



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

**Badanie właściwości fizycznych
cienkowarstwowych interfejsów metal/ $PtSe_2$**

Jan Jacek Raczyński
Instytut Fizyki
Politechnika Poznańska

Promotor Dr hab. inż. Wojciech Koczorowski, Profesor PP
Promotor pomocniczy Dr inż. Semir El-Ahmar

Poznań, 2025

Streszczenie

Możliwości aplikacyjne materiałów dwuwymiarowych, wynikające z ich unikalnych właściwości fizykochemicznych, są obecnie intensywnie badane. Prace koncentrują się na określaniu ich charakterystyk materiałowych oraz integracji z istniejącą technologią CMOS, w której kluczową rolę odgrywają interakcje w obszarze interfejsu metal–materiał dwuwymiarowy. Jednym z obiecujących kandydatów do zastosowania w tej technologii jest diselenek platyny ($PtSe_2$), wyróżniający się m.in. dużą stabilnością chemiczną oraz przewidywaną wysoką ruchliwością nośników ładunku elektrycznego.

Niniejsza rozprawa doktorska koncentruje się na eksperymentalnej i komplementarnej analizie właściwości układów fizycznych zawierających określoną liczbę monowarstw $PtSe_2$ osadzonych na podłożu izolującym oraz cienkowarstwowych interfejsów metal / $PtSe_2$. Wybrane metale (Ti, Cr, Ni, Pd i Pt) pełnią funkcję warstw buforowych elektrod stosowanych w prototypach urządzeń elektronowych bazujących na materiałach warstwowych. Dodatkowo opracowano procedurę strukturyzacji urządzeń elektronowych wykorzystujących warstwy $PtSe_2$ osadzone na podłożu Al_2O_3 .

W części eksperymentalnej zastosowano standardowe techniki analizy fizyki powierzchni, w tym m.in. spektroskopię Ramana, rentgenowską spektrometrię fotoelektronów oraz techniki mikroskopowe: skaningową mikroskopię elektronową i mikroskopię sił atomowych. Proces strukturyzacji obejmował magnetronową depozycję metali (DC), trawienie plazmowe Ar^+ oraz optyczną litografię bezmaskową.

Najważniejsze wyniki uzyskane w ramach rozprawy obejmują:

I. Wyznaczenie widm Ramana dla układów 1–10 ML $PtSe_2$ / Al_2O_3 oraz ich analiza pod kątem różnicowania grubości i jakości w porównaniu do kryształu $PtSe_2$.

II. Określenie oddziaływań chemicznych i morfologii powierzchni dla warstw metalicznych, o grubościach 10 i 15 [nm], wytworzonych na powierzchni $PtSe_2$.

III. Opracowanie i weryfikacja procedury strukturyzacji urządzeń elektronowych wykorzystujących warstwę 3ML $PtSe_2$ na Al_2O_3 , w oparciu o strukturę TLM i elektrody metaliczne Ni (20 [nm]) / Au (40 [nm]).

Praca doktorska składa się z siedmiu rozdziałów, w tym wstępu i podsumowania. W rozdziale drugim przedstawiono właściwości materiałów warstwowych, ze szczególnym uwzględnieniem $PtSe_2$. Rozdział trzeci opisuje przygotowanie badanych układów oraz zastosowaną metodologię pomiarową. W kolejnych rozdziałach zaprezentowano wyniki eksperymentalne i ich analizę. Rozdział czwarty dotyczy badanych układów cienkowarstwowych $PtSe_2 / Al_2O_3$, rozdział piąty zawiera dyskusję właściwości fizykochemicznych interfejsów metal / $PtSe_2$, a w rozdziale szóstym przedstawiono opracowaną metodę strukturyzacji i wyniki metody długości transferu (TLM) dla strukturywanego układu 3ML $PtSe_2 / Al_2O_3$.

Abstract

The potential applications of two-dimensional materials, arising from their unique physicochemical properties, are being intensively studied. Current research focuses on characterizing these materials' properties and integrating them with existing CMOS technology, where interactions at metal / 2D-material interfaces play a crucial role. One of the most promising candidates for this technology is platinum diselenide ($PtSe_2$), which, among others, exhibits high chemical stability and is expected to have high mobility of electric charge carriers.

This doctoral dissertation focuses on the experimental analysis of the physical properties of $PtSe_2$ -based systems containing a specified number of monolayers deposited on an insulating substrate, as well as thin-film metal / $PtSe_2$ interfaces. The selected metals (Ti, Cr, Ni, Pd, and Pt) used in these interfaces typically serve as buffer layers for electrodes in prototype electronic devices based on layered materials. Furthermore, a procedure for fabricating simple electronic devices using $PtSe_2$ layers deposited on an Al_2O_3 substrate has been developed.

The experimental work employed standard surface physics analysis techniques, including Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and microscopic techniques such as scanning electron microscopy and atomic force microscopy. The structuring process involved two steps of maskless optical lithography, followed by Ar^+ plasma etching and DC magnetron metal deposition.

The most significant results obtained in this dissertation include:

I. Determination of Raman spectra for 1-10 ML $PtSe_2$ / Al_2O_3 systems and their analysis in terms of thickness and quality compared to the bulk crystal.

II. Characterization of chemical interactions and surface morphology for 10 and 15 [nm] thick metallic layers formed on the $PtSe_2$ surface.

III. Development and verification of the electron device structuring procedure using the TLM structure, which incorporates Ni (20 [nm]) / Au (40 [nm]) metal electrodes on a 3ML $PtSe_2$ layer deposited on Al_2O_3 .

This doctoral thesis comprises seven chapters, including an introduction and a summary. The second chapter presents the properties of layered materials, with particular emphasis on $PtSe_2$. The third chapter describes the preparation of the studied samples and the applied measurement methodology. The subsequent chapters present experimental results and their analysis: the fourth chapter discusses the $PtSe_2 / Al_2O_3$ thin-film systems, the fifth chapter examines the physicochemical properties of the metal / $PtSe_2$ interfaces, and the sixth chapter details the developed structuring method and Transfer Length Method (TLM) results for the structured 3 ML $PtSe_2 / Al_2O_3$ system.

Źródła finansowania



NARODOWE CENTRUM NAUKI

PRELUDIUM-BIS, Narodowe Centrum Nauki,

Studies on the physical properties of the thin-film metal/PtSe₂ interfaces,

numer grantu: 2019/35/O/ST5/01940



NARODOWA AGENCJA
WYMIANY AKADEMICKIEJ

NAWA PRELUDIUM-BIS, Narodowa Agencja Wymiany Akademickiej,

Studies on the physical properties of the thin-film metal/PtSe₂ interfaces,

numer grantu: PPN/STA/2021/1/00043

Wykaz skrótów

Al_2O_3 Szafir - Tritlenek diglinu

E_w Energia wiązania

$PtSe_2$ Diselenek Platyny

S_{S-O} Separacja spin-orbita

t_s Czas trawienia

10ML Dziesięciowarstwa

1ML Monowarstwa

2ML Dwuwarstwa

3ML Trójwarstwa

5ML Pięciowarstwa

AFM Mikroskopia Sił Atomowych z ang. Atomic Force Microscope

CMOS z ang. complementary metal-oxide semiconductor

CS Czas trawienia jonowego z ang. sputter time [min]

CVD Osadzanie z par związków chemicznych z ang. Chemical Vapour Deposition

EDS Spektroskopia Dyspersji Energii z ang. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy

FWHM Szerokość w połowie wysokości, dotyczy mikroskopii SEM z ang. Full Width at Half Maximum

HV Wysoka Próżnia z ang. High Vacuum

j.u. jednostka uniwersalna

K.O. Kryształ objętościowy

MBE Epitaksja z wiązki molekularnej z ang. Molecular Beam Epitaxy

PS Pik satelitarny

PVD Fizyczne osadzanie z fazy gazowej z ang. Physical Vapour Deposition

RMS Średnia kwadratowa (chropowości) z ang. Root Mean Square

rpm Liczba obrotów na minutę z ang. number of revolution per minute

RS Spektroskopia ramanowska

SEM Skaningowa Mikroskopia Elektronowa z ang. Scanning Electron Microscope

TLM Metoda Długości Transferu z ang. Transfer Length Method

TMD Dichalkogenki Metali Przejściowych z ang. Transition-Metal Dichalcogenide

UHV Ultra wysoka próżnia z ang. Ultra High Vacuum

XPS Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X z ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy

Spis treści

Streszczenie	III
Abstract	V
Źródła finansowania	VII
Wykaz skrótów	X
1 Wstęp	1
2 Materiały warstwowe	5
2.1 Diselenek Platyny ($PtSe_2$)	8
3 Metodologia badań	13
3.1 Oznaczenia badanych układów	13
3.2 Metody spektroskopowe	14
3.2.1 Spektroskopia Ramana (RS)	14
3.2.2 Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS) . .	16
3.3 Badania mikroskopowe	18
3.3.1 Mikroskopia sił atomowych (AFM)	18
3.3.2 Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)	19
3.4 Preparatyka próbek	21
3.4.1 Litografia optyczna	21
3.4.2 Napyłanie magnetronowe	22
3.5 Metoda długości transferu (TLM)	23
4 Badania właściwości układów $PtSe_2$	27

4.1	Wpływ ilości warstw na właściwości układów $PtSe_2 / Al_2O_3$	27
4.2	Wpływ temperatury na właściwości $PtSe_2 / Al_2O_3$	39
4.3	Wykresy korelacyjne	45
5	Właściwości interfejsów metal / $PtSe_2$	49
5.1	Wyniki spektroskopii Ramana	49
5.2	Wyniki spektroskopii XPS	56
5.2.1	Układy Ti / $PtSe_2$	56
5.2.2	Układy Cr / $PtSe_2$	65
5.2.3	Układy Ni / $PtSe_2$	76
5.2.4	Układy Pd / $PtSe_2$	86
5.2.5	Układy Pt / $PtSe_2$	99
5.3	Wyniki AFM oraz SEM	107
6	Strukturyzacja warstw $PtSe_2$	121
7	Podsumowanie	129
8	Osiągnięcia naukowe	135
8.1	Wykształcenie	135
8.2	Staże naukowe	135
8.3	Publikacje	135
8.4	Wystąpienia konferencyjne	136
8.5	Patenty naukowe	138
8.6	Granty naukowe	139
	Podziękowania	141
9	Rozdział uzupełniający I - Mapy RS układów metal / $PtSe_2$	143
10	Rozdział uzupełniający II - Tabele parametrów spektralnych widm XPS dla układów metal / $PtSe_2$	147
	Bibliografia	177
	Spis tabel	197

Rozdział 1

Wstęp

Rozwój elektroniki oraz technologii półprzewodnikowych wymusza poszukiwanie nowych rozwiązań materiałowych i konstrukcyjnych dla urządzeń elektronowych. Postęp ten zachodzi zarówno w skali laboratoryjnej, w której opracowywane są nowe technologie miniaturyzacji struktur oraz rozwiązania materiałowe, jak i w skali przemysłowej poprzez szybkie wdrażanie innowacyjnych rozwiązań. Jednak współczesna technologia krzemowa zbliża się do fizycznych i technologicznych ograniczeń, które mogą uniemożliwić dalszą miniaturyzację. Zgodnie z prawem Moore’a, liczba tranzystorów w układach scalonych podwaja się średnio co dwa lata, co wymusza wzrost gęstości ich upakowania oraz rozwój technologii litograficznych, obejmujący trójwymiarowe układy scalone. Na początku XXI wieku typowy mikroprocesor zawierał około 10 milionów tranzystorów, podczas gdy współczesne jednostki osiągają ponad 20 miliardów. Tak dynamiczny rozwój był możliwy m.in. dzięki zaawansowanym technikom litograficznym, które pozwoliły na przejście z technologii 45 [nm] do obecnie stosowanych procesów określanych jako 3 [nm]. Równolegle rozwijane są koncepcje tranzystorów tunelowych, systemów neuromorficznych oraz zastosowania efektów spinowych i kwantowych.

Teoretycznie dalsza miniaturyzacja elementów półprzewodnikowych jest możliwa, napotyka ona jednak na fundamentalne ograniczenia fizyczne. Poza problemami związanymi z rozmiarami (defektami) struktur w skali atomowej, istotne są także efekty kwantowe, jak np. tunelowanie elektronów przez kanał izolujący, które zakłócają działanie tranzystorów i ograniczają dalszą miniaturyzację. Dlatego też poszukuje się alternatywnych rozwiązań, zarówno w obrębie krzemowych układów scalonych, jak i poprzez bardziej zaawansowane podejścia.

Jednym z kluczowych kierunków rozwoju, w tym wypadku, jest skuteczna integracja nowych materiałów do istniejącej technologii, w celu zrealizowania krytycznych procesów fizycznych elementu związanych z: większą częstotliwością pracy, wykorzystaniem niższego napięcia sterującego i ograniczeniem rozmiarowym warstwy czynnej. Szczególnie obiecujące są materiały

dwuwymiarowe, które mogą realizować powyższe założenia przy zachowaniu odpowiednio: wysokiej ruchliwości oraz koncentracji nośników ładunku elektrycznego dla częstotliwości, obniżonej wartości przerwy energetycznej dla napięcia sterującego i zachowaniu atomowo-cienkich warstw czynnych dla zmniejszenia rozmiaru. Od kilku ostatnich lat, w realnych rozwiązaniach wykorzystuje się grafen, który pomimo wielu zalet (jak np. uzyskiwanie ekstremalnie wysokich gęstości natężenia prądu elektrycznego) posiada istotne ograniczenia, do których należą głównie problemy z: modyfikacją przerwy energetycznej oraz stabilnością chemiczną.

Obiecującą grupą materiałów są obecnie dichalkogenki metali przejściowych (z ang. - transition metal dichalcogenides – TMD). Materiały TMD cechują się znaczną różnorodnością właściwości fizyko-chemicznych, z których najbardziej użyteczna technologicznie jest zależność wartości przerwy energetycznej od ilości warstw materiału w układzie oraz naprężenia osiowego. Opanowanie efektywnej integracji z technologią krzemową pozwala na pokrycie, za pomocą jednego materiału, zakresu przerwy energetycznej w zakresie od wąsko-przerwowych półprzewodników po przewodnik. Jak dotąd najbardziej zaawansowany technologicznie jest dwusiarczek molibdenu (MoS_2), który będąc stabilny chemicznie zachowuje wysoką ruchliwość nośników (rzędu $2000 [cm^2/V \times s]$ dla elektronów) w obrębie warstwy.

Niniejszą pracę poświęcono diselenkowi platyny ($PtSe_2$), który charakteryzuje się większą stabilnością chemiczną oraz wyższą ruchliwością nośników ładunku, w porównaniu do MoS_2 , szczególnie w przypadku nośników dziurowych (przekraczające wartość $3000 [cm^2/V \times s]$ dla nośników ujemnych i $500 [cm^2/V \times s]$ dla nośników dodatnich). Ta ostatnia właściwość powoduje, że $PtSe_2$ może być szczególnie użyteczny w przypadku zastosowania w tranzystorach typu p-type channel. Na etapie wyboru tematu pracy doktorskiej, ilość opublikowanych prac dotyczących $PtSe_2$ była znacznie ograniczona. Z tego powodu główną motywacją podjęcia tematu był aspekt poznawczy, dotyczący właściwości materiału w układach cienkowarstwowych w porównaniu do kryształu objętościowego oraz procesów zachodzących na interfejsach metal / $PtSe_2$. Określenie tych właściwości jest kluczowe z punktu widzenia technologii, dla otrzymania oczekiwanych parametrów materiałowych, a także formowania efektywnych kontaktów elektrycznych. Z powodu braku możliwości technologicznych wzrostu warstw oraz kryształów $PtSe_2$, zdecydowano się na wykorzystanie materiałów dostępnych komercyjnie.

W części badawczej, dotyczącej próbek 1–10 ML $PtSe_2 / Al_2O_3$, zastosowano techniki spektroskopii Ramana (RS) oraz mikroskopii sił atomowych (AFM). W przypadku określania właściwości interfejsów metal / kryształ $PtSe_2$, techniki te uzupełniono o techniki skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów (XPS). Dodatkowo przeprowadzono sprzężone pomiary z wykorzystaniem rozpylania jonowego jonami Ar^+ , w celu określenia krzywych dyfuzji w obszarze interfejsu, które dla wybranych głębokości wsparto wysokorozdzielczymi pomiarami w obszarach odpowiadających energią stanów atomowych pierwiastków występujących w układzie. Zastosowanie tak dobranych technik badawczych

pozwoili na przeprowadzenie komplementarnych badañ dotycz¹cych próbek warstwowych oraz interfejsów metal - $PtSe_2$. Wybrane metale w interfejsach (Ti, Cr, Ni, Pd i Pt) pe³ni¹ funkcjê warstw buforowych elektrod stosowanych w urz¹dzeniach elektronowych, bazuj¹cych na materia³ach warstwowych. Zastosowane gruboœci warstw metalicznych 10 i 15 [nm], pozwoli³o na przeprowadzenie badañ spektroskopowych oraz okreœlenie wp³ywu gruboœci warstwy metalicznej na w³aœciwoœci fizykochemiczne w obszarze interfejsu. Wszystkie systemy przeanalizowano tak¿e po wygrzaniu próbek w temperaturze 573 [K], w atmosferze gazu os³onowego. Temperatura ta jest zgodna z typow¹ temperatur¹ wygrzewania systemów w technologii CMOS (z ang. Complementary Metal-Oxide-Semiconductor). Wszystkie wybrane metale pozwalaj¹ na wytworzenie elektrody zewnêtrznej Au, o du¿ej stabilnoœci mechanicznej. Wszystkie pomiary XPS przeprowadzono w trakcie czteromiesiecznego sta¿u w IHP GmbH - Leibniz-Institut für innovative Mikroelektronik, Frankfurt/Oder, Germany. W koñcowym etapie pracy przeprowadzono próbê wykonania struktury pomiarowej wykorzystuj¹cej metodê d³ugoœci transferu (z ang. - transfer line measurement - TLM) w celu weryfikacji parametrów elektrycznych struktury wykorzystuj¹cej 3ML $PtSe_2$ / Al_2O_3 o elektrodach wykonanych z Au o gruboœci 150 [nm], na warstwie buforowej Ni o gruboœci 20 [nm]. W procesie strukturyzacji wykorzystano dwukrotnie optyczn¹ litografiê bezmaskow¹ oraz trawienie plazmowe Ar^+ do zdefiniowania kana³ów aktywnych na pod³o¿u i magnetronow¹ depozycjê metali (DC) w celu wytworzenia kontaktów elektrycznych.

