

dr hab. Ewa Popko, prof. Politechniki Wrocławskiej
Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
tel: +48 71 320 26 42
e-mail: ewa.popko@pwr.wroc.pl

Wrocław 2011-09-26

Recenzja rozprawy doktorskiej

Autor rozprawy:
Mgr. Grzegorz Łuka

Tytuł rozprawy:
Warstwy ZnO i ZnO:Al otrzymane metodą osadzania warstw atomowych do zastosowań w organicznej elektronice

Promotor:
Prof. dr hab. Marek Godlewski

Badania nad nowymi materiałami dla fotowoltaiki i elektroniki mieszczą się w nurcie najbardziej dynamicznie rozwijających się gałęzi nauki. Świadczy o tym fakt, że stanowią one m.in. wiodące tematy, w strategicznym kierunku rozwoju nauki sformułowanym w ramach 7-go Programu Ramowego Unii Europejskiej (http://cordis.europa.eu/fp7/home_en.html). Zainteresowanie fotowoltaiką jest związane z problemem, z którym musi zmierzyć się współczesna cywilizacja, jakim jest konieczność pozyskiwania energii przy użyciu alternatywnych, odnawialnych źródeł energii. Z kolei rozwój elektroniki stanowi jeden z filarów podstaw technologii informatycznej i telekomunikacyjnej. Intensyfikacja w kraju działalności naukowej w proponowanej tematyce ma zatem fundamentalne znaczenie.

W ostatnich latach obserwuje się olbrzymi wzrost zainteresowania tlenkiem cynku (ZnO), głównie ze względu na potencjalną możliwość zastosowania w optoelektronice i fotowoltaice. Warstwy ZnO hodowane są przy użyciu różnorodnych technologii takich jak epitaksja z fazy gazowej związków metaloorganicznych (MOCVD), epitaksja z wiązki molekularnej (MBE), rozpylania magnetronego, osadzanie przy użyciu lasera impulsowego (PLD) i inne. Szczególnie atrakcyjna wydaje się być technika osadzania warstw atomowych (ALD), która w porównaniu do innych technik osadzania warstw ZnO może być przeprowadzana w stosunkowo niskich temperaturach. Z tego względu technika ALD jest niezwykle obiecująca w realizacji struktur hybrydowych ZnO/materiał organiczny w złączach prostujących, tranzystorach czy w ogniach słonecznych III generacji. Struktury hybrydowe ZnO/materiał organiczny są atrakcyjne ze względu na to, że są elastyczne i tanie. Ponadto planuje się masowe użycie warstw ZnO o przewodnictwie metalicznym na przezroczyste elektrody w bateriach słonecznych. Przewiduje się, że ze względu na ograniczone zasoby mineralne indy i w konsekwencji jego rosnącą cenę, ZnO wyprze stosowany do tej pory w ogniach transparentny tlenek indy (ITO).

Jak wynika z tytułu dysertacji mgr. Grzegorza Łuki oraz z treści jednego z akapitów Wstępu, celem naukowym rozprawy była optymalizacja parametrów technologicznych wzrostu warstw ZnO metodą ALD pod kątem zastosowania w organicznej elektronice. Tematyka przedłożonej do recenzji rozprawy wpisuje się zatem celnie w priorytetowy nurt

badan z zakresu fizyki półprzewodników, zaś na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że praca ma charakter aplikacyjny.

Rozprawa doktorska mgr Grzegorza Łuki składa się z krótkiego Wstępu, siedmiu rozdziałów oraz Podsumowania. W rozdziale pierwszym scharakteryzowano krótko półprzewodniki organiczne oraz urządzenia półprzewodnikowe (diody elektroluminescencyjne OLED i ogniwa fotowoltaiczne PV) wykonane na bazie tych półprzewodników. Rozdział drugi zawiera przegląd właściwości fizycznych warstw ZnO oraz metod ich otrzymywania jak również krótki przegląd literaturowy odnośnie zastosowania warstw ZnO w organicznej elektronice. Rozdział trzeci poświęcono wyjaśnieniu technologii ALD osadzania warstw oraz opisano tę technikę w przypadku osadzania warstw ZnO i ZnO:Al. W rozdziale czwartym zawarto opis technik eksperymentalnych, które zostały dalej zastosowane w celu charakteryzacji warstw i struktur wytworzonych przez Autora rozprawy.

