

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Jakuba KACZMARSKIEGO

pt.: „ Nanostructure and transport properties of In-Ga-Zn-O amorphous thin films and their applications in transparent and flexible electronics”

„Nanostruktura i właściwości transportowe amorficznych cienkich warstw In-Ga-Zn-O i ich zastosowanie w transparentnej i elastycznej elektronice”

Tlenki metali stanowią bardzo szeroką grupę materiałów, wykorzystywanych w nowoczesnych technologiach, w tym w nanotechnologii. Od lat są one powszechnie stosowane zarówno w elektronice, jak i w dynamicznie rozwijanej fotonice. Łączenie ze sobą kilku różnych tlenków metali daje możliwość wpływania w szerokim zakresie na właściwości strukturalne, optyczne, elektryczne, czy chemiczne otrzymanych materiałów. W szczególności pozwala to modyfikować takie pożądane parametry tlenków metali, jak np.: wartość rezystywności, stałą dielektryczną czy współczynnik transmisji światła. Dlatego też tlenki na bazie metali powszechnie wykorzystywane są w przemyśle półprzewodnikowym przy wytwarzaniu różnych elementów elektronicznych.

Jednak prawdziwym wyzwaniem technologicznym jest realizacja elementów dla transparentnej elektroniki. Szczególnie jeśli chodzi o funkcjonalne materiały o różnym typie przewodnictwa. Jest to ciągle obszar innowacyjnych badań. Wystarczy powiedzieć, że masowa produkcja elementów dla transparentnej elektroniki jest planowana dopiero za 20 lat.

W ostatnich latach pokazano, że gdy rozmiary krystalitów są mniejsze niż kilkanaście nm, to można uzyskać materiały o specyficznych właściwościach, bardzo pożądanych ze względu na nowe zastosowania. Takie nowe materiały tlenkowe „o zwiększonym stopniu nanokrystaliczności”, które zalicza się do grupy materiałów funkcjonalnych, wytworzone w postaci cienkich warstw, mogą być stosowane jako powłoki, w celu poprawienia określonych właściwości powierzchni materiału litego, na który są nałożone. Mogą wykazywać one np. zwiększoną odporność na korozję, znacznie większą twardość czy odporność na ścieranie.

Nanokrystaliczne tlenki metali znajdują też szerokie zastosowanie jako warstwy fotokatalityczne, powłoki antyrefleksyjne, przezroczyste elektrody, warstwy czujnikowe. W szczególności można z nich budować nie tylko struktury elektroniczne, ale również różnego rodzaju czujniki, elementy o określonych właściwościach optycznych czy elektrycznych. Stąd w rozprawie na kilku stronach (np. na str. 13, 83, 101) pojawia się jako miejsce możliwego globalnego zastosowania takich tlenków: „Internet of Things” (Internet Rzeczy).

Tematyka, którą zajął się Doktorant w swojej rozprawie jest niezwykle aktualna. Świadczy o tym chociażby fakt, że dopiero w 2009 roku Hosono opublikował model przewodnictwa w amorficznych tlenkach metali w zestawieniu z konwencjonalnymi półprzewodnikami o strukturze amorficznej. Trzeba tu podkreślić, że jest wciąż rosnąca liczba publikacji o tego typu amorficznych materiałach. Stąd nie powinien dziwić tytuł „The localization of electrons in amorphous semiconductors: a twenty-first century perspective” którym to tytułem opatrzona jest publikacja Craiga Taylora z 2006 roku w Journal of Non-Crystalline Solids.

Należy podkreślić, że Doktorant postawił przed sobą bardzo ambitny cel, a mianowicie nie tylko wykonanie funkcjonalnego elementu dla transparentnej elektroniki w postaci tranzystora typu MESFET, czy osadzenie tego tranzystora na elastycznym podłożu, ale również pokazanie mechanizmów formowania się wszystkich elementów składowych takiego tranzystora. Co więcej, analiza została przeprowadzona w odniesieniu do parametrów procesu technologicznego. Niezwykle cenne jest też, moim zdaniem, powiązanie wyników badania poszczególnych elementów składowych tranzystora MESFET z ich właściwościami strukturalnymi. Dlatego tak ważne i unikatowe są wyniki uzyskane przez Doktoranta. Nie jest też bez znaczenia fakt, że praca powstała w znakomitym ośrodku naukowym, jakim jest Instytut Technologii Elektronowej w Warszawie.

Recenzowana rozprawa doktorska jest napisana w języku angielskim, liczy 111 stron i składa się z sześciu rozdziałów. Po krótkim **wstępie**, w którym podany jest cel pracy oraz krótko omówiona zawartość pracy, następują dwa rozdziały opracowane na podstawie literatury przedmiotu.

W rozdziale drugim zatytułowanym „Podstawy amorficznych półprzewodników tlenkowych” przedstawiony jest przegląd przezroczystych tlenków półprzewodnikowych z uwzględnieniem ich nanostruktury oraz właściwości transportowych. Rozdział kończy się uzasadnieniem wyboru przez Doktoranta materiału na bazie tlenków indu, galu oraz cynku (w skrócie IGZO) o strukturze amorficznej do wytworzenia przezroczystego tranzystora polowego.