W Rozdziale 2 omówione zosta³y ogólne w³aœciwoœci materia³ów 2D wraz z przegl¹dem literaturowym stanu wiedzy na temat $PtSe_2$ w³aœciwoœci fizyko-chemicznych warstw oraz kryszta³u, a tak¿e dostêpne informacje na temat w³aœciwoœci elektrycznych kontaktów elektrodowych, wytworzonych za pomoc¹ r³õnych metali w warstwach buforowych. Rozdzia³ 3 przedstawia oznaczenia próbek, r³õnicuj¹ce z uwagi na rodzaj: warstwowe na pod³o¿u izoluj¹cym oraz kryszta³ objêtoœciowy i rodzaj osadzonej warstwy metalicznej. W dalszej czêœci rozdzia³u zawarto opis zastosowanej metodyki pomiarowej, z uwzglêdnieniem wykorzystywanych technik i trybów wykorzystywanych w pracy. W Rozdziale 4 szczegó³owo omówiono parametry spektralne widm Ramana dla uk³adów warstwowych $PtSe_2$, osadzonych na pod³o¿u Al_2O_3 , w funkcji iloœci monowarstw materia³u. Uzyskane wyniki porównano z danymi uzyskanymi do kryszta³u $PtSe_2$, który poddano eksfoliacji mechanicznej. Rozdzia³ ten zawiera równie¿ analizê wp³ywu temperatury na parametry spektralne widm Ramana oraz weryfikacjê czystoœci oraz gruboœci warstw w próbkach. Weryfikacja ta by³a istotna z powodu stosowania próbek dostêpnych komercyjnie. Rozdzia³ 5 zawiera szczegó³ow¹ dyskusjê wyników pomiarów uzyskanych dla badanych interfejsów metal / kryszta³ $PtSe_2$. W rozdziale tym szczegó³owo omówiono wyniki XPS oraz krzywych dyfuzji, z uwzglêdnieniem wysokorozdzielczej charakteryzacji stanów atomowych w obszarze interfejsu. Wyniki te zestawiono z pomiarami morfologii powierzchni, wykorzystuj¹c techniki SEM i AFM. Dodatkowo w rozdziale omówiono wp³yw obróbki termicznej na stabilnoœć uk³adów, z uwzglêdnieniem dyfuzji atomowej, powstawania dodatkowych wi¹zañ chemicznych i zmian

stechiometrii w funkcji głębokości względnej od powierzchni. W rozdziale 6 przedstawiono zmodyfikowaną procedurę wytwarzania urządzeń o architekturze planarnej, którą wcześniej wykorzystywano do wykonywania struktur opartych na warstwach grafenu w Zakładzie Fizyki Powierzchni i Nanotechnologii (ZFPiN), należącym do Instytutu Fizyki Politechniki Poznańskiej. Modyfikacja polegała na zastosowaniu trawienia plazmą, zamiast działła jonowego Ar^+ pracującego w warunkach UHV. Przedstawiono także efekt zastosowania tej procedury do próbki 3ML $PtSe_2$ / Al_2O_3 , w celu wytworzenia struktury TLM wraz z uzyskanymi parametrami tej struktury. W rozdziale tym omówiono także szczegółowo proponowaną metodą kontroli procesu trawienia warstw ciągłych materiałów 2D techniką spektroskopii Ramana. Rozdział 7 stanowi podsumowanie najważniejszych wyników oraz wniosków rozprawy doktorskiej. W pracy zawarto także dodatki, w których znajdują się: mapy RS dla układów metal / $PtSe_2$ oraz wartości liczbowe wyniki dopasowania wszystkich analizowanych widm XPS.

Rozdział 2

Materiały warstwowe

Grafe, którego istnienie przewidywano już w latach 50-tych XX wieku [1], a który po raz pierwszy został otrzymany przez Novoselowa w 2004 roku rozpoczął erę zainteresowania materiałami dwuwymiarowymi (2D) [2–6]. Materiał ten, otrzymany z grafitu, składa się z monowarstwy atomów C o strukturze heksagonalnej. Zgodnie z tymi przewidywaniami grafen powinien charakteryzować się niezwykle wysoką ruchliwością nośników ładunku elektrycznego, wynoszącą $\mu = 100000 \text{ [cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$ [3]. Wartość ta znajduje się jednak poza zasięgiem możliwości współczesnej technologii, głównie z uwagi na wysoką niestabilność chemiczną powierzchni, a osiągnąć realne wartości μ zawierają się w zakresie do $1000\text{--}10\,000 \text{ [cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$, co zależne jest od podłoża i temperatury pomiaru. [3, 7–10]. Dodatkowo w celu modyfikacji przerwy energetycznej konieczne jest jego domieszkowanie lub inna silna ingerencja w strukturę krystaliczną grafenu [11–14]. W związku z tym poszukiwano materiałów wykazujących podobne właściwości fizykochemiczne oraz elektronowe do grafenu. W ogólności materiał taki powinien cechować się łatwiejszą możliwością inżynierii przerwy energetycznej oraz wyższą stabilnością chemiczną, wynikającą z obecności silnych wiązań chemicznych w obrębie warstwy [15–18]. Dlatego też w ostatnich kilkunastu latach grupa badanych materiałów warstwowych powiększyła się o: grupę Izolatorów Topologicznych (TI), heksagonalny azotek boru (HBN), czarny fosfor oraz związki z grupy dichalkogenków metali przejściowych (z ang. Transition Metal Dichalcogenide - TMD), pozwalając na pokrycie całego spektrum wartości przerwy energetycznej, od perfekcyjnych izolatorów aż po doskonałe przewodniki. Wszystkie powyższe materiały oraz ich grupy wykazują wspomnianą wcześniej możliwość uzyskania pojedynczych monowarstw atomowych oraz unikalne właściwości fizykochemiczne skalowalne wraz z ilością warstw atomowych [4–6].

Materiały te pozwalają na wytwarzanie układów z ograniczeniem rozmiarowym poniżej 1 [nm] oraz kontrolowaną modyfikacją szeregu parametrów fizykochemicznych w funkcji ilości monomolekularnych warstw. Do

właściwości takich należy m.in. szerokość przerwy energetycznej [15, 19–23], reaktywność chemiczna [15], właściwości optyczne [22] oraz właściwości magnetyczne materiału [22, 24]. Interesująca jest możliwość inżynierii przerwy energetycznej dla układów zawierających monowarstwy materiałów 2D, w szczególności grupy TMD, dla których wykazano zmianę charakteru przewodnictwa z metalicznego na półprzewodnikowe (lub półprzewodnikowego na metaliczne) przy zmniejszaniu ilości monomolekularnych warstw w układzie pomiarowym [15, 19–23]. Pozwala to na tworzenie elementów o złożonej charakterystyce, wykorzystujących jeden materiał wraz z jego integracją z istniejącą technologią CMOS. Dodatkowo zmianę szerokości przerwy energetycznej można indukować poprzez m.in. wytwarzanie wakansów atomowych, generowanie naprężeń w układzie, domieszkowanie innymi atomami / związkami, czy też obróbkę termiczną [19, 20, 25, 26]. Niestety warstwy materiałów 2D mogą wykazywać większą reaktywność niż kryształy objętościowe tego samego związku [15]. Wzrost reaktywności powierzchniowej dla układów cienkowarstwowych powoduje, że problem stabilności długoczasowej układów stanowi jedno z głównych wyzwań technologicznych, rozwiązywane m.in. poprzez enkapsulację powierzchni niereaktywną warstwą ochronną (np. Al_2O_3) [27–30].

Obecnie najprostszą wykorzystywaną metodą otrzymywania układów materiałów 2D jest eksfoliacja mechaniczna z kryształów. Metoda ta jednak cechuje się wysokim stopniem zdefektowania oraz niską kontrolą położenia i wymiarów poprzecznych warstw 2D. Alternatywnie w celu otrzymania jednorodnych warstw ciągłych, stosuje się osadzanie z par związków chemicznych (CVD) lub fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD). Również wykorzystywana jest metoda selenizacji (lub sulfuryzacji, teluryzacji) warstw metalicznych o określonej grubości. Wszystkie te metody pozwalają na kontrolowany wzrost materiałów 2D, o określonej grubości oraz składzie chemicznym, na podłożu izolującym.

W przypadku urządzeń czujnikowych w skali laboratoryjnej, główną metodą otrzymywania cienkowarstwowych materiałów 2D jest oryginalna procedura zaproponowana przez Novoselowa, w postaci eksfoliacji mechanicznej [2]. Pierwotnie metoda ta wykorzystywała taśmę scotch do uzyskiwania monomolekularnych warstw, które następnie były transferowane na podłoże. Z biegiem lat została jednak zmodyfikowana i obecnie stanowi całą rodzinę pokrewnych metod wykorzystujących różne media transferowe. Jednymi z przykładowych metod są np. transfer z wykorzystaniem polimerów, transfer z wykorzystaniem warstwy metalicznej, czy też eksfoliacja z wykorzystaniem sonifikacji ultradźwiękowej oraz związków chemicznych (np. 1D-Propanol) [31–35]. Bazując na wymienionych powyżej metodach, możliwy jest podział na eksfoliację suchą oraz moką (z ang. dry i wet). Proces eksfoliacji suchej opiera się na wykorzystaniu medium transferowego w postaci polimeru lub warstwy metalicznej (np. taśma scotch, rezyst etc.), natomiast eksfoliacja mokra zakłada obecność dodatkowych cieczy chemicznych, stanowiących otoczenie procesu transferu. Obecność takich związków (np. substancji trawiącej tlenki Si_xO_y) pozwala uzyskać znacząco mniejsze

zdefektowanie warstwy oraz ciągle krawędzie, w porównaniu do eksfoliacji suchej, jak wykazano dla WS_2 [36]. Wszystkie te metody dzielą wspólną wadę w postaci wykluczenia możliwości aplikacji w skali przemysłowej. Proces eksfoliacji wykorzystywany jest głównie w badaniach laboratoryjnych, do transferu mikrometrycznych płatków materiałów 2D na podłoża. Wynika to z faktu, iż metoda ta sprzyja powstawaniu defektów sieci krystalicznej oraz nieciągłości warstwy 2D, przy jednoczesnym zapewnieniu niezwykle małej kontroli nad lokalizacją transferowanej warstwy na podłożu oraz jej wymiarami (grubością oraz rozmiarami powierzchni) [31–35].

Proces wzrostu materiałów 2D, z wykorzystaniem metody CVD, polega na rozpadzie związków chemicznych na skutek odpowiedniej optymalizacji warunków środowiska wzrostu. Do układu wykorzystującego np. piec dwustrefowy wprowadzane są gazy zawierające atomy, które wchodzą w skład syntetyzowanego związku chemicznego [37–40]. Następnie regulując zarówno przepływ gazu, który odpowiada za stechiometrię układu oraz temperaturę pieca, doprowadza się do rozpadu związków chemicznych będących prekursorami wzrostu i dąży do depozycji warstw monomolekularnych na wybranym podłożu. Prekursory gazowe są dobierane w taki sposób, by między pierwiastkami składowymi każdego związku występowała optymalna różnica prężności par [37–40]. Zastosowanie pieca dwustrefowego pozwala na prowadzenie bardziej złożonych procesów, a w konsekwencji wymusza wykorzystanie atmosfery ochronnej (np. gazowy Ar), redukującej powstawanie wytrąceń (np. tlenkowych) na powierzchni układu. Obecnie metoda ta jest wykorzystywana na skalę przemysłową, zarówno do wzrostu układów cienkowarstwowych na podłożu krystalicznym (np. Al_2O_3 , Si_xO_y), jak i kryształów objętościowych wykorzystywanych np. w procesie eksfoliacji mechanicznej oraz depozycji PVD [37–40].

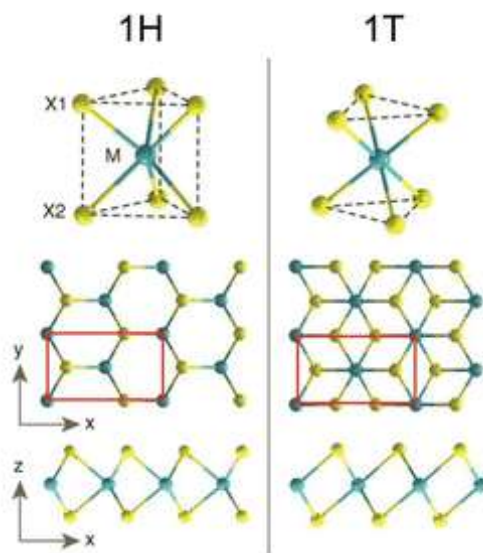
W pokrewnej metodzie PVD do depozycji cienkowarstwowych układów wykorzystuje się np. wzrost z wykorzystaniem metody epitaksji z wiązki molekularnej (z ang. Molecular Beam Epitaxy MBE). W przeciwieństwie do metody CVD, proces naparowywania bazuje na substancjach monoatomowych, w postaci proszków lub granulatów o wysokim stopniu czystości (99,9 %), z komórek Knudsen. Depozycja materiału odbywa się w układzie wykorzystującym środowisko ultra wysokiej próżni (UHV), w celu ograniczenia defektów oraz wtrąceń innych atomów w strukturę krystaliczną zdeponowanej warstwy [37–44].

Ostatnia z metod polega na selenizacji (alternatywnie sulfuryzacji lub teluryzacji) warstw metalicznych. W tym wypadku wstępnym etapem jest osadzanie warstwy metalicznej o zdefiniowanej grubości (np. poprzez rozpylanie magnetronowe) na wybrane podłożu izolujące, które następnie umieszczone zostaje w piecu dwustrefowym [45–52]. W pierwszym obszarze pieca umieszczony zostaje granulata (odpowiednio Se lub S), a temperatura dostosowywana jest do wybranego materiału, tak by wytworzyć lotne pary atomowe (Se, S lub Te). Następnie do układu doprowadzony zostaje gaz transportowy (np. Ar), nieoddziałujący chemicznie z atomami występującymi w układzie [45–52]. Przepływ tego gazu wymusza transport par ato-

mowych do obszaru drugiego, w którym znajdują się umieszczone podłoża z warstwą metaliczną. Obszar ten ma temperaturę dostosowaną do warunków powstawania danego związku (np. 473 [K] dla selenizacji warstwy Pt, w celu wytworzenia $PtSe_2$ [45, 53]). Procedura wzrostu weryfikowana jest z wykorzystaniem dodatkowych metod pomiarowych, jak np. spektroskopii XPS, czy metod dyfrakcji LEED, po zakończeniu procesu wzrostu materiału TMD. Niebywałą zaletą wzrostu TMD jest relatywna łatwość procesu oraz możliwość wykonywania wielu próbek jednocześnie, nawet o różnej ilości monomolekularnych warstw TMD w trakcie jednego procesu [45–52].

2.1 Diselenek Platyny ($PtSe_2$)

Jednym z intensywnie badanych materiałów z grupy TMD jest Diselenek Platyny ($PtSe_2$). W niniejszym podrozdziale dokonany zostanie przegląd literaturowy obecnej wiedzy na temat tego związku oraz wybranych urządzeń pomiarowych wraz z ich zastosowaniami aplikacyjnymi.