Najważniejsze z punktu widzenia dysertacji są trzy ostatnie rozdziały. I tak w rozdziale piątym i szóstym przedstawiono kolejno technologię wzrostu oraz właściwości (wyznaczone przy użyciu opisanych wcześniej technik eksperymentalnych) niedomieszkowanych i domieszkowanych (Al) warstw ZnO, wyhodowanych przez Autora rozprawy metodą ALD. Badania te miały fundamentalne znaczenie dla realizacji struktur organicznych: ogniwa fotowoltaicznego PV oraz diody elektroluminescencyjnej OLED. Opis technologii wzrostu tych struktur oraz wyniki ich charakteryzacji zawarte zostały w rozdziale siódmym.

Dysertację zamyka przedstawione syntetycznie Podsumowanie.

Program badawczy rozprawy doktorskiej składający się z wielu etapów wymagał od mgr. Grzegorza Łuki zdobycia wiedzy i doświadczenia w ramach bardzo szerokiego wachlarza zagadnień poczynawszy od opanowania technologii ALD i optymalizacji procesów technologicznych ze względu na oczekiwane właściwości warstw ZnO, umożliwiające ich zastosowanie w strukturach półprzewodnikowych OLED i PV, by w efekcie końcowym uzyskać urządzenia półprzewodnikowe o optymalnych parametrach. Kolejne kroki mogły być realizowane jedynie w oparciu o zdobycie szerokiej wiedzy i doświadczenia w umiejętności posługiwania się różnorodnymi technikami eksperymentalnymi, umożliwiającymi charakteryzację półprzewodników i urządzeń półprzewodnikowych. Ponadto oczywistym jest, że mgr Grzegorz Łuka musiał także zdobyć wiedzę odnośnie interpretacji wyników eksperymentalnych otrzymanych przy ich pomocy.

Znakomita większość rezultatów przedstawionych w najważniejszej części pracy, jaką stanowią rozdziały 5-7, została już wcześniej opublikowana w czasopiśmie z listy filadelfijskiej o wysokiej randze. Oznacza to, że przedstawione wyniki badań były już wcześniej recenzowane przez profesjonalistów wysokiej klasy. I tak, część wyników z rozdziału 5 wraz z interpretacją zostały przedstawione w publikacji w Phys. Stat. Solidi A, z rozdziału 6 – w J. Mater. Sci: Mater. Electron. oraz Mat. Sci. and Eng. B, zaś z rozdziału 7 – w J. Appl. Phys.. Należy nadmienić, że wymienione tu zostały jedynie prace, w których mgr. Grzegorz Łuka jest pierwszym autorem.

Najważniejsze osiągnięcia pracy są następujące:

1. Optymalizacja parametrów technologicznych wzrostu niedomieszkowanych, przewodzących warstw ZnO o wysokiej transmisji pod kątem potencjalnego zastosowania w transparentnych warstwach przewodzących TCO. Stwierdzono, że 200°C jest optymalną temp. wzrostu przy grubości warstwy równej 200 nm. Godnym podkreślenia jest fakt, że jak wynika z doniesień literaturowych, Autorowi udało się uzyskać parametry warstw porównywalne z najlepszymi, uzyskiwanymi innymi metodami.

2. Zastosowanie niedomieszkowanej warstwy ZnO (o grubości 200nm, hodowanej w temp. 200°C), jako przezroczystej elektrody w diodzie OLED ZnO/CuI/Alq3/PEGDE/Al i charakteryzacja diody. Uzyskano diodę OLED o bardzo dobrych właściwościach świetlnych.

3. Podjęcie próby wyjaśnienia obserwowanej w eksperymencie zależności między koncentracją nośników oraz ruchliwością dla warstw ZnO niedomieszkowanych hodowanych w temperaturze niższej od 200°C na podstawie analizy widm fotoluminescencji.

4. Optymalizacja parametrów technologicznych, m.in. temperatury wzrostu warstw ZnO domieszkowanych Al o wysokiej transmisji i możliwie najniższej oporności właściwej, aby zastosować je, jako przezroczyste elektrody AZO. W tym przypadku udało się otrzymać warstwy o parametrach lepszych niż uzyskane przez innych autorów metodą ALD, ale o nieco wyższej oporności aniżeli te otrzymane metodami PLD i rozpylania magnetronowego. W celu wyjaśnienia powodu tej rozbieżności, zbadano jednorodność rozkładu aluminium w tych warstwach i stwierdzono, że jest on zadowalający. Problem uzyskania warstw o lepszych parametrach pozostaje otwarty.

5. Optymalizacja parametrów technologicznych warstw domieszkowanych Al przy temp. wzrostu 110°C i wykonanie warstw w takich warunkach na podłożu polimerowym PET, o parametrach nie gorszych aniżeli otrzymane przez innych autorów.