Rozdział trzeci poświęcony jest analizie kontaktów typu metal-amorficzny tlenek z barierą Schottky’ego przy wykorzystaniu modelu Schottky’ego-Motta oraz modelu Bardeen’a. Omówione są też struktury z efektem polowym typu MESFET oraz MISFET, a także podane są najważniejsze parametry typu „figure of merit”, charakteryzujące cienkowarstwowe tranzystory polowe. Na końcu rozdziału autor stwierdza, że nie było dotąd doniesień na temat cienkowarstwowego przezroczystego tranzystora typu MESFET IGZO na podłożu elastycznym.

W rozdziale czwartym Doktorant zamieścił opis zastosowanej metodologii badawczej - począwszy od technologii wytwarzania cienkich warstw, przez metody charakteryzacji tych warstw, kontaktów, złączy, podłoży, jak również Autor omawia technikę fotolitografii, a na końcu pracy załącza cztery zestawy wzorów masek. Trochę dziwi, że w spisie treści umieszczonych jest tylko pięć podrozdziałów, podczas gdy podrozdziały te dzielą się na dziesięć podpunktów, które bardzo dobrze porządkują przebogaty zestaw proponowanych metod badawczych.

Najbardziej rozbudowany jest **rozdział piąty**, który zawiera szczegółową prezentację wyników badań doświadczalnych wraz z ich dogłębną analizą. Obejmuje on ponad 50 stron, czyli prawie połowę objętości całej pracy. **W podrozdziale 5.1** kolejno omówiono nanostrukturę oraz transportowe właściwości cienkich warstw na bazie IGZO. Autor przedstawił tutaj między innymi bardzo rzetelną analizę, która pokazała jak tlen wpływa na właściwości elektryczne. Na pochwałę również zasługuje akapit dotyczący analizy ruchliwości w wytworzonych warstwach. **W podrozdziale 5.2** dużo miejsca poświęcono analizie przezroczystych kontaktów z barierą Schottkyego, które zastosowane były do wytworzonych warstw IGZO. Szkoda tylko, że nie ma tu wzmianki na podstawie jakich przesłanek wybrano kontakt na bazie Ru-Si-O (tlenku rutenowo-krzemowego). Wyniki przedstawione **w podrozdziale 5.3** świadczą o tym, że bardzo ambitny cel postawiony przed Doktorantem na początku rozprawy, został osiągnięty. Wytworzył On bowiem tranzystor z efektem polowym, z transparentną elektrodą i na elastycznym podłożu jako w pełni funkcjonalny element elektroniczny dla transparentnej elektroniki. Dodatkowo, pomimo osiągniętego sukcesu, Autor w ostatnim **podrozdziale 5.4** opisał prace podjęte w kierunku polepszenia właściwości transportowych zastosowanych amorficznych tlenków dzięki wprowadzeniu azotu do matrycy ZnO.

W rozdziale szóstym Autor podsumowuje wyniki badań i formułuje wnioski końcowe. Zabrakło mi tu trochę krytycznego odniesienia do otrzymanych wyników. Wprawdzie na końcu rozdziału podane są dwa kierunki badań, które Doktorant podejmie w najbliższej przyszłości, a które wskazują na możliwość dalszego rozwoju. Chodzi tu o wytworzenie cienkowarstwowego tranzystora polowego o strukturze amorficznej, który nie zawierałby indu tylko np. cynę oraz opracowanie technologii otrzymywania amorficznego tlenku półprzewodnikowego typu p na bazie tlenku cyny.

Spis literatury obejmuje 137 pozycji, przy czym aż 50 artykułów pochodzi z ostatnich pięciu lat. Potwierdza to fakt, że tematyka rozprawy jest niezwykle aktualna. Ponadto na końcu rozdziału wstępnego Doktorant umieścił spis dziewięciu własnych publikacji, które są ściśle związane z tematem rozprawy. Należy tu również podkreślić, że mgr Kaczmarek jest współautorem jednego patentu, dotyczącego sposobu wytwarzania przezroczystego

tranzystora typu MESFET, a także ma na swoim koncie dwa zgłoszenia patentowe. Potwierdza to dobitnie oryginalność otrzymanych wyników.

Jeśli chodzi o **ocenę formalnej strony rozprawy**, to należy stwierdzić, że język angielski jest na bardzo wysokim poziomie i dlatego nie mam tutaj żadnych zastrzeżeń. Układ pracy jest zgodny z obowiązującymi wymogami, chociaż treść podana jest w wersji nieco skrótowej. Moim zdaniem uzyskane wyniki nadają się do opublikowania w całości lub we fragmentach w anglojęzycznych czasopismach.