Rysunek 2.1: Struktura krystaliczna $PtSe_2$ dla faz 1H oraz 1T [54]

Monomolekularna warstwa $PtSe_2$ składa się z atomów Se-Pt-Se, połączonych wiązaniami kowalencyjnymi, o strukturze krystalicznej należącej do grupy krystalograficznej $D_{3d}^3 (P\bar{3}m1)$. W zależności od wzajemnej pozycji atomów Pt oraz Se, możliwe jest występowanie jednej z dwóch faz, odpowiednio trójkątno-pryzmatycznej (1H) oraz oktaedrycznej (1T) (Rys. 2.1) [54, 55]. Według danych literaturowych, dla układów w temperaturze pokojowej (RT), większe prawdopodobieństwo występowania posiada faza 1T- $PtSe_2$ jako korzystniejsza energetycznie [56]. Powyżej temperatury 763 [K] następuje przejście do fazy 1H- $PtSe_2$ [56]. Dla obu faz 1T i 1H- $PtSe_2$, niezwiązany

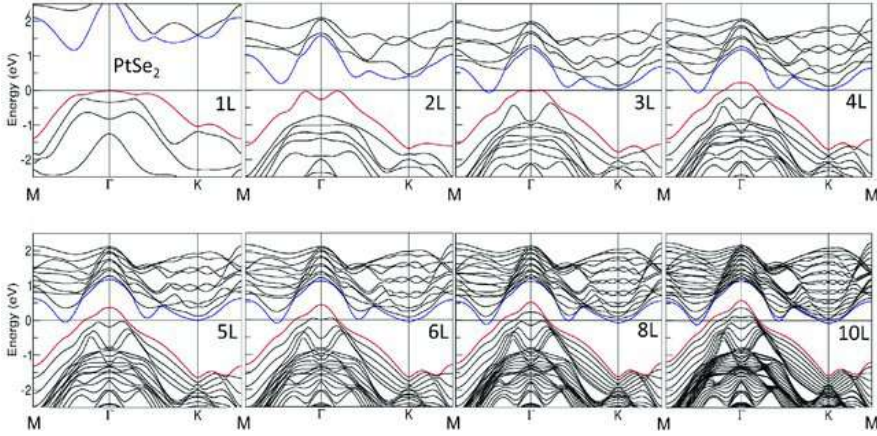
chemicznie orbital d zlokalizowany jest pomiędzy wiążącymi i antywiązącymi orbitalami wiązania Pt-Se. Dla fazy 1T- $PtSe_2$, rozszczepia się na dwa stany zdegenerowane $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , o wyższej energii [55]. Natomiast w fazie 1H- $PtSe_2$ orbital d rozczepia się na niższe energetycznie orbitale d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} [55]. Wszystkie wymienione aspekty struktury krystalicznej $PtSe_2$ (koordynacja atomów Pt i Se oraz rodzaj orbitalu d) wpływają na właściwości elektronowe oraz stabilność chemiczną $PtSe_2$ [55]. W Tab. 2.1 przedstawiono dane teoretyczne i eksperymentalne stałej sieci krystalicznej dla fazy 1T- $PtSe_2$.

Tabela 2.1: Zestawienie stałej sieci krystalicznej (a) oraz długości wiązań w $PtSe_2$

	Długość wiązania				
	a[Å]	b_{Pt-Se} [Å]	b_{Se-Se} [Å]	$\theta_{Se-Pt-Se}$ [°]	Ref.
Teor.	3,75	2,53	3,40	95,67	[57]
Teor.	3,52	2,53	3,54		[58]
Eks.	3,7				[59]

W przypadku materiałów warstwowych, struktura przewodnictwa powiązana jest z ilością monowarstw molekularnych. W przypadku monowarstwowej fazy 1T- $PtSe_2$, obserwowany jest charakter półprzewodnikowy o przerwie energetycznej wynoszącej 1,39 [eV] [55, 60]. Przy zwiększaniu ilości monomolekularnych warstw $PtSe_2$, obserwuje się zmianę charakteru przewodnictwa w kierunku właściwości metalicznych. Odpowiednio dla 2ML $PtSe_2$ przerwa energetyczna maleje do wartości 0,19 [eV], a powyżej 3ML obserwowany jest charakter metaliczny warstwy ze skośną przerwą energetyczną (Rys. 2.2) [55, 60]. Wykresy struktury pasmowej w funkcji grubości przedstawiono na Rys. 2.2 [60]. Właściwości elektronowe $PtSe_2$ dla fazy 1T wynikają zarówno z obecności orbitali p elektronów Se, jak i elektronów d pochodzących od atomów Pt. Ta współzależność powoduje podatność parametrów elektronowych na obecność defektów struktury krystalicznej (wakansy Se i/lub Pt). Szczególnie widoczne jest to na skutek powstawania na wakansach atomowych spolaryzowanego spinu elektronowego, prowadzącego do indukcji lokalnych domen magnetycznych [61]. Równocześnie obecność defektów atomowych powoduje zmniejszenie szerokości przerwy energetycznej [55, 58]. Podobny wpływ na materiały TMD wywierają indukowane naprężenia ściskające lub rozciągające, powodując zmniejszenie przerwy energetycznej $PtSe_2$ do wartości 0,52 [eV] dla $\epsilon=-8$ % [55, 58]. W przypadku struktury pasmowej monomolekularnej warstwy w fazie 1H- $PtSe_2$, następuje zanik przerwy energetycznej oraz zmiana właściwości na metaliczne [55].

Teoretyczna wartość ruchliwości nośników ładunku elektrycznego dla $PtSe_2$ wynosi $\mu=7568$ [$cm^2V^{-1}s^{-1}$] (w RT) oraz przyjmuje charakter przewodnictwa typu p [62]. Jednakże najwyższe uzyskane wartości w pracach eksperymentalnych wynoszą ~ 200 [$cm^2V^{-1}s^{-1}$] [63]. Koncentracja nośników ładunku elektrycznego w monomolekularnej warstwie 1T- $PtSe_2$ wy-



Rysunek 2.2: Struktura pasmowa w funkcji ilości monomolekularnych warstw $PtSe_2$ [60]

nosi $n = 1,1884 \times 10^{14} [cm^{-2}]$ [64]. Prędkość rozchodzenia się dźwięku w strukturze krystalicznej $PtSe_2$ wynosi $V_s=4,73 [km/h]$, z potencjałem deformacji akustycznych wynoszącym $D_{ac}=2,86 [eV]$ [62]. Potencjał deformacji optycznych sieci krystalicznej monomolekularnej warstwy $PtSe_2$ wynosi $D_{op}=0,84 [10^8 eV/cm]$ [62]. Temperatura Debaya dla monomolekularnej warstwy 1T- $PtSe_2$ wynosi 371,4 [K]. Przewodnictwo cieplne w płaszczyźnie warstwy wynosi $\sim 28,3 [Wm^{-1}K]$, natomiast współczynnik Seebecka wynosi $\sim 65,1 [\mu VK^{-1}]$ w temperaturze 300 [K] [65].

Na przestrzeni ostatnich lat raportowano o wykorzystaniu $PtSe_2$ w licznych urządzeniach pomiarowych. Biorąc pod uwagę wysoką koncentrację atomów z orbitalem elektronowym d, możliwe jest wykorzystanie $PtSe_2$ w procesach katalizy, z możliwością aktywacji procesu katalizy poprzez redukcję i utlenianie [66]. $PtSe_2$ posiada również potencjał do zastosowania w fotodetektorach, przez wzgląd na szeroki zakres pasma od ultrafioletu (UV) do środkowej części podczerwieni (Mid IR), zależny od ilości warstw $PtSe_2$ [67]. Tak szeroki zakres odpowiedzi jest powiązany z możliwością modulacji struktury elektronowej poprzez zmianę ilości monowarstw molekularnych $PtSe_2$. Urządzenia zawierające kanał $PtSe_2$ wykorzystywane są również jako fotodetektory o różnych przeznaczeniach. Jedną z możliwości jest wykorzystanie zjawiska absorpcji dwufononowej, znajdującej potencjalne zastosowanie od przełączników optycznych, poprzez pamięć logiczną, aż do wykorzystania w litografii druku 3D [67]. Kolejnymi z obserwowanych zjawisk są: renormalizacja struktury pasmowej oraz możliwość zastosowania jako nasycalnego absorbera promieniowania światła [67]. $PtSe_2$, z racji na możliwość wykorzystania zmiany przerwy energetycznej poprzez domieszkowanie, znajduje również potencjalne zastosowanie jako czujnik gazów np. amoniaku [67]. Inna z grup badawczych raportuje o wykorzystaniu urządzenia o architekturze planarnej, zawierającego $PtSe_2$, w roli tranzystora polowego FET o ruchliwości $0,6 [cm^2V^{-1}s^{-1}]$ [68]. Wszystkie wymienione

2.1. Diselenek Platyny ($PtSe_2$)

powyżej zastosowania wskazują na szeroki zakres aplikacyjny $PtSe_2$ jako kanału aktywnego urządzeń pomiarowych oraz konieczność szerszej analizy jego właściwości fizycznych.

W Tab. 2.2 zestawiono parametry elektronowe wybranych układów zawierających $PtSe_2$. Standardowo wykorzystywane układy zawierają elektrody wykonane z Ti, Ni oraz Pd jako metalu buforowego [69–72]. Istnieją także rozwiązania w których wykorzystano właściwości metaliczne wielowarstwy $PtSe_2$, jako efektywnego kontaktu elektrycznego do półprzewodnikowej warstwy tego materiału [73, 74]. Zakres grubości warstwy metalicznej zawiera się od 5 - 290 [nm] i zależy przede wszystkim od metody otrzymywania kanału aktywnego [14, 69–75]. Równocześnie uzyskany opór kontaktu (R_k) metal / $PtSe_2$ przyjmuje wartości rzędu $k\Omega\mu m$, z ruchliwością nośników ładunku wynoszącą $\mu < 250 [cm^2V^{-1}s^{-1}]$. Uzyskana wartość ruchliwości nośników ładunku stanowi $< 3 \%$ zakładanej teoretycznej ruchliwości nośników ładunku.

Tabela 2.2: Zestawienie wybranych układów elektronowych z kanałem aktywnym $PtSe_2$

Elektroda	Grubość [nm]	$\mu [cm^2V^{-1}s^{-1}]$	$R_k k\Omega\mu m$	Ref.
Pd	60	3	-	[69]
Au	40	6-12	200	[14]
Ti/Au	10/60	210	-	[63]
Ni/Au	20/200	10	1650	[70]
Ni/Au	20/80	3,5	184	[71]
Ti/Pt	5/50	0,7	-	[72]
Al	290	3	3	[75]
$PtSe_2$	11	150	0,3	[74]
$PtSe_2$	52	7,5	93	[73]
Ni/Au	40/60	-	1710 (250)	[76]

Rozdział 3

Metodologia badań

3.1 Oznaczenia badanych układów

Ilość układów badanych w niniejszej pracy wymusiła konieczność usystematyzowania oznaczeń, w sposób pozwalający na jednoznaczne odnoszenie się do nich w tekście. W Tab. 3.1 przedstawiono zapis stosowany do oznaczeń próbek warstwowych $PtSe_2$ / Al_2O_3 badanych w **Rozdz. 4 i 6**. Próbki te zawierają Al_2O_3 o orientacji sieci krystalicznej (0001), jednostronnie polerowane, jako podłoże na którym osadzono różne ilości monomolekularnych warstw $PtSe_2$. Wszystkie układy tego typu zostały dostarczone przez firmę Shenzhen Sixcarbon Technology i są one dostępne komercyjnie. W pomiarach właściwości fizycznych układów metal / $PtSe_2$ oraz jako punkt referencyjny dla układów warstwowych wykorzystano kryształ $PtSe_2$ dostępny komercyjnie w firmie HQ Graphene. Wymiary poprzeczne kryształów według danych producenta wynosiły 2–3 [mm].

Tabela 3.1: Oznaczenia próbek warstwowych i kryształu objętościowego $PtSe_2$

Ilość warstw $PtSe_2$	Ilość warstw $PtSe_2$	Oznaczenie
Kryształ Objętościowy	-	K.O.
1ML	1	1ML $PtSe_2$ / Al_2O_3
2ML	2	2ML $PtSe_2$ / Al_2O_3
3ML	3	3ML $PtSe_2$ / Al_2O_3
5ML	5	5ML $PtSe_2$ / Al_2O_3
10ML	10	10ML $PtSe_2$ / Al_2O_3

W **Rozdz. 5** przedstawiono wyniki pomiarowe dla układów o zdefiniowanych grubościach warstw metalicznych, o grubościach 10 [nm] oraz 15 [nm], osadzonych na oczyszczonej metodą eksfoliacji mechanicznej po-

wierzchni kryształu $PtSe_2$. Próbkki te różnią rodzajem metalu warstwy (Tytan (**Ti**), Chrom (**Cr**), Nikiel (**Ni**), Pallad (**Pd**), Platyna (**Pt**)). Stosowane oznaczenia poszczególnych próbek metal / $PtSe_2$ przedstawiono w Tab. 3.2. Oznaczenie (H) zastosowano w przypadku opisów donoszących się zarówno do układów po depozycji metalu oraz poddanych procesowi wygrzewania, o parametrach procesowych zdefiniowanych w dalszej części rozdziału.

Tabela 3.2: Oznaczenia badanych układów metal / $PtSe_2$

Warstwa metaliczna	Grubość [nm]	RT	Wygrzana
Ti	10	Ti10 / $PtSe_2$	Ti10 / $PtSe_2$ H
	15	Ti15 / $PtSe_2$	Ti15 / $PtSe_2$ H
Cr	10	Cr10 / $PtSe_2$	Cr10 / $PtSe_2$ H
	15	Cr15 / $PtSe_2$	Cr15 / $PtSe_2$ H
Ni	10	Ni10 / $PtSe_2$	Ni10 / $PtSe_2$ H
	15	Ni15 / $PtSe_2$	Ni15 / $PtSe_2$ H
Pd	10	Pd10 / $PtSe_2$	Pd10 / $PtSe_2$ H
	15	Pd15 / $PtSe_2$	Pd15 / $PtSe_2$ H
Pt	10	Pt10 / $PtSe_2$	Pt10 / $PtSe_2$ H
	15	Pt15 / $PtSe_2$	Pt15 / $PtSe_2$ H

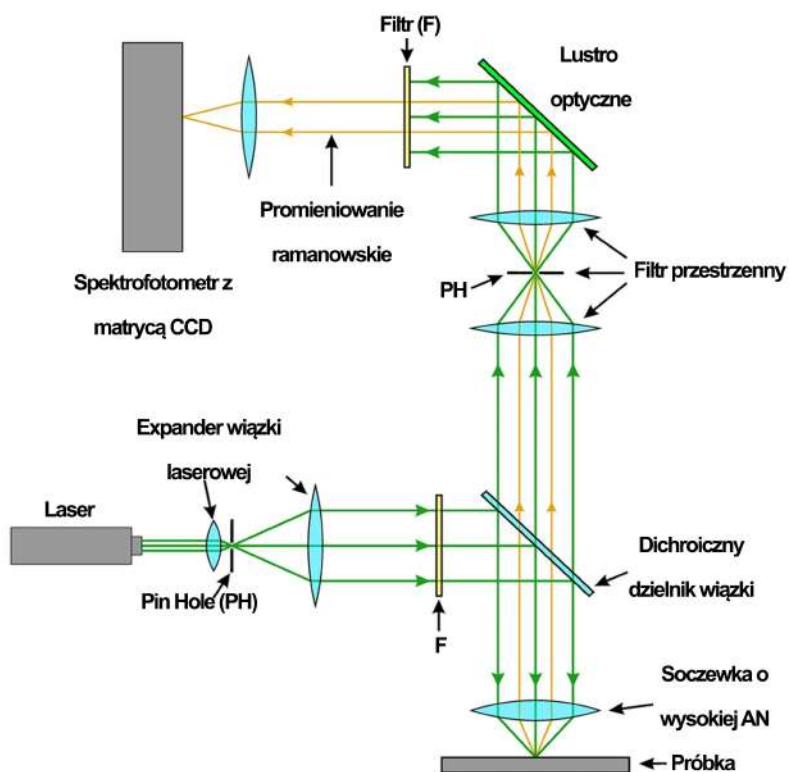
3.2 Metody spektroskopowe

W pracy scharakteryzowano właściwości fizykochemiczne układów zawierających warstwy $PtSe_2$ z wykorzystaniem technik: spektroskopii Ramana (RS) oraz spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS). Obie te techniki pozwalają na identyfikację wiązań chemicznych występujących w badanych układach. Ponadto XPS umożliwia także analizę składu chemicznego powierzchni badanych układów oraz wyznaczenie koncentracji atomowych w funkcji głębokości, wykorzystując technikę trawienia strumieniem jonowym Ar^+ [77, 78]. W niniejszym podrozdziale omówiono podstawowe właściwości technik oraz typowe układy pomiarowe.

3.2.1 Spektroskopia Ramana (RS)

Spektroskopia Ramana wykorzystuje efekt nieelastycznego rozpraszania światła opisany przez indyjskiego fizyka C.V.Ramana, za odkrycie którego został uhonorowany nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki w roku 1930 [79]. Technika ta opiera się na wyznaczaniu zmiany długości fali w wyniku oddziaływania promieniowania w zakresie widzialnym z fononami materii. W wyniku tej interakcji następuje charakterystyczne przesunięcie długości fali promieniowania rozproszonego, które wynika z wymuszonych drgań

oscylacyjnych atomów w badanej strukturze krystalicznej, o charakterystycznych energiach dla danego związku (wiązania) chemicznego [79]. Zjawisko to pozwala precyzyjnie określić materiał wraz z jego parametrami fizykochemicznymi, jak np. fazę chemiczną oraz oddziaływania pomiędzy atomami składowymi w układzie [80]. Analiza wzajemnych stosunków intensywności modów Ramana pozwala wnioskować o stabilności i jednorodności chemicznej. Obecne układy pomiarowe do spektroskopii ramanowskiej są bardziej skomplikowane niż stosowany przez Ramana [79]. Wykorzystują one monochromatyczną wiązkę światła laserowego do wzbudzenia drgań. Na Rys. 3.1 przedstawiono poglądowy schemat takiego układu wraz z drogą optyczną promieniowania laserowego oraz światła rozproszonego. Jako detektor najczęściej wykorzystywana jest matryca CCD wraz ze spektrofotometrem, które konwertują sygnał optyczny w funkcji długości fali na sygnał napięciowy.