6. Wykonanie ogniwa PV ITO/NiPc/ZnO/Al, w którym niedomieszkowana warstwa ZnO (o koncentracji elektronów mniejszej od 10^{17} cm^{-3}) pełni jednocześnie rolę półprzewodnika typu n oraz warstwy zabezpieczającej. Porównanie parametrów tego ogniwa z parametrami ogniwa referencyjnego PV ITO/NiPc/Al pozwoliło na stwierdzenie, że zgodnie z oczekiwaniem, obecność warstwy ZnO ma istotny, pozytywny wpływ na stabilność parametrów ogniwa.

Niezależnie od przedstawionych powyżej osiągnięć pojawia się kilka pytań, na które brakuje wyjaśnienia w rozprawie:

1. Jak wcześniej wspomniano, zaproponowano model, który poprawnie przewiduje (jakościowo) zależność koncentracji i ruchliwości w funkcji temperatury wzrostu dla warstw ZnO niedomieszkowanych, hodowanych w temperaturze niższej od 200°C. Jednakże nie jest jasne, dlaczego założono, że koncentracja/ruchliwość elektronów są wykładniczymi funkcjami liczby donorów/defektów?

2. Komentarza wymaga wybór grubości warstwy (30nm i temp. wzrostu 100°C) dla warstwy ZnO zastosowanej w strukturze fotowoltaicznej ITO/NiPc/ZnO/Al.

3. Nie wiadomo również, dlaczego zdecydowano się na hodowanie warstw ZnO niedomieszkowanych o grubości 200nm? W pracy T. Krajewski i in., Phys. Stat. Sol. C 7 (2010) jest to argumentowane faktem, że dla warstw o takiej grubości obserwowano najwyższe ruchliwości, (przy temp. wzrostu 180C), ale Autor rozprawy nie wspomina o tym w pracy.

Autor rozprawy nie ustrzegł się również drobnych uchybień, niektóre wymieniam poniżej:

1. Na rysunkach przedstawiających wyniki pomiaru profili głębokości metodą SIMS pojawiają się (j.u.) zamiast np. (nm). Niekiedy jest to istotne, jak np. przy interpretacji rys. 6.13;
2. Str 63 – ze względu na komentarz dotyczący interpretacji wyników pomiaru absorpcji, na rys. lepiej byłoby umieścić rysunek $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ (tak jak to zostało przedstawione w publikacji);
3. Str 66 – powinno być V_o zamiast V_{zn} ?
4. Str 58 - powinno być 100°C zamiast 120°C?

Zwięzłość i jakość redakcyjna rozprawy to jej silna strona. Wymienione uwagi krytyczne nie podważają merytorycznej zawartości rozprawy doktorskiej mgr. Grzegorza Łuki i nie wpływają na jej jednoznacznie bardzo wysoką ocenę. W mojej opinii spełnia ona wymagania ustawowe i „stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego”, jakim jest optymalizacja parametrów technologicznych otrzymywania warstw ZnO metodą ALD w celu zastosowania w organicznej elektronice.

Wyniki eksperymentalne, które wchodzą w zakres dysertacji są przedmiotem 6 prac opublikowanych w czasopiśmie z listy filadelfijskiej, o wysokiej randze. Ponadto mgr Grzegorz Łuka był współautorem 6 publikacji, w których zawarto rezultaty związane z tematyką niniejszej rozprawy jak również 5 publikacji, w których przedstawione zostały badania, nie związane bezpośrednio z pracą doktorską. Ponadto wyniki zamieszczone w rozprawie były prezentowane przez mgr Grzegorza Łukę na 16 konferencjach (w tym w 3 przypadkach były to referaty zaproszone). Był również współautorem 8 referatów zaproszonych, które zostały wygłoszone podczas prestiżowych konferencji o zasięgu międzynarodowym. Mgr Grzegorz Łuka był również laureatem 3 wyróżnień zespołowych, które dotyczyły aplikacji technologii ALD. Przedstawiony imponujący dorobek Autora niniejszej pracy doktorskiej doskonale świadczy o jego dojrzałości naukowej.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że przesłana mi do recenzji rozprawa doktorska mgr. Grzegorza Łuki pt. „Warstwy ZnO i ZnO:Al otrzymane metodą osadzania warstw atomowych do zastosowań w organicznej elektronice” spełnia z nadmiarem wymagania przewidziane dla rozpraw doktorskich w aktualnie obowiązującej Ustawie z dn. 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (dz.U.Nr.65, poz.595) i wnoszę o dopuszczenie Autora do publicznej obrony rozprawy, a w efekcie stwierdzeń zawartych w recenzji, wnioskuje o jej wyróżnienie.

dr hab. Ewa Popko, prof. P.Wr.

