

## **Recenzja pracy doktorskiej p. Łukasza Wachnickiego**

**„Strukturalna, optyczna i elektryczna charakteryzacja warstw monokrystalicznych oraz nanostruktur tlenku cynku otrzymanych metodą osadzania warstw atomowych”**

**wykonanej w Oddziale Fizyki i Technologii Nanostruktur Półprzewodnikowych Szerokoprzerwowych Instytutu Fizyki PAN pod kierunkiem Prof. Dr hab. Elżbiety Guziewicz**

### **Wstęp**

Dorobek naukowy Doktoranta jest imponujący: 50 publikacji, z czego 5 jako pierwszy autor, uczestnictwo w 13 zgłoszeniach patentowych, 30 prezentacji konferencyjnych, w tym jedna zaproszona, 3 nagrody na konferencjach, index Hirscha 12, ilość cytowań prawie 300.

Przy takim dorobku, krytyka recenzenta może wydawać się nie na miejscu, jednak, niestety, Doktorant włożył w napisanie swojej pracy doktorskiej minimum wysiłku, jakby będąc przekonany, że przy takich osiągnięciach, praca doktorska jest zaledwie formalnością.

Ocenę swoją przedstawiam w punktach, które są jednocześnie oceną zawartości merytorycznej danego zagadnienia- zacznę od najbardziej poważnego zarzutu (punktowanego -7), a skończę na najcenniejszym wyniku (punktowanym +12).

### **Ocena pracy doktorskiej- uwagi szczegółowe**

#### **PUNKTY UJEMNE**

**-7) Zbyt powierzchowna interpretacja rentgenowskich krzywych odbić i pików  $2\theta/\omega$  dla warstw ZnO na GaN.**

Na rysunku 23 oraz 24 podane są wyniki badań XRD dla jednomikronowej warstwy ZnO na GaN. Dla takiego układu piki od ZnO i GaN powinny mieć niemal taką samą intensywność, a biorąc pod uwagę zdefektowanie podłoża GaN, pik od ZnO mógłby mieć w skrajnym przypadku ok. 40% intensywności piku od GaN. W eksperymencie ma zaledwie ok. 15%. Na marginesie dodam, że tę informację można wyczytać z Rys. 24 dopiero przy użyciu silnego szkła powiększającego.

Podobnie, na Rys. 2 w załączonej pracy z Thin Solid Films, pik od półmikronowej warstwy ZnO wynosi zaledwie 6% w porównaniu do piku GaN, podczas gdy teoretycznie powinien wynosić ok. 45%, a po uwzględnieniu dużej ilości defektów w podłożu ok. 15%.

W związku z tym, twierdzenie Doktoranta, że warstwa ZnO ma taką samą jakość krystalograficzną, jak GaN, nie jest prawdziwe. Z faktu znacznie niższej intensywności pików ZnO od spodziewanej, należało wyciągnąć wniosek, że albo kilkadziesiąt procent krystalitów ZnO jest tak zdeorientowanych, że ich nie widać w używanym zakresie kątowym, albo że warstwa ma olbrzymią ilość defektów punktowych. Te ostatnie mogą nie poszerzać krzywych odbić, tylko poprzez statyczny czynnik Debye-Waller'a obniżyć intensywność.

#### **-6) Brak dobrego opisu metody XRD**

Doktorat ma w tytule „charakteryzacja”. Opis metody wzrostu ALD ma 6 stron, a metody charakteryzacji XRD dwa razy tyle. Ponad 1/3 wszystkich rysunków dotyczy tej metody. Wnioskuje z tego, że część dotycząca badań rentgenowskich stanowi ważny element pracy.

Doktorant nie zadał sobie jednak trudu, aby specyfikę metody zrozumieć, a następnie dobrze opisać. Geometryczne rozważania bez opisanie podstaw teorii dyfrakcji, i podawanie licealnej wersji prawa Bragga, jest podejściem bardzo mało ambitnym.

Dyfrakcja rentgenowska w przypadku silnie zdefektowanych kryształów jest bardzo trudnym zagadnieniem i stwarza eksperymentatorom wiele problemów pomiarowych i interpretacyjnych. Nikt nie wymagał od Doktoranta rozwiązania tych problemów, jednak powinny być one, choćby skrótowo, opisane. Przykładowo, wspomniane w poprzednim punkcie, natężenie wiązki odbitej silnie zależy od jakości krystalograficznej podłoża i warstwy. Brak opisu jednego z dwu najważniejszych (oprócz położenia kąтового) parametrów krzywych rentgenowskich, jakim jest natężenie, spowodowało przyznanie tych ujemnych punktów.

#### **-5) Brak pomiaru zależności epitaksjalnych w nanodrutach ZnTe/ZnO.**

Najciekawszy rozdział pracy 6.4 „Nanostruktury typu rdzeń-otoczka” został potraktowany bardzo skrótowo. Wykonanie choćby prostego laueogramu przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej, lub elektronowej, dałoby informację, jak zorientowane są wzajemnie ziarna ZnO i ZnTe. Nakład pracy wyniósłby 1-2 dni, a praca bardzo by na tym zyskała.

