągnięcia w hodowaniu nanodrutów ZnO oraz nanostruktur typu core-shell związku ZnTe pokrytego otoczką ZnO. Charakteryzacja nanostructure w trakcie dobierania parametrów technologicznych dokonywana była za pomocą SEM. Opis zdjęć jest nieprecyzyjny np. rys. 48. Nie podano czy czas płukania dotyczył prekursora Zn czy tlenowego, a z optymalizacji procesu wynika, że te bardzo się różniły. Na stronie 75, 3 linijka od dołu, doktorantowi chodziło pewnie o przekrój drutów, a nie długość, bo dwa kolejne zdania sobie przeczą. Cykle są policzalne więc pewnie liczba nie ilość. Rys. 55 należałoby powiedzieć jaki mikroskop był użyty, w jakim modzie, zaznaczyć omawiane obszary.

Podsumowując autor opracował technologię wzrostu warstw i nanostruktur ZnO. Technologia ta jest przedmiotem zgłoszeń patentowych. Hodowane warstwy były przedmiotem badań wielu naukowców, które zaowocowały licznymi publikacjami (50) i prezentacjami konferencyjnymi (~100), które bez tych warstw na pewno by nie powstały. Doktorant na więc znaczny dorobek naukowy i niewątpliwe osiągnięcia w opracowaniu technologii wytwarzania tych warstw. Niestety zadaniem recenzenta jest ocena rozprawy doktorskiej, a nie dorobku naukowego doktoranta. Oceniana rozprawa doktorska zawiera wiele nieścisłości, a szczególnie część dotycząca badań rentgenowskich wręcz błędnych interpretacji. Mam nadzieję, że wynika to z nieuwagi i niedbałości o poprawność i precyzję wypowiedzi, a nie z niewiedzy. Ponieważ dalsze etapy przewodu doktorskiego umożliwiają sprawdzenie tej tezy, pomimo tak wielu uwag krytycznych wnoszę o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