Rysunek 3.1: Schematyczny układ do spektroskopii ramanowskiej [80]

W ramach pracy wykorzystano dwa układy pomiarowe RS, z których jeden znajduje się w Instytucie Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej Politechniki Poznańskiej, drugi natomiast w Materials Research Department

IHP - Leibniz Institute for High Performance Microelectronics w Frankfurt nad Odrą (Niemcy). W obu tych układach (Renishaw inVia) wykorzystano do pomiarów laser o długości fali 532 [nm] jako światło wzbudzające. Układy te wykorzystywały w trakcie pomiarów komórkę termiczną Thms600 z kontrolowaną regulacją i stabilizacją temperatury. Układy pomiarowe nie wykorzystywały atmosfery ochronnej (np. w postaci argonu w formie gazowej) w trakcie pomiarów.

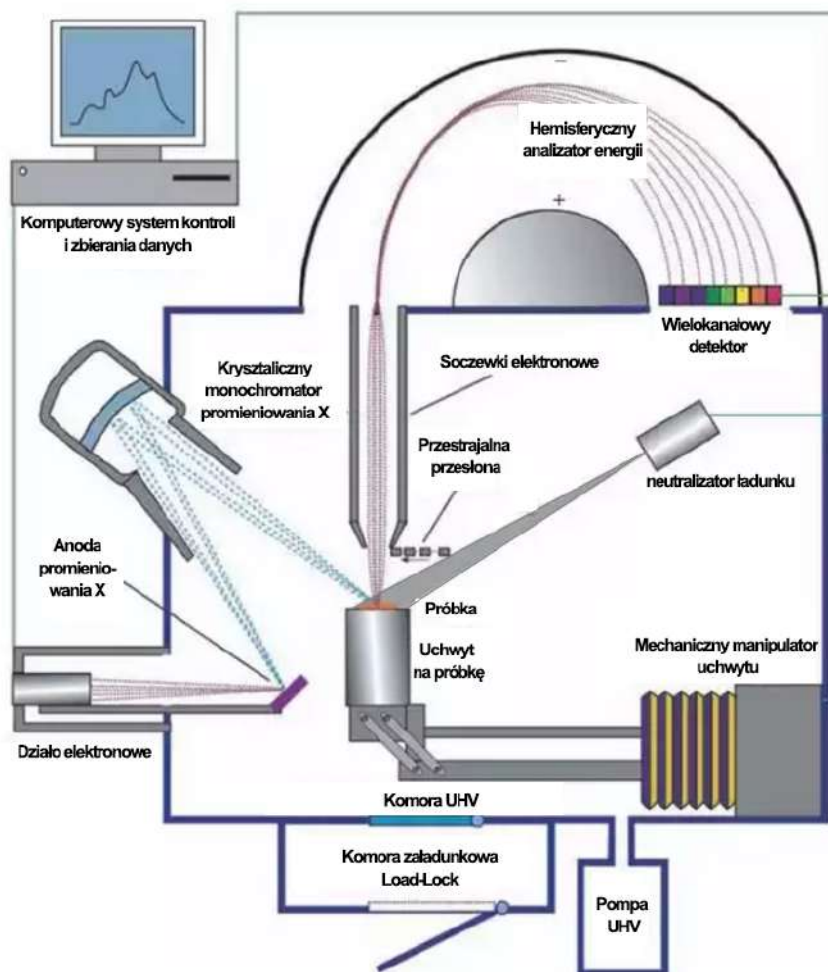
Pomiary temperaturowe na układach $PtSe_2$ / Al_2O_3 wykonywano z krokiem 10 [K] w zakresie: od $\sim$ RT (283 [K]) do 523 [K] za pomocą grzałki wbudowanej w komórkę termiczną. Następnie układ poddawano chłodzeniu z takim samym krokiem temperaturowym. Przed pomiarami próbki warstwowe oczyszczono z wykorzystaniem kąpeli w izopropanolu oraz acetonie, w celu pozbycia się ewentualnych zanieczyszczeń organicznych. W przypadku wykorzystywania powierzchni kryształu, jego powierzchnię oczyszczono eksfoliacją mechaniczną w celu odsłonięcia niezaburzonej warstwy i zamocowano przy pomocy taśmy węglowej do podłoża izolującego Si_xO_y . Na tak przygotowaną próbkę osadzano warstwy metaliczne o określonej grubości. Komórka temperaturowa wykorzystana w pomiarach temperaturowych układów metal / $PtSe_2$ pozwoliła na wykonanie pomiarów do temperatury 473 [K]. Krok temperaturowy podczas wygrzewania układów odpowiadał pomiarom układów warstwowych.

3.2.2 Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS)

Pomiary z wykorzystaniem spektroskopii XPS pozwalają na uzyskanie kompleksowych informacji o składzie atomowym badanych układów oraz występujących w strukturze wiązań chemicznych. Pomiar z wykorzystaniem profilowania działem jonowym pozwala równocześnie na wyznaczenie rozkładu koncentracji atomowych (krzywych dyfuzji) oraz oddziaływań pomiędzy poszczególnymi stanami atomowymi w funkcji głębokości. Możliwe jest to dzięki analizie wartości przesunięć chemicznych stanów atomowych oraz obecności stanów odpowiadającym kolejnym stopniom utlenienia (wyznaczonych w procesie dekonwolucji pików poszczególnych stanów atomowych na mody składowe) [81, 82]. Pomiary XPS wymagają stosowania środowiska wysokiej próżni (HV) rzędu 10^{-6} [mbar]. Głębokość wnikania promieniowania X, która wynosi ok. 5 [nm], ogranicza zakres pomiarowy do warstw powierzchniowych. Powoduje to konieczność stosowania działu jonowego Ar^+ do trawienia warstw zewnętrznych, aby umożliwić charakteryzację w objętości układu [83].

Na Rys. 3.2 przedstawiono schemat aparatury wykorzystywanej do pomiarów XPS. W skład układu wchodzi zestaw pomp próżniowych (wstępnej oraz turbomolekularnej) służący do wytworzenia próżni bazowej w komorze pomiarowej. We wnętrzu komory pomiarowej znajduje się źródło promieniowania rentgenowskiego oraz hemisferyczny analizator energii elektronów. W celu możliwości wymiany próbek pomiarowych oraz skrócenia czasu

potrzebnego na uzyskanie próżni, układ wyposażono w komorę załadunkową (z ang. load-lock).



Rysunek 3.2: Schemat układu do spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego XPS [84]

W pracy wykorzystano układ XPS PHI VersaProbe II znajdujący się w IHP. Jako źródło promieniowania rentgenowskiego, układ pomiarowy wykorzystuje monochromatyczne źródło Al k_{α} . Przed pomiarami wykonano kalibrację układu dla stanów atomowych Au4f oraz Cu2p. Rozdzielczość energetyczna zależna jest od energii wiązki promieniowania X i wyznaczona niepewność systematyczna układu wynosi ± 1 [eV].

W trakcie pomiarów przeprowadzono trzy rodzaje pomiarów spektro-

skopii XPS. Pierwszy rodzaj pomiarów, analiza typu "Survey", dostarcza informacji na temat właściwości fizycznych powierzchni układu metal / $PtSe_2$. Pomiar ten pozwala na zarejestrowanie stanów atomowych pochodzących od pierwiastków składowych układu oraz ewentualnych zanieczyszczeń (organicznych oraz procesowych wprowadzanych do układu np. tlenków) [85]. Drugi rodzaj pomiarów to krzywe dyfuzji, które dostarczają informacji o rozkładzie koncentracji atomowych pierwiastków w funkcji głębokości. W celu analizy głębszych warstw układu, wykorzystano trawienie przez rozpylanie jonów Ar^+ (z ang. "sputter"). Obszar próbki poddawany rozpylaniu jonowemu wynosił 3×3 [mm²], a energia jonów Ar^+ generowanych z działa wynosiła 0,5 [keV].

Ostatni rodzaj pomiarów to spektrometria XPS o wysokiej rozdzielczości energetycznej w obszarach energii wiązania odpowiadających badanym stanom atomowym (HR XPS). Ten rodzaj pomiarów dostarcza informacji o wartościach przesunięć chemicznych (ΔE_w) stanów atomowych względem czystego kryształu objętościowego $PtSe_2$. Umożliwia także wyznaczenie separacji spinowo-orbitalnej (S_{S-O}) badanych stanów atomowych i porównania z wartościami literaturowymi. Ostatnim rodzajem uzyskiwanych informacji pomiarowych jest analiza wiązań chemicznych atomów występujących w układzie oraz ich populacji. Podczas wyznaczania krzywych dyfuzji dokonywano pomiarów stanów pochodzących od osadzonego metalu, atomów Pt i Se oraz O. W pomiarach HR XPS przeanalizowano wyniki uzyskane w odstępach czasu trawienia wynoszących 50 [min.] czasu rozpylania. Pozwoliło to na wyznaczenie widm stanów atomowych w funkcji głębokości układu.

W celu określenia stabilności termicznej oraz wpływu procesu wygrzewania układów metal / $PtSe_2$ na energię wiązania, porównano układy bezpośrednio po osadzeniu metalu z układami poddanymi wygrzewaniu w temperaturze 673 [K].

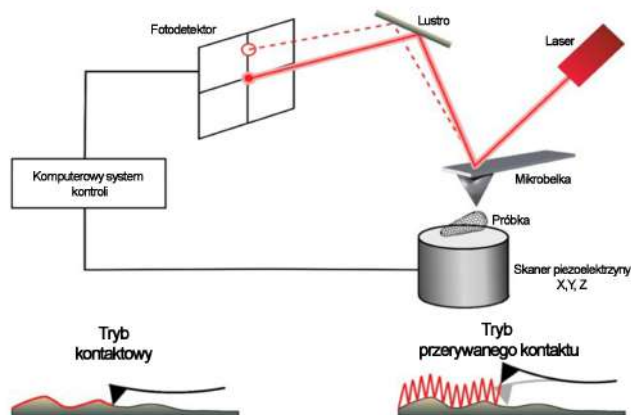
3.3 Badania mikroskopowe

Jednym z kluczowych aspektów charakteryzacji badanych układów była analiza morfologii powierzchni badanych układów zawierających $PtSe_2$, w tym mikrostruktury powierzchniowych. W obrazowaniu badanych układów wykorzystano Mikroskopię Sił Atomowych oraz Skaningową Mikroskopię Elektronową.

3.3.1 Mikroskopia sił atomowych (AFM)

AFM jest jedną z podstawowych metod umożliwiających obrazowanie powierzchni w skali subatomowej. Technika ta pozwala na odwzorowanie powstających mikro i nanostruktur powierzchniowych. W niniejszej pracy mikroskopię AFM wykorzystano do obrazowania powierzchni próbek warstwowych o zdefiniowanej grubości oraz powierzchni warstw metalicznych osadzonych na kryształach $PtSe_2$. Do pomiarów wykorzystano mikroskop Veeco

Multimode AFM pracujący w trybie przerywanego kontaktu. Schemat układu AFM wraz z trybami pracy przedstawiono na Rys. 3.3



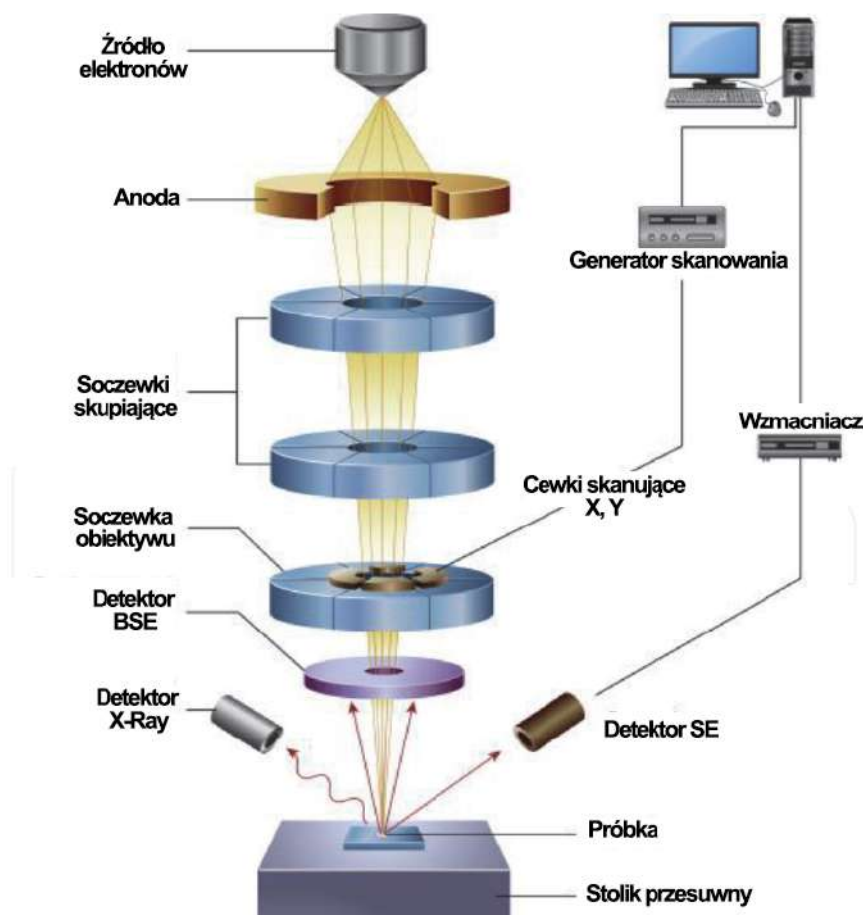
Rysunek 3.3: Schemat budowy mikroskopu AFM oraz podstawowe tryby pracy [86]

Głównym elementem mikroskopu AFM jest piezoskaner, na którym umieszczona jest mikrobalka zakończona ostrzem. Piezoskaner umożliwia przesuwanie mikrobalki nad powierzchnią próbki w osiach X,Y oraz Z z dokładnością nanometryczną, a rejestrowane przy pomocy lasera i fotodiody jej ugięcie odwzorowuje zmiany topografii powierzchni. Tryb przerywanego kontaktu polega na wprowadzeniu mikrobalki w drgania znajdujące się blisko częstotliwości rezonansowej. Mikrobalka pozostaje w trybie oddziaływania sił bliskiego zasięgu z badaną powierzchnią. Tryb ten zmniejsza ryzyko uszkodzenia próbki oraz ogranicza możliwość zafałszowania obrazowania w wyniku działania sił adhezji pomiędzy mikrobalką i obrazowanym układem. Było to szczególnie istotne z uwagi na stosowanie eksfoliacji mechanicznej. Do pomiarów wykorzystywano mikrobalki ALL-in-One-Al 'C' o stałej sprężystości wynoszącej $\sim 7,4$ [N/m] i częstotliwości rezonansowej 150 [kHz]. W przypadku analizy układów $PtSe_2 / Al_2O_3$ badane obszary wynosiły 1×1 [μm^2] oraz 5×5 [μm^2]. Dla obrazowania metal / $PtSe_2$ wykonano serię pomiarów obszarów o rozmiarach wynoszących 20×20 [μm^2], 10×10 [μm^2], 5×5 [μm^2] oraz 1×1 [μm^2]. Obróbka cyfrowa wyników pomiarowych została wykonana za pomocą programu WSxM, w którym wyznaczano także parametr RMS odpowiadający chropowatości powierzchni poszczególnych układów [87].

3.3.2 Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Do badań techniką SEM wykorzystano układ mikroskopu Quanta 250 FEG, wyposażony w detektor promieniowania X pozwalający na badania techniką spektroskopii dyspersji energii (EDS) firmy EDAX, znajdujący się w Cen-

trum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Mikroskopia SEM to pomiary powierzchni próbek powstające w wyniku oddziaływania wiązki elektronów, o energii ≤ 30 [kV], z powierzchnią [88, 89]. Na Rys. 3.4 przedstawiono schemat typowego układu pomiarowego mikroskopu SEM. Jako źródło elektronów wykorzystywane jest źródło polowe wraz z układami soczewek służących do ogniskowania i skanowania powierzchni wiązką elektronów.



Rysunek 3.4: Schemat budowy mikroskopu SEM [89]

Elektrony padające na powierzchnię próbki oddziałują z nią, a efektami tego oddziaływania są: elektrony wtórne (SE), elektrony wstecznie rozprószone (BSE) oraz promieniowanie X [88, 89]. SE powstają na powierzchni próbki w wyniku oddziaływania niesprężystego z wiązką pierwotną, posiadają energię do ok. 100 [eV] i odzwierciedlają topografię powierzchni. Wyznaczone różnice w ilości docierających SE do detektora z powierzchni pozwalają na uzyskanie obrazu morfologii powierzchni. Obrazy topograficzne SEM nie

dostarczą informacji na temat wysokości obserwowanych struktur, a jedynie o rozmiarach poprzecznych. BSE to elektrony wiązki pierwotnej, które uległy rozproszeniu w wyniku oddziaływania sprężystego z jądrami atomów na powierzchni. Mają one energię odpowiadającą wiązce pierwotnej, a ich rozkład przestrzenny odzwierciedla rozkład mas atomowych na powierzchni. Promieniowanie X jest efektem wypromieniowania energii wzbudzenia przez atomy i jest charakterystyczne dla ich rodzaju. Zarejestrowane widmo promieniowania, na podstawie wartości energii pików charakterystycznych przejść między powłokami elektronowymi, umożliwia wyznaczenie przestrzennego rozkładu pierwiastków oraz ich koncentracji atomowej w układzie. Pomiar EDS pozwala na analizę w obszarze głębokości do kilku μm , co zależy od energii wiązki skanującej oraz rodzaju badanego materiału. W trakcie pomiarów układów z tej pracy zastosowano wiązkę elektronową o energii 5 [keV] i wykonano je w środowisku HV dla ciśnienia $<10^{-2}$ [Pa]. Dla mechanicznie eksfoliowanego płata pomiar uzupełniono o wyniki EDS.