#### **-4) Niewiarygodna ocena gęstości dyslokacji**

Autor wylicza gęstości dyslokacji na podstawie szerokości rentgenowskich krzywych odbić dla dwóch refleksów. Jest to metoda bardzo wątpliwa, ponieważ nie bierze pod uwagę ani koherencji fotonów, ani wielu innych czynników, które mogą wpływać na szerokości krzywych odbić. Przy znacznie niższych intensywnościach pików ZnO od teoretycznych, metody wyznaczania gęstości dyslokacji z szerokości pików nie powinno się stosować. Dodatkowo, podawanie wyników z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku świadczy o tym, że Doktorant potraktował to zagadnienie zupełnie bezrefleksyjnie. Dużo szybszą i niezawodną metodą oznaczania gęstości dyslokacji jest trawienie selektywne.

### **-3) Brak interpretacji i dyskusji wielu ciekawych wyników eksperymentalnych**

Autor w swojej pracy uzyskuje szereg niezrozumiałych wyników, które albo nie spotykają się z choćby jednym słowem komentarza, albo mają wyjaśnienie na bardzo niskim poziomie. Przykładowo:

- Rysunek 36 pokazuje intensywność PL dla warstw ZnO wyhodowanych na różnych podłożach. Warstwa homoepitaksjalna świeci kilkanaście razy gorzej niż te na GaNie, czy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Za przyczynę Autor podaje pełną relaksację warstw heteroepitaksjalnych, co jest niezrozumiałe, bo dla innych półprzewodników jest odwrotnie- warstwy homoepitaksjalne mają luminescencję najsilniejszą, a zrelaksowane na obcych podłożach, znacznie słabszą.

- Rys. 20 pokazuje dyfraktogram (nie „widmo”, jak jest w podpisie do rysunku!) dla warstw wyhodowanych w różnych temperaturach. Poziomą linię na tych dyfraktogramach jest niezwykle wysoki (faza amorficzna? źle ustawiony dyfraktometr?) i różny dla dwóch temperatur wzrostu. Dlaczego tak drastyczna zmiana linii pozostała bez komentarza?

- Na rysunku 33 mamy krzywe odbić dla półmikronowych warstw ZnO wyhodowane dla prekursorów DMZ i DEZ. Pola pod krzywymi dla obu przypadków różnią się dwukrotnie. Co to oznacza? Czy to, że dla prekursora DMZ mamy dwukrotnie mniej krystalitów uczestniczących w dyfrakcji? W takim przypadku, ani porównywanie krzywych odbić, ani, tym bardziej, wyznaczanie gęstości dyslokacji, nie ma najmniejszego sensu.

- Na rysunku 21 podana jest informacja, jak zmienia się procentowy udział orientacji (10.0) i (00.1) (podane na rysunku 00.2 oznacza refleks, a nie orientację) w funkcji czasu wzrostu warstwy (ilości cykli). Z rysunku wynika, że krystality o orientacji 00.1 wypierają te drugie. Jaki jest mechanizm mikroskopowy tego zjawiska? Czy różne orientacje krystalograficzne rosną z różną prędkością? Czy krystaliczki o orientacji 10.0 pozostają na międzypowierzchni, czy może anihilują na rzecz tych drugich? Zagadnienie jest niezwykle ciekawe, i szkoda, że zostało pozostawione bez komentarza.

### **-2) Brak określenia orientacji wszystkich krystalitów w próbkach ZnO/Si**

W rozdziale 5.1 Doktorant wyciąga wnioski na temat ilości krystalitów o różnych orientacjach na podstawie prostych dyfraktogramów w konfiguracji Bragga-Brentano. Z tych wyników otrzymujemy informację o krystaliczkach zorientowanych równolegle do powierzchni podłoża. Bardzo małym kosztem (inna konfiguracja dyfraktometru), Doktorant mógł zbadać inne orientacje krystalograficzne, a także relacje epitaksjalne ZnO i podłoża Si.

### **-1) Słaba edycja pracy**

Edycja pracy pozostawia wiele do życzenia. Nie ma dobrze wyodrębnionej części wstępnej, opisu eksperymentu, wyników, i podsumowania. Na przykład, w rozdziale 5.5 „Dyskusja wyników”, jest szereg informacji, które powinny się znaleźć we wstępie. Rozdział 4.1 „Proszkowa dyfrakcja rentgenowska” zaczyna się od rysunku dyfraktometru nie proszkowego, a wysokorozdzielczego. W rozdziale 4.2 „Wysokorozdzielcza dyfrakcja rentgenowska” nie ma zaś ani słowa o wysokorozdzielczości. Oprócz szeregu błędów typu:

raz „VM”, raz „VW” jako skrót od Volmer-Weber, Doktorant nadużywa żargonu, na przykład: „raportowany”, „implementowany”. Wyjątkowo denerwującym jest epatowanie czytelnika sformułowaniami „dobra jakość”, albo „wysoka jakość krystalograficzna”. Określeń takich nie powinno się używać w pracy naukowej (zwłaszcza, kiedy warstwy są złej jakości!). Praca też nie została sprawdzona pod kątem błędów ortograficznych, na przykład, powtarzany jest wyraz „wychodowany”.