Informację o znalezionych nielicznych błędach edytorskich przekazałam bezpośrednio Doktorantowi i dlatego nie zamieszczam informacji o nich w mojej recenzji. Poniżej ograniczyłam się do wyliczenia tych **uchybień**, które moim zdaniem w pewnym stopniu mogą utrudnić zrozumienie tekstu:

1. Niezbyt obszerny jest spis oznaczeń i akronimów, szczególnie, że w rozprawie jest bardzo często stosowany skrótowy zapis treści.
2. Istotnym uchybieniem jest brak powołań na literaturę przy wzorach, pod rysunkami oraz przy opisie znanych metod pomiarowych. Szczególne znaczenie ma to we wstępnych rozdziałach pracy. Bez prawie żadnego powołania na literaturę jest cały zestaw wzorów w rozdziale 4. Brakuje również szerszego odniesienia do literatury na temat MESFET-ów dla transparentnej elektroniki.

Wszystkie uwagi krytyczne nie umniejszają merytorycznej, bardzo dużej wartości rozprawy. Podczas czytania rozprawy nasunęły mi się następujące **wątpliwości**:

- Na str. 38 mowa jest o zastosowaniu metody XRD do określenia właściwości strukturalnych wytworzonych cienkich warstw. Wydaje się, że przy grubościach np. 100 nm, (a tym bardziej 30 nm) lepszą byłaby metoda GIXRD, która nawet przy grubościach 50-90 nm dobrze pokazuje, czy warstwy są krystaliczne czy nie; w metodzie XRD większość sygnału będzie pochodziła z amorficznej krzemionki.
- Doktorant stosuje w pracy (np. w tytule) pojęcie „nanostruktura warstwy amorficznej”. Na str. 53 znajduje się akapit na temat struktury amorficznej określonej metodą XRD, która to struktura okazała się nanokrystaliczna na podstawie wyników uzyskanych za pomocą TEMa. Prosiłabym o komentarz na temat „nanostrukturalnej warstwy amorficznej”.

Mam do Doktoranta **kilka pytań**, na które chciałabym uzyskać odpowiedź podczas publicznej obrony:

1. W jaki sposób określana była grubość warstw? Jaka była grubość docelowych warstw, bo w kilku miejscach podane są różne grubości. Dla przykładu: na rys. 5-2-12 (str. 82) podane są grubości 30 nm, a na str. 84 : 25 nm , 75 nm lub 100 nm.
2. Na str. 39 podano, że warstwy o grubości 10 nm były nanoszone na amorficzne węglowe siateczki, w celu określenia struktury za pomocą TEM. Wiadomym jest, że na podłożu zawsze powstaje warstwa pośrednia (interlayer). Grubość 10 nm warstwy badanej na siateczce może nie dawać gwarancji uzyskania prawdziwej informacji o warstwie mającej grubość 100 nm. Czy badana była zależność właściwości strukturalnych od grubości osadzonej warstwy? Czy zastosowano również FIB-a do wycinania struktury dla TEM.
3. W jaki sposób był dobrany skład ceramicznego targetu (str. 51)? Czy był on przyjęty na podstawie literatury, czy może przeprowadzone zostały wstępne prace technologiczne, w celu ustalenia odpowiednich proporcji składników? Dodatkowo bardzo ważna jest informacja, jakie jest przełożenie składu materiałowego target-warstwa ?
4. W podrozdziale 4.3.3 (str. 47), zatytułowanym „Bending test” nie jest podane, jak był przeprowadzony test zginania warstwy nałożonej na polimer o różnym promieniu. Czy po zginaniu właściwości elektryczne warstw powracały do stanu pierwotnego, gdy warstwę wyprostowano? Ile cykli zginania było wykonanych?
5. Brak jest informacji, czy zastosowany na kontakt Schottky’ego Ru-Si-O (str. 78) jest materiałem nowym, nie opisywanym w literaturze. Dlaczego, i na jakiej podstawie autor zdecydował się wybrać ten materiał do wytworzenia kontaktu Schottky’ego?

Do najważniejszych osiągnięć Autora zaliczam:

- opracowanie technologii amorficznych półprzewodników tlenkowych na bazie a-IGZO oraz nanokrystalicznych tlenków przewodzących na bazie Ru-Si-O, przeznaczonych na funkcjonalne przyrządy polowe na podłożu elastycznym i na papierze,
- wytworzenie struktur tranzystorowych typu MESFET z przezroczystą elektrodą oraz wykonanie ich kompleksowej charakteryzacji optycznej i elektrycznej,
- określenie wpływu parametrów procesu rozpylania magnetronowego na właściwości wytworzonych cienkich warstw dla transparentnej elektroniki,
- niewątpliwy wkład w rozszerzenie wiedzy w zakresie mechanizmów przewodnictwa elektrycznego w amorficznych materiałach tlenkowych,

- przedstawienie dogłębnej i bardzo szerokiej analizy właściwości chemicznych, optycznych oraz elektrycznych wytworzonych cienkich warstw w powiązaniu z ich właściwościami strukturalnymi.

Wniosek końcowy

Reasumując, stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i z wyraźnym nadmiarem spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.): Art.13. Ustęp 1. Wnioskuje zatem dopuszczenie mgra inż. Jakuba Kaczmareckiego do publicznej obrony. Mając na uwadze wysoki poziom merytoryczny oraz praktyczną wartość otrzymanych wyników, co potwierdzone jest publikacjami w renomowanych czasopismach, ale także patentem i zgłoszeniami patentowymi, stawiam wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej mgra Kaczmareckiego.

Kaczmarecki