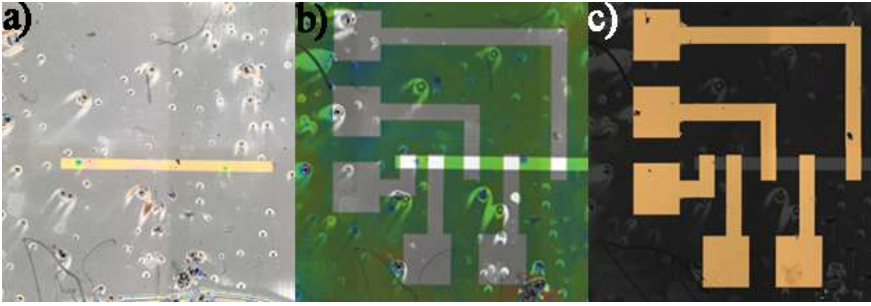
3.4 Preparatyka próbek

Z punktu widzenia prac związanych z wykonaniem powierzchniowych struktur planarnych wykorzystujących warstwy PtSe_2 , konieczne było wykorzystanie technik umożliwiających strukturyzację powierzchni. W celu przygotowania takich układów zastosowano bezmaskową litografię optyczną oraz napylanie magnetronowe DC, które szczegółowo zostaną omówione w dalszej części rozdziału. Tą samą technikę osadzania warstw metalicznych wykorzystano do depozycji warstw metalicznych na powierzchni kryształu, dla badanych układów metal / PtSe_2 omówionych w Rozdz. 6.

3.4.1 Litografia optyczna

Podstawową techniką zastosowaną do strukturyzacji układów warstwowych była bezmaskowa litografia optyczna. Technika ta, z połączeniem z osadzaniem warstw metalicznych i trawieniem plazmą Ar^+ , umożliwia kontrolowane i precyzyjne wykonywanie struktur powierzchniowych. Złożenie tych procesów z procedurą dwuetapową pozwala na wytworzenie urządzeń elektronowych o architekturze planarnej. Do procesu litografii wykorzystano urządzenie MicroWriter ML wykorzystujące do naświetlania promieniowanie laserowe o długości fali 405 [nm], przy maksymalnej rozdzielczości powierzchniowej 0,6 [μm]. Jako emulsję światłoczułą wykorzystano AR-P 3510T firmy AllResist wraz z dedykowanym wywoływaczem AR 300-26 do usuwania naświetlonej emulsji.

W procesie strukturyzacji wykorzystano emulsję rozcieńczoną wagowo w proporcji 1:1 z zalecanym przez producenta rozcieńczalnikiem AR 300-12. Emulsja została nałożona w powlekażu obrotowym z prędkością obrotową wynoszącą 4000 [rpm] przez 60 [s]. Pozwoliło to na uzyskanie warstwy emulsji o grubości ok. 300 [nm]. Przykładowa struktura uzyskana w omawianym procesie przedstawiona została na Rys. 3.5. Po naniesieniu warstwy w celu dokonania stabilizacji emulsji przeprowadzono proces wygrzewania na płycie



Rysunek 3.5: Przykładowa struktura TLM wykonana z wykorzystaniem litografii optycznej z trakcie kolejnych procesów: a) strukturyzowany kanał aktywny $PtSe_2$ pokryty emulsją światłoczułą zabezpieczającą z procesie trawienia, b) wywołane ścieżki elektrod do kanału aktywnego, c) struktura końcowa po osadzeniu elektrod metalicznych na powierzchni po procesie *lift-off*.

grzewczej o temperaturze $100\text{ }[^\circ\text{C}]$ w czasie 60 [s] . Następnie przygotowane próbki poddawano naświetlaniu o energii powierzchniowej $0,55\text{ [MJ/cm}^2\text{]}$ [76, 90, 91].

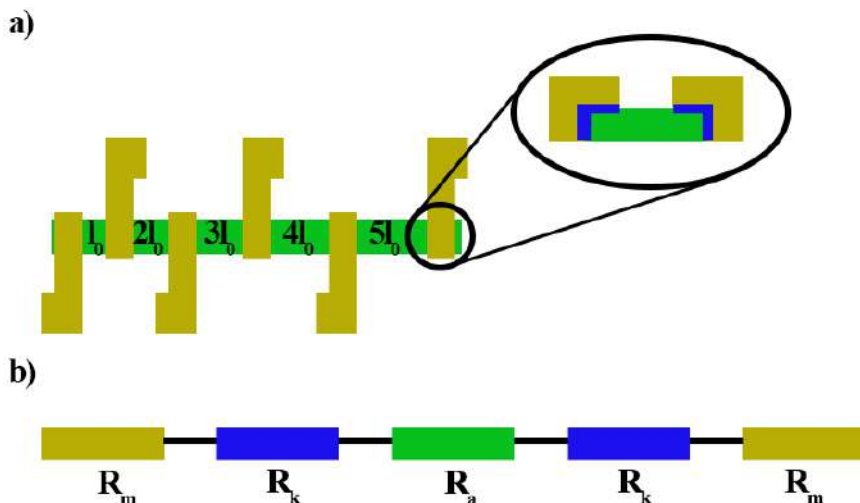
W celu wywołania naświetlonych struktur wykorzystano wywołувacz AR 300-26 firmy AllResist rozcieńczony wagowo w proporcji 1:5 wodą dejonizowaną MiliQ. Czas usuwania rezystu w wywołувaczу po naświetleniu zoptymalizowano na 30 [s] . Następnie wykonano dwie następujące po sobie kąpiele w wodzie MiliQ, w celu usunięcia resztek wywołувacza i przerwania degradacji warstwy emulsji, każdorazowo w czasie 30 [s] . W celu weryfikacji jakości wykonanych struktur na każdym etapie była ona sprawdzana z wykorzystaniem mikroskopii optycznej, a finalnie także konfokalnej. W przypadku układów planarnych konieczne jest zastosowanie dwóch etapów strukturyzacji, substratywnego do wykonania kanałów aktywnych (Rys. 3.5a) oraz addytywnego w celu wytworzenia elektrod metalicznych (Rys. 3.5b–c) [76, 92]. Wymiary kanału aktywnego $PtSe_2$ dla struktury omawianej w niniejszej pracy wynoszą odpowiednio $2800 \times 250\text{ }[\mu\text{m}^2]$, a szerokość pojedynczej elektrody wynosi $200\text{ }[\mu\text{m}]$. Odległość pomiędzy kolejnymi elektrodami wynosi $n \times 200\text{ }[\mu\text{m}]$, gdzie n to numer porządkowy segmentu pomiarowego.

3.4.2 Napyłanie magnetronowe

Do osadzania warstw metalicznych zastosowano metodę rozpylania magnetronowego DC wykorzystując urządzenie Q150T firmy Quorum [93]. Pozwala ono na wykonanie procesu depozycji cienkiej warstwy metalicznej, z kontrolą grubości za pomocą wagi kwarcowej (QCM). Proces depozycji na wybranym podłożu oparty jest na generacji plazmy poprzez przyłożenie napięcia stałego pomiędzy pierścieniem centrującym, a tarczą metaliczną. Generując wyładowanie, powoduje jonizację gazu Ar^+ . Plazma Ar^+ z obecności pola magnetycznego oddziałuje z tarczą metaliczną wybijając atomy metalu osadzone na powierzchni próbki [94–96]. Wartość prądu wyładowania zależna jest od wybranego metalu i znajduje się w zakresie $60\text{--}150\text{ [mA]}$, wpływając na prędkość

kość depozycji [nm/min]. Jako źródło atomów metalicznych wykorzystywano tarcze o średnicy 57 [mm] i grubości $d=1$ [mm], o czystości technicznej 99,9 %, dostarczonych przez firmę Wolften oraz Mennicę Polską (w przypadku tarczy Au). Komora próżniowa Q150T pracuje w środowisku próżni, osiągając wartość ciśnienia 10^{-4} [mbar], a następnie wprowadzany jest Ar do ciśnienia rzędu 10^{-2} [mbar] [93]. W pracy wykorzystywano osadzanie metali: Ti, Cr, Ni, Pd oraz Pt do wytwarzania układów metal / $PtSe_2$. W procesie strukturyzacji urządzeń planarnych wykorzystano również warstwę Au, o grubości 60 [nm], w celu zapewnienia stabilności chemicznej elektrod. Stosowana aparatura wyposażona jest w stolik obrotowy, który zapewnia jednorodność warstwy metalicznej oraz możliwość depozycji metalu na wielu próbkach jednocześnie umożliwiając wykonywanie serii urządzeń pomiarowych o powtarzalnych parametrach wzrostu.

3.5 Metoda długości transferu (TLM)



Rysunek 3.6: Schematyczny rysunek układu TLM: a) schemat połączeń elektrodowych wraz z przekrojem poprzecznym, b) zależność szeregową składowych rezystancji w takim układzie.

Jedną z metod umożliwiających charakteryzację parametrów elektrycznych urządzeń elektronowych jest wykorzystanie pomiarów metodą TLM). Metoda ta oparta jest na analizie wartości rezystancji, mierzonych w układzie długiego kanału aktywnego z szeregiem elektrod liniowych o zmiennej odległości pomiędzy nimi. Ogólna zależność rozstawu kolejnych elektrod dana jest zależnością:

$$L(n) = n \times l_0, \quad (3.1)$$

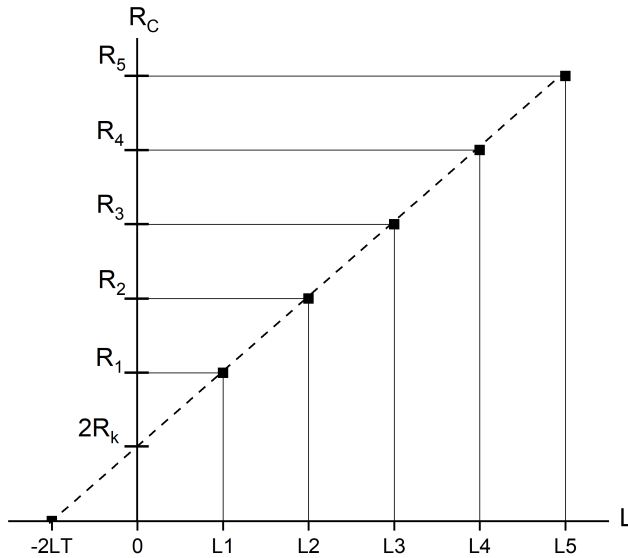
gdzie n jest kolejnym numerem elektrody, a l_0 odległością pomiędzy pierwszą oraz drugą elektrodą (Rys. 3.6a). Zmienna odległość pomiędzy kolejnymi

mi punktami pomiarowymi przekłada się na zmiany parametrów prądowych układu pomiarowego i pozwala na wyznaczenie wypadkowej rezystancji układu pomiarowego w funkcji długości kanału aktywnego pomiędzy elektrodami. Wkład elementów składowych rezystancji dla pomiaru między parą elektrod przedstawiono schematycznie na Rys. 3.6b.

Wypadkowa wartość rezystancji w pomiarach metodą TLM wynosi:

$$R_c = 2 \times R_m + 2 \times R_k + R_a, \quad (3.2)$$

gdzie: R_m to rezystancja warstwy metalicznej (złota oraz metalu buforowego), R_k rezystancja kontaktu oraz R_a rezystancja kanału aktywnego. Zgodnie z założeniami metody pomiarowej rezystancja warstwy metalicznej jest zaniedbywalna, a główny wpływ wynika z wartości R_k i R_a [97–99]. Możliwe jest zatem wykreślenie zależności rezystancji układu $R[\Omega]$ w funkcji odległości $L[\mu m]$ zgodnie z Rys. 3.7. Dla tak zestawionych wyników pomiarowych, stosując dopasowanie liniowe, możliwe jest określenie współczynników określających: przecięcia z: osią rezystancji (będącego wartością podwojonej sumy rezystancji kontaktu) oraz osią długości (określającą długość transferu ładunku w układzie - L_T).



Rysunek 3.7: Schematyczny wykres pomiarów z wykorzystaniem metody TLM [97]

Zestawiając omówione powyżej parametry z wyznaczonymi parametrami regresji liniowej:

$$R_c = \frac{R_a}{Z} \times L + 2R_k, \quad (3.3)$$

możliwe jest wyznaczenie całkowitego oporu elektrod w układzie, gdzie Z określa szerokość kanału aktywnego. Dalsze przekształcenie równania:

$$R_k \approx \frac{\rho_c}{Z \times L_T}, \quad (3.4)$$

pozwała na wyznaczenie wartości oporności kontaktu ρ_c [$\Omega/\mu m^2$]. Wartość ta dla materiałów 2D przyjmuje wartości w zakresie $10^2 - 10^5$ [$\Omega\mu m$] [100–104]. Wartość oporności kontaktowej pozwala na określenie jakości kontaktu metalicznego do warstwy, która jest kluczowa z punktu widzenia efektywności działania urządzeń elektronowych. Kolejnym parametrem jest oporność powierzchniowa R_s [Ω/sq] (z ang. Sheet Resistance). Wartość ta określa właściwości elektryczne warstwy jako rezystancję na kwadrat powierzchni warstwy, charakteryzując wpływ materiału warstwowego na przepływ nośników ładunku w płaszczyźnie [105, 106]. Dla układów o nieregularnym rozkładzie warstwy aktywnej wykorzystywana jest metoda 4-sondowa van der Pauwa. Metoda ta, bazując na wartościach napięcia i natężenia prądu płynącego przez układ o dowolnej geometrii pozwala na wyznaczenie wartości oporności powierzchniowej [105, 106].

Rozdział 4

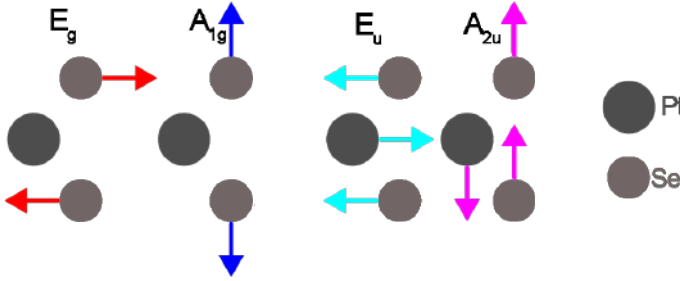
Badania właściwości układów $PtSe_2$

W rozdziale tym zebrano wyniki eksperymentalne dla układów cienkowarstwowych (1ML-10ML) $PtSe_2$ na podłożu Al_2O_3 oraz porównano je z uzyskanymi danymi dla kryształu objętościowego. Badania RS obejmują wyznaczenie oraz analizę parametrów spektralnych widm, z uwzględnieniem zależności temperaturowych. Na podstawie badań z wykorzystaniem technik: SEM dla kryształu, i AFM dla układów cienkowarstwowych, przeanalizowano morfologię powierzchni oraz wpływ procesu eksfoliacji na strukturę powierzchni kryształu. Czystość kryształu potwierdzono technikami XPS oraz EDS. Wyniki te są kluczowe z punktu widzenia późniejszych modyfikacji badanych układów.

4.1 Wpływ ilości warstw na właściwości układów $PtSe_2$ / Al_2O_3

Punktem wyjścia do wyznaczenia cech cienkowarstwowych interfejsów metalicznych wytwarzanych na powierzchniach $PtSe_2$ jest określenie właściwości fizykochemicznych oraz morfologii powierzchni układów cienkowarstwowych. Jak wspomniano, materiały TMD charakteryzują się zmienną szerokością przerwy energetycznej w funkcji ilości warstw monomolekularnych [19]. Wraz ze wzrostem grubości zmianie ulegają także inne właściwości fizykochemiczne, jak np. koncentracja defektów struktury krystalicznej i naprężenia w warstwie. Proces wzrostu warstw w procesach CVD, przeprowadzany zwyczajowo w nadmiarze selenu, może powodować powstawanie klastrów nadmiarowych atomów Se. Nadmiar ten wynika z różnic prężności par Pt i Se [107, 108]. W widmach RS dla układów $PtSe_2$ występują trzy charakteryzowane mody drgań pochodzące od wiązań Pt-Se. Należą do nich: mod E_g pochodzący od drgań atomów równoległych do płaszczyzny, mod A_{1g} pochodzący od drgań prostopadłych do płaszczyzny oraz mod LO będący

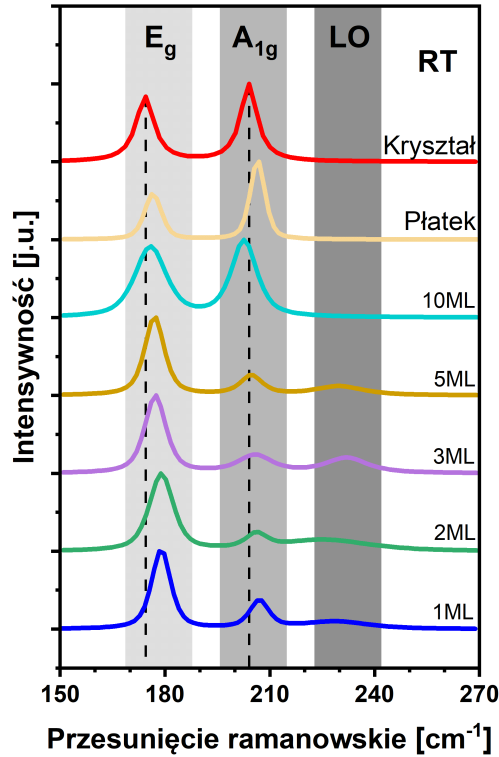
dwufononowym modem optycznym, złożonym z modów asymetrycznych E_u w płaszczyźnie i A_{2u} prostopadłych do płaszczyzny (Rys.4.1) [109–111].



