

**Recenzja rozprawy doktorskiej Michała A. Borysiewicza pt.
"Magnetron sputter deposition of electronic functional materials: MAX
phases for ohmic contacts and thin ZnO films for transparent electronics"**

(Tytuł polski: "Procesy rozpylania katodowego dla wytwarzania elektronicznych materiałów funkcjonalnych: faz typu MAX dla kontaktów omowych i cienkich warstw ZnO dla przezroczystej elektroniki.")

Rozprawa doktorska mgr M. A. Borysiewicza liczy 126 stron, podzielona jest na 7 rozdziałów, i kończy ją krótkie podsumowanie osiągnięć. Napisana jest dojrzałym i bardzo poprawnym językiem angielskim. Pierwsze trzy rozdziały są rozdziałami wstępnymi. W pierwszym z nich autor omawia przezroczystą elektronikę, związane z nią zagadnienia, i przedstawia ZnO jako materiał do zastosowań w tej gałęzi elektroniki. Omawia on także historię rozpylania katodowego, czyli metody użytej do otrzymania warstw badanych w pracy. Rozdział drugi przedstawia cele i zakres badań przeprowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej. Omówiona jest w sposób bardziej szczegółowy fizyka kontaktów omowych do n-GaN opartych na metalizacji przy użyciu fazy typu MAX (w badanym przypadku jest to Ti_2AlN). Przeprowadzone badania mają na celu wytworzenie stabilnych termicznie i chemicznie kontaktów. Omówione są też skrótowo podstawowe własności ZnO w kontekście możliwych zastosowań, oraz poszczególne etapy badań przeprowadzonych w pracy doktorskiej.

Rozdział trzeci jest już wstępem bardziej szczegółowym; autor podsumowuje w nim bieżący stan badań, osiągnięcia, oraz przedstawia znaczenie przeprowadzonych przez siebie prac. Po przedstawieniu zasady tworzenia kontaktów omowych do półprzewodnika, pan Borysiewicz przedstawia także szczegóły dotyczące powszechnie stosowanych kontaktów Ti/Al, i podkreśla rolę którą odgrywa dyfuzja azotu z n-GaN do metalizacji. Następnie omówione są literaturowe wyniki dotyczące tak wzrostu warstw ZnO, jak i poszukiwania efektywnego akceptora w ZnO. W końcu wspomina on o różnorodnych formach wzrostu warstw ZnO.

Tak napisany wstęp jasno określa plan badań i pokazuje ambitne cele rozprawy. Świadczy on doskonale o szerokich horyzontach pana Borysiewicza, a także o jego znajomości literatury przedmiotu związanej bezpośrednio z pracą, i dotyczącej szerokiego spektrum zagadnień, począwszy od technologii, a skończywszy na teorii domieszkowania i defektów rodzimych. Należy podkreślić, że spis literatury liczy 240 pozycji. Rozprawa poświęcona jest 3 kluczowym zagadnieniom z punktu widzenia zastosowań, mianowicie stabilnym termicznie kontaktom omowym do n-GaN, wzrostowi cienkich warstw ZnO o przewodnictwie typu p, oraz warstwom porowatemu ZnO przeznaczonych do otrzymania sensorów.

Zainteresowanie ZnO jako materiałem optoelektronicznym nastąpiło niemal jednocześnie z zainteresowaniem GaN jako materiałem do umożliwiającym niebieską optoelektronikę. W przypadku GaN, przełomem było uzyskanie warstw typu p, co umożliwiło wytworzenie złącz p-n, diod świecących, a w końcu niebieskiego lasera. W przeciągu paru lat osiągnięcie to zaowocowało zastosowaniami przemysłowymi na wielką skalę.

ZnO jest potencjalnym kontrkandydatem GaN ze względu na zbliżoną wartość przerwy wzbronionej oraz dużą energię wiązania ekscytynu, a więc i efektywną luminescencję światła. Podobnie jednak jak w przypadku GaN, fundamentalnym problemem ograniczającym stosowalność ZnO jest uzyskanie efektywnego i stabilnego domieszkowania na typ p. Zważywszy na skalę zastosowań azotku galu, który zmienił zasadniczo optoelektronikę, łatwo pojąć zainteresowanie ZnO, które przełożyło się na ilość laboratoriów zaangażowanych w badania ZnO na świecie. Zespół kierowany przez prof. Annę Piotrowską rozpoczyna badania GaN i ZnO niemal równoległe z innymi wiodącymi ośrodkami. Praca mgr Michała Borysiewicza wpisuje się w główny nurt działalności zespołu.

Jak wspomniałem, wszystkie warstwy i struktury badane w rozprawie otrzymane zostały przy użyciu rozpylania katodowego, któremu poświęcony jest rozdział IV. Przedstawione są tu fizyczne podstawy procesu i różne warianty stosowanych technik, w tym magnetronowego rozpylania katodowego. Szcikowo przedstawione są także typy wzrostu epitaksjalnego, procesy powierzchniowe i ich wpływ na morfologię warstw. Zrozumienie tego materiału jest konieczne do opanowania i kontroli technologii wzrostu.