## **PUNKTY DODATNIE**

### **+4) Wybór materiału badawczego**

Warstwy ZnO hodowane metodą ALD w niskich temperaturach są niezwykle atrakcyjnym materiałem. Mogą być stosowane jako pokrycia wielu przyrządów elektronicznych- diod, laserów, tranzystorów, detektorów i sensorów. Przy tworzących się nowych polskich elektronicznych technologiach, „know-how” Doktoranta jest niezwykle cenny i powinien być wykorzystany w przyszłości.

### **+6) Opanowanie niskotemperaturowej technologii wzrostu ZnO metodą ALD**

Opanowanie technologii wzrostu tych warstw, przy dużej ilości parametrów do zoptymalizowania (temperatura, czas impulsu, przepływy reagentów, czasy przedmuchów, itp), jest bardzo dużym osiągnięciem. Doktorant w czasie swojej pracy wykonał około 500 procesów, z czego w doktoracie znalazł się opis mniej niż 10% wyhodowanych próbek. Wnosić z tego można, że pozostałe czterysta procesów były procesami kalibracyjnymi, lub nieudanymi. Być może źle się stało, że w napisanej pracy ten olbrzymi wysiłek technologiczno-inżynierski nie został odpowiednio przedstawiony.

### **+8) Opracowanie technologii wzrostu nanosłupków ZnO**

Wyhodowanie nanodrutów ZnO wymagało wykonania bardzo wielu procesów optymalizacyjnych- najpierw dla uzyskania nanokulek (50-100 nm) eutektyki Au-Ga na powierzchni GaAs, a potem dla wyhodowania nanosłupków ZnO, zarówno poprzez mechanizm VLS, jak i poprzez mechanizm Volmera-Webera. Tego rodzaju materiały zostały przetestowane jako sensory o dużej rozwiniętej powierzchni do detekcji kropli alkoholu poprzez pomiar oporu warstwy nanodrutów. Ważnym elementem był fakt powrotu do wyjściowej oporności po odparowaniu kropli. Nanodrutu ZnO pojawiały się w literaturze do detekcji różnych cieczy i gazów, natomiast nie są chyba jeszcze produkowane komercyjnie. Być może warto byłoby technologię Doktoranta użyć do opracowania komercyjnej technologii sensorów do wybranych cieczy lub gazów.

### **+12) Opracowanie technologii wzrostu ZnO na nanodrutach ZnTe (core-shell).**

Nanostruktury typu rdzeń-otoczka cieszą się bardzo dużym zainteresowaniem światowym. Pokrycie nanodrutów ZnTe (otrzymanych metodą MBE) otoczką ZnO jest osiągnięciem technologicznym, niejako równoważącym wszystkie niedociągnięcia wcześniej opisane. Bardzo ciekawym wynikiem jest fakt, iż na takiej próbce udało się zmierzyć charakterystykę I-V mającą przebieg prostujący (diodowy). Doktorant interpretuje to poprzez złącze p-n (p-

ZnTe, n-ZnO), jednak brak informacji, jak pomiar był wykonywany, nie pozwala na wykluczenie obecności innych złączy (na przykład, Schottky'ego z kontaktem metalicznym).

Sumując punkty ujemne i dodatnie, otrzymujemy +2, co pozwala na wydanie pozytywnej opinii na temat pracy.

### **Podsumowanie**

Uważam, że praca doktorska Łukasza Wachnickiego zasługuje na pozytywną opinię ze względu na osiągnięcia technologiczne- opanowanie technologii wzrostu ZnO metodą ALD w niskiej temperaturze, a także nanodrutów ZnO na GaAs, oraz nanodrutów typu core-shell ZnO/ZnTe. Z tego względu, tytuł pracy powinien dotyczyć samego wzrostu ZnO metodą ALD, a nie charakteryzacji, która została wykonana w bardzo ograniczonym zakresie. Podstawowa metoda charakteryzacji, XRD, nie została odpowiednio wykorzystana, a niektóre wyniki zostały nieprawidłowo zinterpretowane. Biorąc jednak pod uwagę fakt, iż Doktorant ma bardzo dobry dorobek publikacyjny i patentowy, uważam, że praca spełnia formalne i zwyczajowe wymogi stawiane przed pracami doktorskimi i wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do publicznej obrony swojej pracy.

W-wa 3 kwietnia 2014

Prof. Dr hab. Michał Leszczyński