Rysunek 4.1: Obserwowane w widmie RS charakterystyczne mody drgań $PtSe_2$ (strzałki określają względne kierunki drgań atomów Pt i Se) [109]

Wcześniejsze prace pokazały zależności położenia poszczególnych modów oraz stosunków ich intensywności w funkcji ilości warstw [109, 111, 112]. W niniejszej pracy wykonano analizę porównawczą dla układów o grubościach 1ML-10ML $PtSe_2 / Al_2O_3$ i kryształu objętościowego oraz eksfoliowanego mechanicznie płátka o grubości: $\sim 17,6$ [μm], osadzonego na podłożu Si/Si_xO_y (grubość Si_xO_y 500 [nm]). Na powierzchniach próbek wykonano mapowanie techniką RS, w celu wyznaczenia rozkładu przestrzennego wartości położenia modów ramanowskich oraz określenia ich jednorodności. Obszar mapowania wynosił 20×20 [μm^2], z krokiem 2 [μm] w kierunkach osi: X oraz Y (łącznie 121 punktów pomiarowych). Uzyskane widma spektralne uśredniono i przedstawiono zbiorczo na Rys. 4.2. Analizując uzyskane wyniki pod kątem parametrów spektralnych modów E_g oraz A_{1g} zaobserwowano, że w przypadku zmniejszania ilości warstw $PtSe_2$ widoczne jest przesunięcie położenia maksimów modów w kierunku czerwieni (Tab. 4.1). Jedynie dla mechanicznie eksfoliowanego płátka zaobserwowano przesunięcie ku fioletowi (Rys. 4.2) wynikające z dużej gęstości defektów powierzchniowych [110, 113].

W przypadku modu LO na Rys. 4.2 widać, że dla układów wielowarstwowych ($> 5ML$) jest on niewidoczny w widmie spektralnym. Mod ten cechuje się dużą niepewnością pomiarową, wynikającą z jego złożoności, co utrudnia wyznaczenie parametrów spektralnych [109]. W dalszej części pracy mod ten będzie często pomijany w dyskusji wyników. Wyznaczone średnie wartości położenia energetycznych modów (wraz z niepewnościami przypadkowymi) przedstawiono w Tab. 4.1. Analizując mod E_g zaobserwowano, że poza przesunięciem w kierunku czerwieni, ze zmniejszaniem ilości warstw w układzie zwiększa się jego intensywność względem modu A_{1g} . Widoczna zmiana intensywności jest efektem interferencji promieniowania w obszarach pomiędzy warstwą TMD, a podłożem - zwanym efektem interferencyjnym [114]. Wyniki uzyskane dla systemu 10ML / Al_2O_3 przyjmują wartości zbliżone do wyników zarejestrowanych dla kryształu. Eksfoliowany płatek $PtSe_2$, jako jedyny z badanych systemów, wykazuje przesunięcie w kierunku fioletu dla modu E_g względem kryształu. Wynika to z jego niejednorodnej powierzchni



Rysunek 4.2: Porównanie widm ramanowskich uzyskanych dla różnych grubości $PtSe_2$ na podłożu Al_2O_3 oraz kryształu i mechanicznie eksfoliowanego płatek

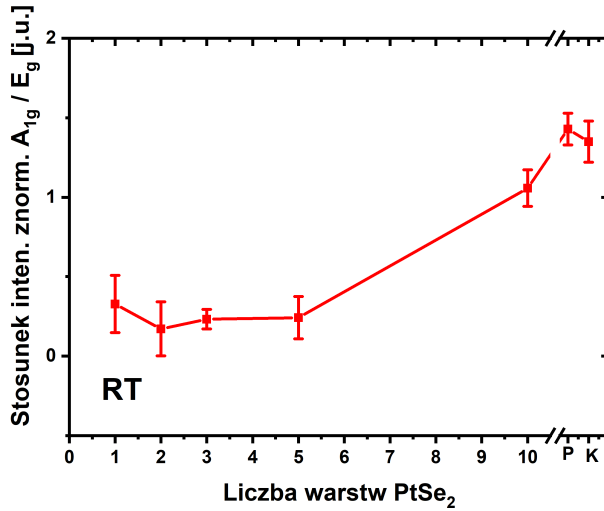
(niepewność przypadkowa: $\pm 1,8$ $[cm^{-1}]$).

W przypadku modu A_{1g} zaobserwowano przesunięcie ku fioletowi, malejące wraz ze zmniejszaniem ilości warstw (poza układem 1ML / $PtSe_2$). Średnia wartość położenia modu A_{1g} , dla mechanicznie eksfoliowanego płatek, ponownie cechuje się znaczną niejednorodnością (niepewność przypadkowa: $1,8$ $[cm^{-1}]$). Sugeruje to, że wpływ defektów powierzchniowych dominuje nad efektem wynikającym z ilości warstw $PtSe_2$. Porównując wyznaczone w trakcie pomiarów wartości z wartościami literaturowymi przedstawionymi w tabeli 4.1 widoczna jest zbieżność uzyskanych wartości [109, 111, 112].

Podstawowym parametrem spektralnym różnicującym grubość warstw na podłożu jest stosunek intensywności integralnych modów IA_{1g}/IE_g . Wraz ze wzrostem ilości warstw zaobserwowano wyraźnie zwiększenie intensywności drgań prostopadłych do płaszczyzny (Tab. 4.2,

Tabela 4.1: Zestawienie wyznaczonych wartości położenia modów Ramana dla badanych układów $PtSe_2$ oraz porównanie z wybranymi danymi literaturowymi

Próbka	E_g	ΔE_g	A_{1g}	ΔA_{1g}	LO	ΔLO	Ref.
	[cm ⁻¹]						
ok. 1ML-2ML	175		205		230		[109]
3ML	177		206		233		[111]
Kryształ	176,6		208,5		230		[112]
Kryształ	176,5	0,5	206,7	0,3	-	-	
Płatek	175,1	1,8	205,7	0,9	-	-	
10ML	176,8	0,2	203,6	0,2	-	-	[110]
5ML	176,8	0,1	204,4	0,2	227,0	4,0	[110]
3ML	177,2	0,2	205,3	0,2	231,1	0,5	[110]
2ML	178,7	0,1	206,0	0,3	226,2	2,3	[110]
1ML	178,8	0,1	206,9	0,2	229,5	1,2	[110]


Rysunek 4.3: Wykres zależności stosunków intensywności integralnych modów A_{1g} / E_g w funkcji ilości warstw $PtSe_2$. Wartości oznaczone jako P i K odpowiadają: płatkowi i kryształowi $PtSe_2$ [110]

Rys. 4.3). Wartości stosunku IA_{1g} / IE_g uzyskiwane dla układów 10ML, płatką (P) oraz kryształu (K), wykazują dominację modu A_{1g} . W przypadku układów (1ML-5ML) dominuje mod drgań w płaszczyźnie (E_g). Efekt

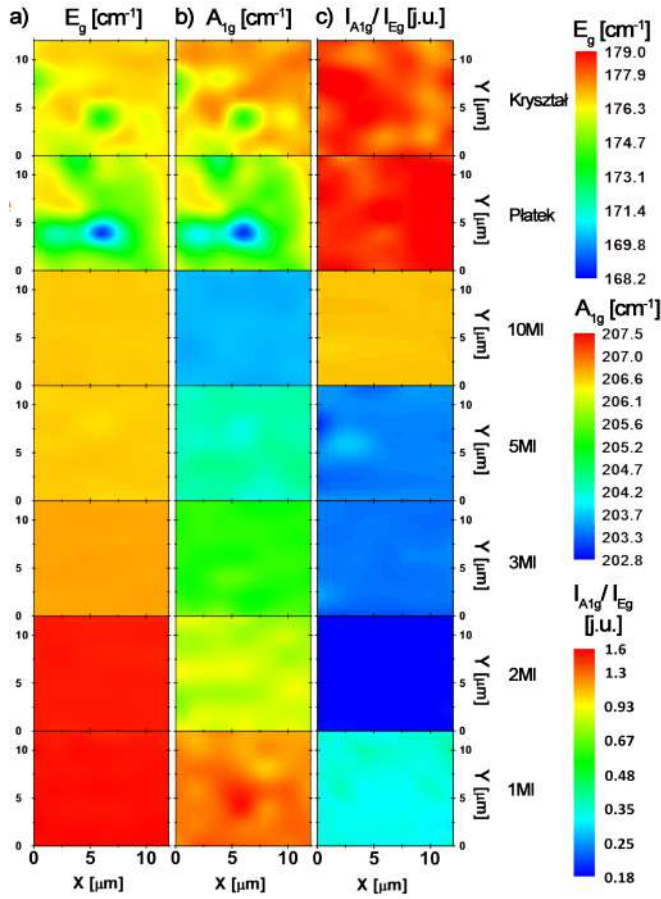
ten obserwowany był także dla innych materiałów z grupy TMD, jak WS_2 , MoS_2 oraz $PtSe_2$ [59, 109, 115, 116].

Tabela 4.2: Zestawienie wartości stosunków intensywności integralnej modów IA_{1g} / IE_g w funkcji grubości warstwy $PtSe_2$

Próbka	IA_{1g} / IE_g	$\Delta(IA_{1g} / IE_g)$
Kryształ	1,4	0,1
Płatek	1,4	0,1
10ML	1,1	0,1
5ML	0,3	0,1
3ML	0,2	0,1
2ML	0,2	0,2
1ML	0,3	0,2

Rozkłady przestrzenne modów i stosunków intensywności modów pozwalają na określenie stopnia jednorodności powierzchniowej badanych układów $PtSe_2 / Al_2O_3$. Na Rys. 4.4 pokazano mapy rozkładów przestrzennych modów E_g i A_{1g} (odpowiednio Rys. 4.4A i B) oraz stosunków ich intensywności integralnych (Rys. 4.4c) w funkcji grubości warstwy. Dla układów warstwowych otrzymane mapy przestrzenne wskazują na wysoką jednorodność powierzchni w porównaniu do otrzymanych metodą eksfoliacji (płatek i kryształ $PtSe_2$). Zależność ta powiązana jest z wysoką niejednorodnością powierzchni kryształu i płátka (obecność defektów powierzchniowych oraz uskoków warstwowych na powierzchni). Dodatkowo dla układów warstwowych widoczny jest efekt przesunięcia modów ku czerwieni modu E_g wraz ze zmniejszaniem się ilości warstw (co potwierdza wnioski na podstawie Tab. 4.1). Dla modu A_{1g} zaobserwowano przesunięcie ku fioletowi dla 10ML $PtSe_2$ oraz redukcję jego wartości wraz ze zmniejszaniem ilości warstw monomolekularnych.

Rys. 4.4c przedstawia rozkład przestrzenny wartości stosunków intensywności modów IA_{1g} / IE_g . Analizując przedstawione mapy przestrzenne widać, że dla układów: 10ML, mechanicznie eksfoliowanego płátka oraz kryształu objętościowego, rozkład stosunków intensywności modów IA_{1g} / IE_g zawiera się w przedziale od 0,9 do 1,6 [j.u.]. W przypadku układów o mniejszej liczbie warstw, wyróżniającym się jest 2ML / Al_2O_3 , który cechuje się najniższą wartością stosunku $IA_{1g} / IE_g = 0,18$ [j.u.]. Wartość ta odbiega od obserwowanej zależności w funkcji ilości warstw, o czym wspomniano we wcześniejszych pracach [109]. Może to wiązać się z przejściem pomiędzy właściwościami półprzewodnikowymi ($< 3ML$) oraz metalicznymi ($> 3ML$). Podobne rozbieżności od oczekiwanej średniej intensywności, wynikającej z zachowania pozostałych badanych grubości $PtSe_2$ zarejestrowano dla warstw eksfoliowanych [117]. Pozostałe omawiane układy (5ML, 3ML i 1ML / Al_2O_3) przyjmują stosunki intensywności w zakresie od 0,20-

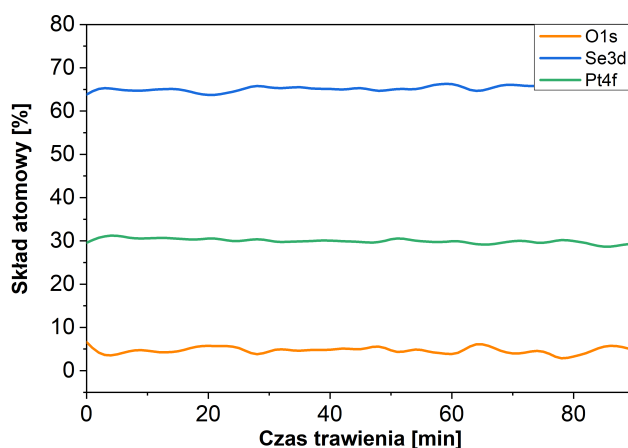


Rysunek 4.4: Mapy wyznaczonych parametrów spektralnych modów E_g i A_{1g} dla odpowiadających sobie obszarów $12 \times 12 \text{ } [\mu\text{m}^2]$ na powierzchniach badanych układów $PtSe_2$: a) położenia modu E_g , b) położenia modu A_{1g} , c) stosunki intensywności integralnych modów IA_{1g}/IE_g

0,35 [j.u.] i cechują się wysokim stopniem homogeniczności zbliżonym do omawianych wcześniej układów warstwowych.

Podsumowując prezentowane wyniki RS: zaobserwowano charakterystyczne zależności dla położenia modów oraz ich przesunięcia ku czerwieni dla modu E_g oraz ku fioletowi dla modu A_{1g} wraz ze wzrostem grubości warstwy $PtSe_2$. Stosunki intensywności obu modów w funkcji grubości warstwy przyjmują wartości charakterystyczne dla badanego układu wartości. Wyznaczone zależności mogą być wykorzystywane jako nieniszcząca metoda analizy grubości wykonanych próbek oraz do określania wpływu procesów technologicznych na jakość warstw.

W dalszej kolejności zastosowano techniki XPS do badań kryształu $PtSe_2$. Na Rys. 4.5 przedstawiono rozkłady koncentracji trzech głównych

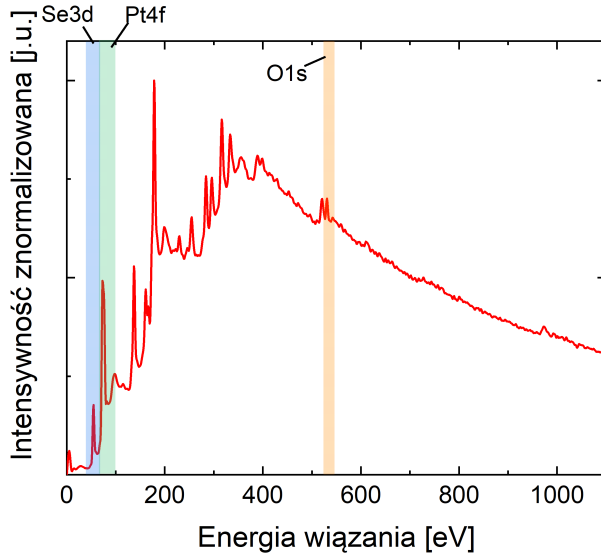


Rysunek 4.5: Rozkłady koncentracji atomowych: Pt, Se oraz O w objętości kryształu $PtSe_2$ otrzymane z wykorzystaniem pomiarów krzywych dyfuzji XPS.