Końcowym produktem wzrostu jest warstwa (czy częściej: wielowarstwy) o pożądanych własnościach elektrycznych czy optycznych. Jakość warstw otrzymanych przez pana Borysiewicza była kontrolowana przy użyciu różnorodnych technik diagnostycznych, mianowicie dyfrakcji promieni X, elektronowego mikroskopu skaningowego i mikroskopu transmisyjnego. Skład chemiczny ustalany był przez pomiary SIMS, EDX, i rozpraszanie Rutherforda. Badane były także transmisja i fotoluminescencja, oraz przewodnictwo i efekt Halla. Część z tych pomiarów wykonana została przez współpracowników pana Borysiewicza, są oni wymienieni w rozdziale V.

Wyniki otrzymane przez pana Borysiewicza przedstawione są w rozdziałach VI i VII, stanowiących trzon rozprawy. Pierwszy z nich poświęcony jest kontaktom omowym do n-GaN na bazie fazy typu MAX. Zbadano tu w sposób systematyczny szereg sekwencji osadzania Ti, TiN i Al, oraz stosowano różną atmosferę i czasy wygrzewania. Opracowana została procedura, która prowadzi do optymalnych parametrów kontaktu. Oczekiwana faza Ti_2AlN tworzy się w tym przypadku w postaci warstwy o grubości 5 nm na międzypowierzchni kontaktu, pokazanej na rys. 6.8. Prowadzi to do powstania podkontaktowej warstwy n^+ , gdyż luki azotowe są płytkimi donorami. Jest to więc sytuacja o której była mowa w rozdz. III, czyli osiągnięta została docelowa struktura kontaktu do n-GaN. Własności wytworzonych kontaktów, a w szczególności ich stabilność termiczna, jest porównywalna z najlepszymi wynikami światowymi.

Rozdział VII nosi tytuł "Cienkie warstwy ZnO", i przedstawia zoptymalizowane parametry wzrostu i wygrzewania, prowadzące zarówno do otrzymania warstw porowatego ZnO o morfologii "rafy koralowej", warstw polikrystalicznych, oraz warstw wysokiej jakości. Jest to wynik systematycznych badań wpływu zawartości tlenu w mieszance argonowo-tlenowej użytej do rozpylania na morfologię i prędkość wzrostu.

Wygrzewanie w $T=750-800$ C okazuje się być niezbędnym etapem pracy, gdyż znacznie poprawia jakość krystaliczną warstw i ich własności optyczne (ograniczając luminescencję w zakresie 1.5-2 eV.) W wyniku wygrzewania przewodnictwo elektryczne warstw zmienia się z typu n na wysokooporowe, przede wszystkim na skutek wydyfundowania wodoru. W podsumowaniu tej części (str. 88) autor stwierdza, iż wszystkie warstwy są ubogie w Zn. Dominującym defektem punktowym jest zapewne luka V:Zn, i tu oczywiście zgadzam się z autorem. Tezę tę potwierdza następująca obserwacja: W celu poprawienia jakości warstw

autor osadza MgO między podłożem a ZnO, co prowadzi do powstania bufora. Stosunkowo efektywne wdyfundowanie Mg w ZnO na skutek wygrzewania, widoczne na rys. 7.22, świadczyć może (też pośrednio) o obecności luk V:Zn. Należy bowiem oczekiwać, że luki V:Zn aktywnie uczestniczą w dyfuzji na podsieci kationowej.

Wyniki osiągnięte przez pana Borysiewicza zdają się potwierdzać powszechnie przyjętą tezę, iż identyfikacja i kontrola defektów w ZnO wciąż jest problemem o zasadniczym znaczeniu dla zastosowań.

W następnym etapie badań autor przechodzi do warstw ZnO domieszkowanych Ag. Celem jest osiągnięcie przewodnictwa typu p. Należy zaznaczyć, iż cel ten nie został w pełni osiągnięty. Srebro wprowadzane jest podczas jednoczesnego osadzania ZnO i Ag w sposób ciągły, bądź też poprzez osadzanie sekwencji skrajnie cienkich warstw Ag na zmianę z ZnO. W obu przypadkach struktury są wygrzewane. Najniższa koncentracja Ag to 0.33 %, co jest koncentracją bardzo wysoką, powyżej granicy rozpuszczalności Ag w ZnO. W tych warunkach, jak wskazuje teoria, można oczekiwać tworzenia się wytrąceń czystego Ag lub jego związków. Istotnie, w przypadku osadzania w warunkach bogatszych w Ag tworzą się wytrącenia Ag widziane w XRD. W przypadku wielowarstw rozkład Ag nie był jednorodny nawet po wygrzaniu, a wyjściowe warstwy Ag są widoczne w profilach SIMS. Pomiarów elektrycznych wykazywały jednak, że wygrzewanie prowadzi do przewodnictwa typu p. Przewodnictwo struktur niejednorodnych, zawierających warstwy Ag po wygrzaniu, może być wielokanałowe, co nie pozwala na jednoznaczne wnioskowanie o typie przewodnictwa warstw ZnO:Ag w tych strukturach.