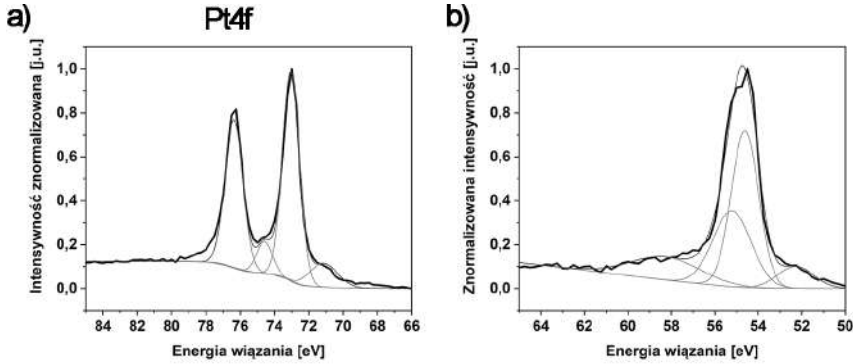
stanów atomowych: Pt4f, Se3d oraz O1s w funkcji głębokości (czasu trawienia). Wartości te będą istotne przy określaniu wpływu osadzania warstw metalicznych na powierzchnię kryształu, omówionych w Rozdz. 5.2. Pomiar wykazały: stały w objętości skład chemiczny kryształu o bliskim do stechiometrycznego, średnim stosunku Pt:Se~30:64 % oraz zawartość atomów O wynoszącą średnio ~6 %. Nadmiar atomów Se (wynoszący ok. 4 %) jest wynikiem wzrostu kryształu w większej koncentracji Se, pozwalającej na zniwelowanie różnicę prędkości par między Pt i Se [118, 119].

Pomiar XPS typu Survey na powierzchni kryształu pozwolił na określenie składu chemicznego powierzchni na podstawie występujących wiązań chemicznych powodujących przesunięcia chemiczne stanów atomowych. Na Rys. 4.6 zaznaczono obszary odpowiadające omawianym trzem kluczowym stanom Se3d, Pt4f i O1s. Na omawianym widmie występuje również sygnał pochodzący od anizotropowych postaci węgla (odpowiadających energii ~284,8 [eV] [120]). Z uwagi na jego znikomą koncentrację atomową w układzie (<~1 %) oraz bliskość linii LMM Se, będącej rezultatem rozpraszania elektronów Augera na strukturze krystalicznej o energii wiązania ~295 [eV] [121]), nie będzie on uwzględniany w dalszych rozważaniach. Źródłem pochodzenia kontaminacji węglowej jest depozycja w wyniku oddziaływania promieniowania rentgenowskiego X z resztkowymi gazami CO oraz CO_2 w atmosferze UHV [122, 123]. Na widmach nie zaobserwowano obecności atomów innych pierwiastków. Przebieg tła na wykresie (Rys. 4.6) pokazuje zwiększenie poziomu intensywności w rezultacie nieelastycznego rozpraszania elektronów na strukturze kryształu [85].

Szczegółową analizę wyników HR XPS w zakresie energetycznym stanów Pt4f oraz Se3d wykonano metodą dekonwolucji pików składowych. Uzyskane wyniki przedstawiono na Rys. 4.7 oraz w Tab. 4.3. W przypadku energii wiązań występujących dla Pt wyznaczono cztery mody składowe:



Rysunek 4.6: Wykres typu Survey w zakresie energii 0-1100 [eV] przedstawiający konfiguracje stanów atomowych oraz ich energie wiązań na powierzchni kryształu objętościowego $PtSe_2$ w RT



Rysunek 4.7: Wykresy wysokorozdzielcze w zakresie energii odpowiadającym wiązaniom stanów atomowych: a) Pt4f b) Se3d kryształu $PtSe_2$ w RT

mody $Pt4f_{\frac{5}{2}}^0$ oraz $Pt4f_{\frac{7}{2}}^0$, pochodzące od metalicznej Pt oraz korespondujące mody $Pt4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$ i $Pt4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$ odpowiadające stanowi biwalencyjnemu [124]. Analizując wartości przesunięć chemicznych modu głównego $Pt4f_{\frac{7}{2}}^0$ (literaturowo dla czystej Pt przyjmuje wartość $E_w=71$ [eV] [125]), zaobserwowano wartość przesunięcia chemicznego, odpowiadającego wiązaniu z atomami Se, wynoszącą $\Delta E_w=+0,13$ [eV] (Tab. 4.3). Dla modu $Pt4f_{\frac{5}{2}}^0$ wartość literaturowa wynosi $E_w=74,04$ [eV], a wyznaczona wartość przesunięcia chemicznego

4.1. Wpływ ilości warstw na właściwości układów $PtSe_2 / Al_2O_3$

w kryształach $PtSe_2$ wynosi $\Delta E_w = +0,58$ [eV].

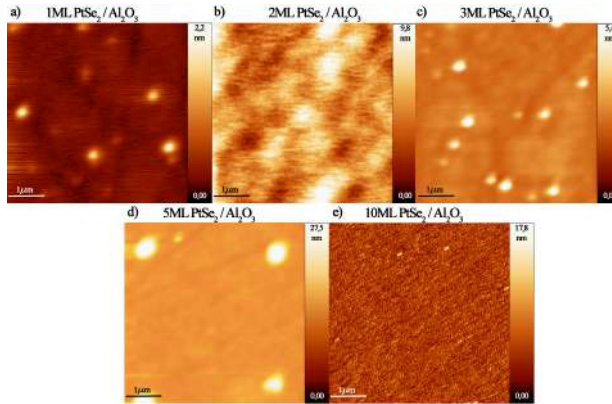
Tabela 4.3: Dopasowane parametry wiązań w widmie XPS stanów Pt4f oraz Se3d w kryształach $PtSe_2$

Pt4f (Rys.4.7a)				
Lp.	Mod	E_w [eV]	Inten. norm. [j.u.]	FWHM [eV]
1	$Pt4f_{\frac{7}{2}}^0$	71,13	0,11	1,91
2	$Pt4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	73,04	0,95	1,17
3	$Pt4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,58	0,15	1,06
4	$Pt4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	76,36	0,67	1,24

Se3d (Rys.4.7b)				
Lp.	Mod	E_w [eV]	Inten. norm. [j.u.]	FWHM [eV]
1	$Pt5p_{\frac{3}{2}}$	52,28	0,10	1,96
2	$Se3d_{\frac{5}{2}}$	54,61	0,85	1,65
3	$Se3d_{\frac{3}{2}}$	55,21	0,35	2,06
4	SeO_2	58,26	0,10	3,76

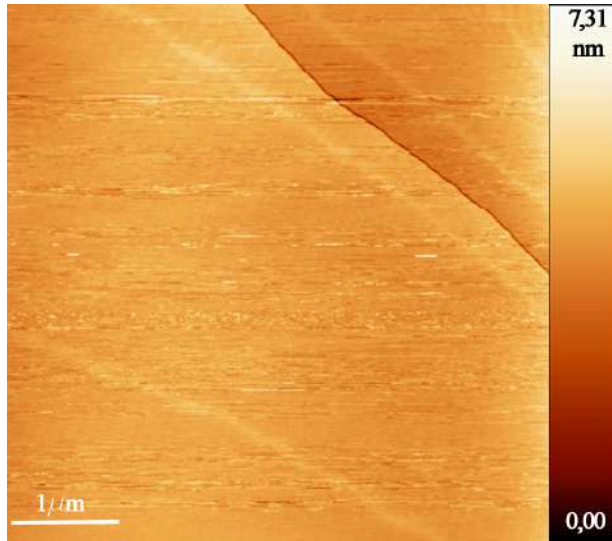
W przypadku obszaru energii wiązania odpowiadającej stanowi Se3d dopasowano cztery mody składowe. Mod o najniższej energii jest stanem Pt odpowiadającym stanowi $Pt5p_{\frac{3}{2}}$ [124]. Kolejne dwa Mody pochodzą od stanów atomów Se ($Se3d_{\frac{5}{2}}$ i $Se3d_{\frac{3}{2}}$). Mod $Se3d_{\frac{5}{2}}$ wynikający z wiązania Pt-Se wykazuje wartość przesunięcia chemicznego $\Delta E_w = -0,5$ [eV] względem wartości literaturowych dla czystego Se [126]. Natomiast mod $Se3d_{\frac{3}{2}}$ przyjmuje wartość separacji spin-orbita (S_{S-O}) o wartości $S_{S-O} = 0,6$ [eV] względem stanu $Se3d_{\frac{5}{2}}$. Wartość ta dla czystego kryształu Se wynosi: $S_{S-O} = 0,86$ [eV] [126] i odpowiada ona wiązaniom Se z atomami Pt. Ostatni z modów stanu $Se3d_{\frac{3}{2}}$ wynika z obecności SeO_2 na badanej powierzchni [124]. Wszystkie uzyskane wyniki XPS potwierdzają czystość chemiczną kryształu $PtSe_2$ oraz jego jednorodność w objętości.

W kolejnym kroku analizy właściwości badanych układów $PtSe_2 / Al_2O_3$ zobrazowano lokalną morfologię powierzchni z wykorzystaniem mikroskopii AFM [76, 110]. Rysunek 4.8 przedstawia uzyskane obrazy AFM (w trybie przerywanego kontaktu) powierzchni badanych próbek. Większość obrazowanych próbek wykazuje obecność owalnych struktur powierzchniowych (zanieczyszczeń), które są przypadkowo rozmieszczone na powierzchni. Nie obserwowano ich jedynie w przypadku próbki 2ML $PtSe_2 / Al_2O_3$ (Rys. 4.8b). Maksymalna wysokość oraz średnica struktur powierzchniowych dla poszczególnych próbek wynosi odpowiednio: 1,9 [nm] i 350 [nm] (1ML $PtSe_2 / Al_2O_3$), 3,9 [nm] i 200 [nm] (3ML $PtSe_2 / Al_2O_3$), 21 [nm] i 350 [nm] (5ML $PtSe_2 / Al_2O_3$), i 5,6 [nm]



Rysunek 4.8: Obrazy AFM próbek o określonej ilości warstw w zakresie 1ML-10ML w badanych układach $PtSe_2 / PtSe_2$ [110]

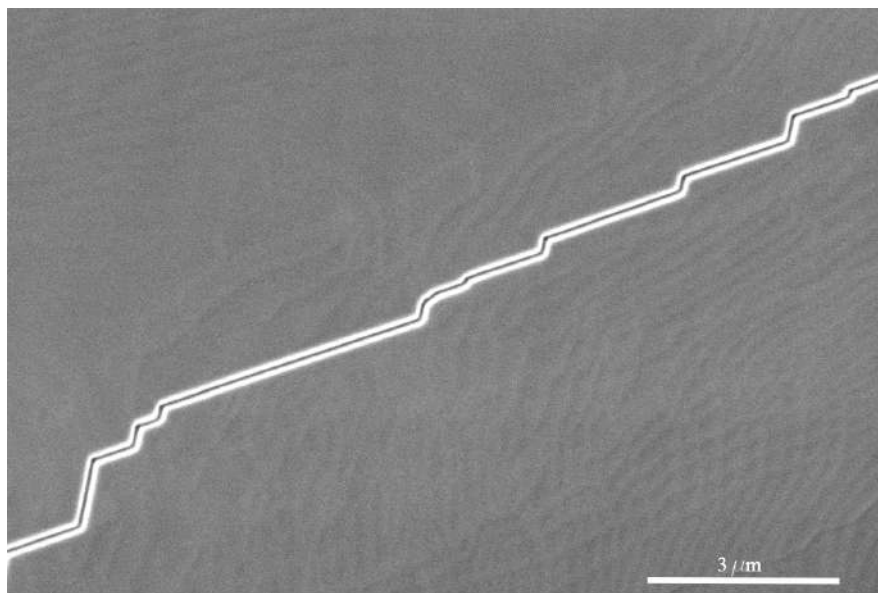
i 50 [nm] (10ML $PtSe_2 / Al_2O_3$) [110]. Na podstawie powyższych obrazów wyznaczono parametr RMS wynoszący odpowiednio: 0,8 (0,2) [nm] dla 1ML $PtSe_2 / Al_2O_3$, 0,3 (0,2) [nm] dla 2ML $PtSe_2 / Al_2O_3$, 0,4 [nm] dla 3ML $PtSe_2 / Al_2O_3$, 1,3 (0,6) [nm] dla 5ML $PtSe_2 / Al_2O_3$ i 1,1 (0,5) [nm] dla 10ML $PtSe_2 / Al_2O_3$ [110]. Uzyskane wartości parametrów RMS poza obszarami występowania struktur są zbliżone do danych literaturowych niezmodyfikowanej powierzchni $PtSe_2$, wynoszącej 0,4–0,5 [nm] [127, 128].



Rysunek 4.9: Obraz powierzchni kryształu $PtSe_2$ uzyskany techniką AFM

Na Rys. 4.9 przedstawiono obraz AFM powierzchni kryształu $PtSe_2$, oczyszczonej stosując eksfoliację mechaniczną. Porównując uzyskane obrazowanie do układów warstwowych (Rys. 4.8), nie zaobserwowano obec-

ności struktur powierzchniowych widocznych dla układów cienkowarstwowych. Wartość parametru RMS w badanym obszarze przyjmuje wartość 0,52 (0,2) [nm] wskazując na atomowo gładką powierzchnię [129].



Rysunek 4.10: Obraz SEM poddanego eksfoliacji mechanicznej kryształu objętościowego $PtSe_2$. HFW=13,8 [μm]

Dla kryształu $PtSe_2$ oraz eksfoliowanego płatka wykonano także obrazowanie techniką SEM. W przypadku próbek warstwowych układy ulegały ładowaniu powierzchniowemu co uniemożliwiało ich obrazowanie tą techniką. Rys.4.10 przedstawia przykładowy obraz SEM powierzchni kryształu. Na obrazie widoczna jest oczyszczona powierzchnia wraz z tarasami rozdzielonymi podwójnym, wielowarstwowym uskokiem o nieokreślonej wysokości. Na powierzchni pojawiają się naturalne pofałdowania warstwy będące rezultatem naprężeń lub defektów w kryształach objętościowych. Obrazowanie SEM nie wykazało obecności aglomeratów nadmiarowych atomów Se oraz obecności innych struktur powierzchniowych.

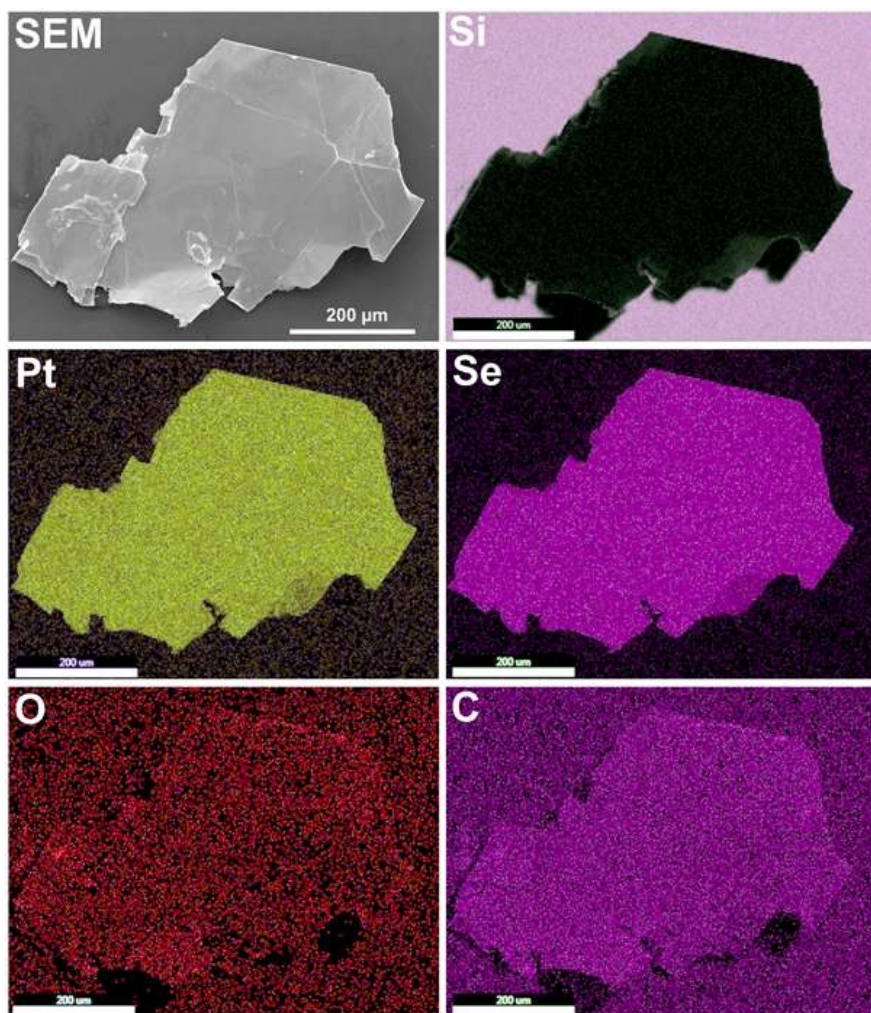
Zarówno dla kryształu oraz płatka wykonano pomiary metodą EDS w celu wyznaczenia powierzchniowego rozkładu pierwiastków w badanych układach. Rysunek 4.11 przedstawia uzyskane rozkłady koncentracji atomowych dla eksfoliowanego na podłożu Si / Si_xO_y płatka $PtSe_2$ wraz z obrazem mikroskopowym SEM badanej próbki.

Węgiel stanowi dominujący pierwiastek w badanym płatku (~ 78 % za Tab.4.4). Widoczne na Rys. 4.11 równomierne pokrycie próbki atomami węgla wynika z zastosowanej taśmy węglowej do mocowania płatka na nośniku oraz depozycji atomów C w wyniku oddziaływania wiązki elektronowej z gazami reszkowymi CO oraz CO_2 . Porównanie z wartościami uzyskanymi dla kryształu objętościowego sugeruje dominację pierwszego z efektów.