Ostatnim tematem badawczym pana Borysiewicza jest porowaty ZnO o gąbczastej mikrostrukturze i przewodnictwie typu n. Koncentracja elektronów kontrolowana jest przez dobór odpowiednich parametrów wzrostu. Rozwinięta powierzchnia tych struktur powoduje, że nadają się one potencjalnie do czujników wykorzystujących zmianę własności optycznych bądź elektrycznych. Pan Borysiewicz wykorzystał obie możliwości, i opracował czujniki wykrywające alkohol (monitorując zmiany charakterystyk I-V), gazów (zmiana transmisji w obszarze podkrawędziowym), oraz sensory biochemiczne na bazie FET, które wymagały pasywacji ZnO siarką ze względu na niestabilność tlenku.

Rozprawa niepozbawiona jest uchybień i słabości.

1. W moim odczuciu opis tworzenia kontaktu metal-półprzewodnik (str. 29) jest po części niezbyt precyzyjny. Np. wyrównanie poziomów Fermiego metalu i półprzewodnika nie ma na celu zapewnienia neutralności ładunkowej układu jako całości. Nie wiem też, co autor określa jako "potential bands", zagięciu w obszarze kontaktu ulegają pasma energetyczne (czyli energy bands) półprzewodnika.
2. Morfologie warstw osadzanych na podłożu szafirowym i krzemowym o orientacji (001) są odmienne, co autor przypisuje (str. 85) niższej temperaturze topnienia Si niż Al_2O_3 . Argument ten nie jest wg mnie przekonujący, gdyż temperatura wzrostu jest o kilkaset stopni niższa od temperatury topnienia Si. Bardziej prawdopodobnym powodem różnic jest to, że powierzchnia (001)Si jest niekompatybilna z powierzchnią wzrostu (0001) ZnO.
3. Na str. 87 autor wskazuje, iż przewodnictwo typu n warstw ZnO jest wynikiem obecności wodoru, co jest prawdą. Jednak przewodnictwo typu n może być częściowo wynikiem obecności donora Al (pochodzącego z podłoża Al_2O_3), widocznej na rys. 7.13, a o której autor nie wspomina.
4. Podstawowym błędem językowym autora jest stawianie przecinka przed "that", czego się w angielskim nie czyni.

Praca pana Borysiewicza włożona w opanowanie i rozwinięcie techniki osadzania katodowego i zastosowanie jej do otrzymania warstw półprzewodników z szeroką przerwą wzbronioną zaowocowały wynikami o jakości na poziomie światowym. Duży wysiłek włożony został w zrozumienie i kontrolę procesu wzrostu, ustalenia parametrów warunków wzrostu decydującym o morfologii warstw, oraz ich optymalizację w celu otrzymania struktur o planowanych własnościach. Niezbędnym etapem jest wygrzewanie otrzymanych warstw. Również temu procesowi pan Borysiewicz poświęcił wiele uwagi, ustalając optymalne parametry (czyli wartości temperatury i skład atmosfery). Diagnostyka morfologii warstw wykonana została przy użyciu wielu komplementarnych technik, umożliwiających badanie zarówno struktury krystalicznej jak i elektronowej. Część z tych badań została wykonana przez współpracowników pana Borysiewicza, a nie przez niego osobiście. Nie traktuję tego jednak jako słabość pracy, lecz jako dowód umiejętności współpracy z koleżankami i kolegami, co jest cechą pozytywną, a nawet pożądaną.

Pan Borysiewicz wykazał, że osadzanie katodowe jest mocnym narzędziem umożliwiającym otrzymanie struktur o potencjale aplikacyjnym. Osiągnięcia obejmują:

- otrzymanie kontaktu do n-GaN na bazie metalizacji z fazą typu MAX,
- otrzymanie warstw ZnO wysokiej jakości,
- analizę domieszkowania tych warstw na typ p przy użyciu Ag,
- otrzymanie warstw porowatego ZnO i pokazanie ich możliwych zastosowań jako sensora oraz biosensora.

Nie wskażę tu, które z tych osiągnięć uważam za najważniejsze, gdyż są one ważne z różnych powodów, a istotna jest tu całość rozprawy. Należy mieć nadzieję, że pan Borysiewicz będzie kontynuować pracę w kierunku rozpoczętym w rozprawie. O aktywności pana Borysiewicza świadczy też fakt, iż osiągnięte wyniki przedstawione zostały na 18 prezentacjach konferencyjnych i w 10 publikacjach. W większości wypadków pan Borysiewicz jest pierwszym autorem. Pan Borysiewicz jest też autorem dwóch wniosków patentowych.

Podsumowując, uważam iż przedstawiona rozprawa magistra Michała A. Borysiewicza spełnia ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim, i wnioskuję do Rady Naukowej ITE o dopuszczenie pana Borysiewicza do dalszych etapów obrony. Biorąc pod uwagę wysoką jakość osiągnięć wnioskuję też o wyróżnienie rozprawy.



Prof. dr hab. Piotr Bogusławski