Tabela 4.4: Wyznaczony średni skład atomowy dla kryształu objętościowego oraz eksfoliowanego płatką wyznaczony z wykorzystaniem pomiarów EDS $PtSe_2$

Kryształ objętościowy $PtSe_2$		
Pierwiastek	n [%]	Δn [%]
Pt (L)	30	3
Se (K)	70	2
Eksfoliowany płatek $PtSe_2$		
Pierwiastek	n [%]	Δn [%]
C (K)	78	10
O (K)	3	15
Si (K)	2	10
Pt (L)	5	4
Se (K)	12	2

Obecność atomów O na próbce wskazuje na niewielki stopień utlenienia powierzchni kryształu, o wartości porównywalnej do wyznaczonej w pomiarach XPS. Obecność atomów O poza obszarem próbki pochodzą od podłoża Si_xO_y/Si . Zwracając uwagę na stosunki Pt:Se dla płatką ($\sim 5:12$ %) oraz kryształu ($\sim 30:70$ %), zaobserwowano wartości bliskie stechiometrii $PtSe_2$ wraz z nadmiarem Se, potwierdzając uzyskane w ten sposób wyniki podczas pomiarów XPS na niemodyfikowanym kryształ $PtSe_2$.

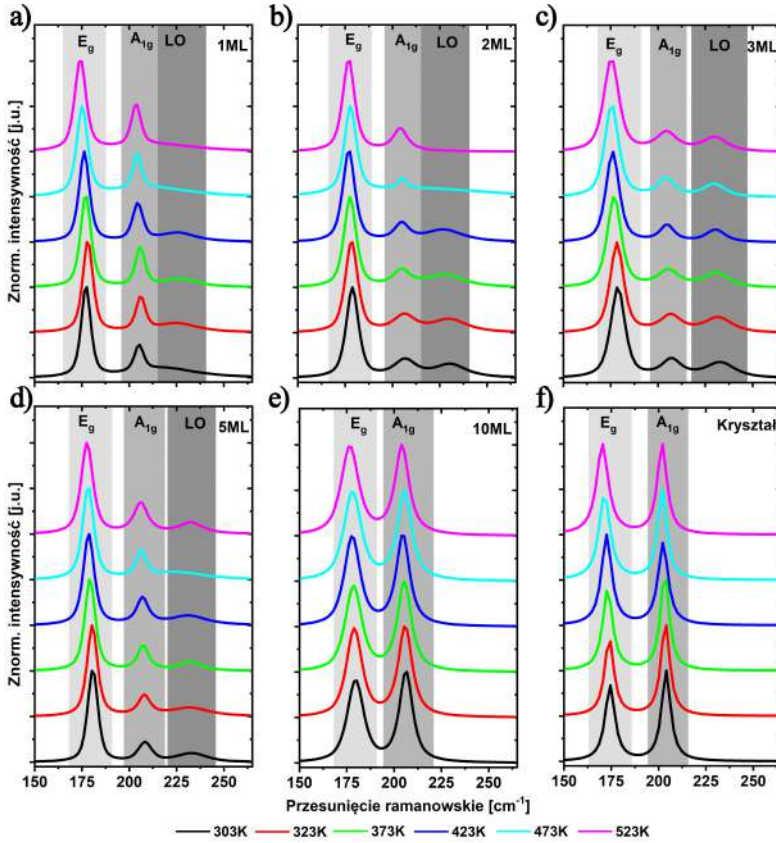


Rysunek 4.11: Obrazy SEM oraz mapy rozkładów pierwiastków w analizie EDS uzyskane dla powierzchni płatka $PtSe_2$

4.2 Wpływ temperatury na właściwości $PtSe_2$ / Al_2O_3

Dla układów warstwowych $PtSe_2$ / Al_2O_3 analizę rozszerzono o temperaturowe pomiary RS. W tym celu badane układy poddano pomiarom w zmiennej temperaturze, jak opisano w podrozdziale 3.2.1. Dla każdego z układów analizowano parametry spektralne charakterystycznych modów drgań atomów w sieci krystalicznej, z uwzględnieniem modów podłoża. Uzyskane wyniki porównano do danych otrzymanych dla kryształu. Wpływ temperatury na widma RS przedstawiono na Rys. 4.12. Dla temperatur z zakresu pomiaro-

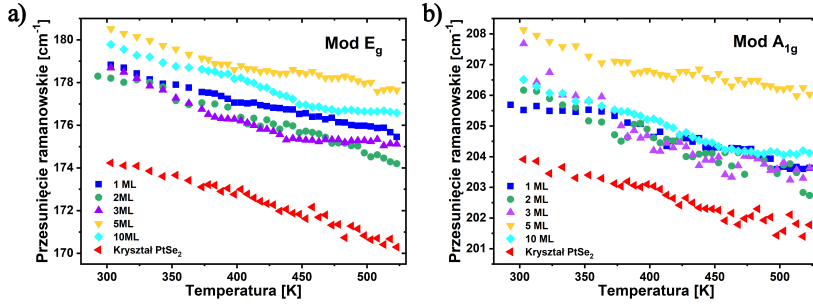
wego od 303 [K] do 403 [K] pomiary wykonywano z krokiem co 10 [K], a dla zakresu 403–523 [K] krok zmniejszono do 5 [K].



Rysunek 4.12: Znormalizowane widma RS układów $PtSe_2 / Al_2O_3$ w zakresie temperatur RT–523 [K] dla: a) 1ML $PtSe_2$, b) 2ML $PtSe_2$, c) 3ML $PtSe_2$, d) 5ML $PtSe_2$, e) 10ML $PtSe_2$, f) kryształu objętościowego [110]

Prezentowane na Rys. 4.12 wyniki są uśrednioną krzywą z uzyskanych przebiegów podczas grzania oraz chłodzenia układu z uwagi na w pełni odwracalny przebieg procesu. Uzyskane wartości intensywności znormalizowano dla każdej badanej krzywej pomiarowej do zakresu 0–1 [j.u.]. Dla wszystkich próbek zaobserwowano zwiększenie intensywności znormalizowanej modu E_g ze wzrostem temperatury układu, oraz przesunięcie modów ramanowskich $PtSe_2$ w kierunku czerwieni. Analizując położenie modu E_g $PtSe_2$ (Rys. 4.13a) zaobserwowano średnią zmianę położenia wynoszącą ~ 1 – 2 [cm^{-1}] dla układów warstwowych oraz ~ 4 [cm^{-1}] dla kryształu $PtSe_2$ w badanym zakresie temperatury.

Wzrost temperatury powoduje przesunięcie energii modu A_{1g} w układach, co przedstawiono na Rys. 4.13b. Średnia wartość zmian energii tego modu w badanym zakresie wynosi ~ 3 [cm^{-1}] dla wszystkich badanych układów. Równocześnie, uzyskane wyniki wskazują na stabilizację położenia



Rysunek 4.13: Średnia zmiana położenia modów Ramana próbek $PtSe_2 / Al_2O_3$ i kryształu w funkcji temperatury dla modów: a) E_g i, b) mod A_{1g} [110]

energetycznego modów powyżej temperatury 450 [K] w przypadku próbek $>3ML$ $PtSe_2$. Obserwowane zmiany w przesunięciu energii modu drgań A_{1g} odzwierciedlają wypadkowy wpływ: temperatury na oddziaływania międzywarstwowe oraz interakcji warstw $PtSe_2$ z podłożem Al_2O_3 (wiązania van der Waalsa) [130].

Dla uzyskanych wyników wykonano dopasowanie matematyczne do zależności położenia obu modów, stosując funkcję wielomianową drugiego rzędu daną zależnością:

$$\omega(T) = \chi_2 * T^2 + \chi_1 * T + \omega_0, \quad (4.1)$$

w której parametry χ_2 oraz χ_1 to współczynniki temperaturowe danego układu odpowiednio drugiego oraz pierwszego stopnia, a wartość ω_0 odpowiada częstotliwości drgań modu w temperaturze OK [131]. W Tab. 4.5 przedstawiono uzyskane wartości tych współczynników dla poszczególnych układów, a Tab. 4.6 zawiera wyznaczone wartości ω_0 . Funkcja wielomianowa mimo tendencji liniowych widocznych na Rys. 4.13, pozwala na lepsze dopasowanie modelu matematycznego w szerokim zakresie temperatury, co potwierdzają wyznaczone współczynniki korelacji. Podobna sytuacja występowała w układach zawierających MoS_2 [131]. Analiza uzyskanych wartości nie wykazuje wyraźnych korelacji, zarówno w przypadku współczynników χ , jak i ω_0 w funkcji ilości warstw w układzie. Parametr χ_2 wykazuje wartości około czterech rzędów wielkości mniejsze w porównaniu od parametru χ_1 . Ponadto parametr χ_1 dla modu E_g kryształu objętościowego przyjmuje wartość dodatnią, a w przypadku układów warstwowych parametr ten jest ujemny, z wyjątkiem układu 1ML $PtSe_2 / Al_2O_3$ (Tab. 4.5).

Spowolnienie zmian energii modów w funkcji temperatury dla wartości > 450 [K] widoczne jest także w wartościach parametru χ_2 układów powyżej 3ML $PtSe_2$. Analizując wartości ω_0 w Tab. 4.6 widoczne jest znaczne przesunięcie dla kryształu w kierunku czerwieni w porównaniu z układami warstwowymi. Zależności te potwierdzają występowanie dodatkowych oddziaływań pomiędzy warstwą $PtSe_2$ oraz podłożem Al_2O_3 .

Analizując właściwości modu A_{1g} należy uwzględnić jego silną za-

Tabela 4.5: Dopasowane wartości współczynników temperaturowych χ oraz współczynnik korelacji liniowej (R) dla układów $PtSe_2$ / Al_2O_3 [110]

Układ	χ_1	$\Delta\chi_1$	χ_2	$\Delta\chi_2$	R
	[1/K]	[1/K]	[1/K ²]	[1/K ²]	
Mod E_g					
	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-5}$	-
K.O. $PtSe_2$	0,7	0,6	-2,3	0,8	0,992
1Ml $PtSe_2$	0,6	0,3	-2,0	0,4	0,982
2Ml $PtSe_2$	-2,8	0,3	1,6	0,4	0,991
3Ml $PtSe_2$	-9,2	0,4	9,2	0,5	0,958
5Ml $PtSe_2$	-4,1	0,6	3,6	0,7	0,969
10Ml $PtSe_2$	-3,7	0,7	2,5	0,8	0,978
Mod A_{1g}					
	$\times 10^{-2}$	$\times 10^{-2}$	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-5}$	-
K.O. $PtSe_2$	-1,3	0,7	0,2	0,8	0,929
1Ml $PtSe_2$	-0,3	0,5	-1,0	0,6	0,954
2Ml $PtSe_2$	-1,1	1,2	2,4	1,4	0,860
3Ml $PtSe_2$	-3,2	0,5	1,0	1,2	0,919
5Ml $PtSe_2$	-3,5	0,5	2,9	0,6	0,936
10Ml $PtSe_2$	-1,3	0,7	2,8	0,6	0,972

leżność od morfologii warstwy w porównaniu do modu E_g [132]. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują na temperaturową zależność przesunięcia ramanowskiego modu A_{1g} , co może wiązać się ze zmianami w morfologii układu (np. powstawaniem wakansów i wytrąceń atomowych czy pofałdowań warstwy). Dodatkowym czynnikiem wpływającym na położenie modu A_{1g} jest niedopasowanie sieciowe występujące pomiędzy podłożem szafirowym, a $PtSe_2$, wynoszące ~ 1 [Å] [114, 133, 134] oraz różnice współczynników rozszerzalności termicznej obu materiałów. W przypadku krysztalu $PtSe_2$ współczynnik ten wynosi $7,3 \times 10^{-6}$ [1/K], a dla Al_2O_3 przyjmuje wartość $5,7 \times 10^{-6}$ [1/K] [135, 136]. Należy uwzględnić, że w przypadku materiałów TMD, dla kryształu objętościowego współczynnik ten przyjmuje wartość ok. 4–20 razy wyższą w porównaniu do współczynników dla warstw [137]. Uzyskane wyniki potwierdzają zmianę naprężeń osiowych w warstwie w funkcji wzrostu temperatury. Może to wynikać z częściowego zrywania wiązań van der Waalsa pomiędzy warstwą, a podłożem. Wyższa temperatura zwiększa prawdopodobieństwo desorpcji cząsteczek i atomów zaadsorbowanych na po-

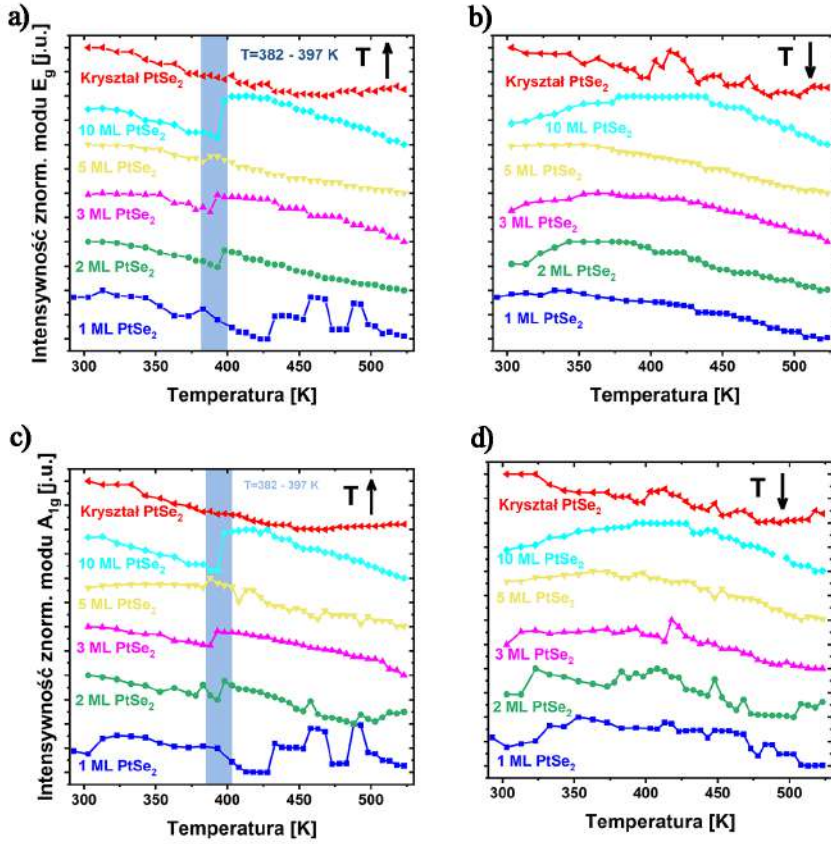
4.2. Wpływ temperatury na właściwości $PtSe_2$ / Al_2O_3

Tabela 4.6: Wyznaczone wartości ω_0 dla badanych układów (na podstawie równania 4.1) [110]

Układ	ω_0	$\Delta\omega_0$
	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$
Mod E_g		
K.O. $PtSe_2$	176,1	1,3
1Ml $PtSe_2$	188,1	0,8
2Ml $PtSe_2$	185,6	0,6
3Ml $PtSe_2$	198,3	0,8
5Ml $PtSe_2$	189,7	1,2
10Ml $PtSe_2$	188,7	1,3
Mod A_{1g}		
K.O. $PtSe_2$	208,0	2,0
1Ml $PtSe_2$	207,0	1,0
2Ml $PtSe_2$	213,0	2,0
3Ml $PtSe_2$	226,0	2,0
5Ml $PtSe_2$	215,0	1,0
10Ml $PtSe_2$	214,0	1,0

wierzchni warstw (w tym: gazy atmosferyczne, zanieczyszczenia procesowe oraz nadmiarowe atomy Se) [132]. Z wcześniejszych prac wynika, że w procesach adsorpcji gazów na powierzchni dominującym typem wiązań są wiązania fizyczne [138].

Na Rys. 4.14 przedstawiono zależności intensywności znormalizowanych w funkcji temperatury dla analizowanych próbek. Dla układów $PtSe_2$ / Al_2O_3 w zakresie temperatur 382-397 [K] zaobserwowano raptowny wzrost intensywności obu modów charakterystycznych, o maksymalnie ~ 30 % wartości. Efekt ten występuje tylko dla wzrostu temperatury oraz widoczny jest dla wszystkich układów warstwowych z wyłączeniem 1ML $PtSe_2$. Ogólnie wartości intensywności wykazują liniowy spadek ze wzrostem temperatury. Podczas dalszej analizy danych pokazanych na Rys. 4.14b,d, zaobserwowano spadek intensywności modów poniżej wartości początkowej dla temperatury do 523 [K]. Może to być związane z oczyszczaniem się warstw z zanieczyszczeń post-procesowych lub nadmiarowych atomów Se. Omawiane zmiany intensywności nie były obserwowane dla kryształu objętościowego co potwierdza powiązanie tego efektu z właściwościami warstw ciągłych. Ponowne wygrzewanie układów nie powodowało wzrostu intensywności, a ob-



Rysunek 4.14: Zależności intensywności znormalizowanej modów ramanowskich dla układów $PtSe_2 / Al_2O_3$ w funkcji temperatury: a) modu E_g podczas wzrostu temperatury, b) modu E_g podczas chłodzenia, c) modu A_{1g} podczas wzrostu temperatury i d) modu A_{1g} w czasie zmniejszania temperatury [110]

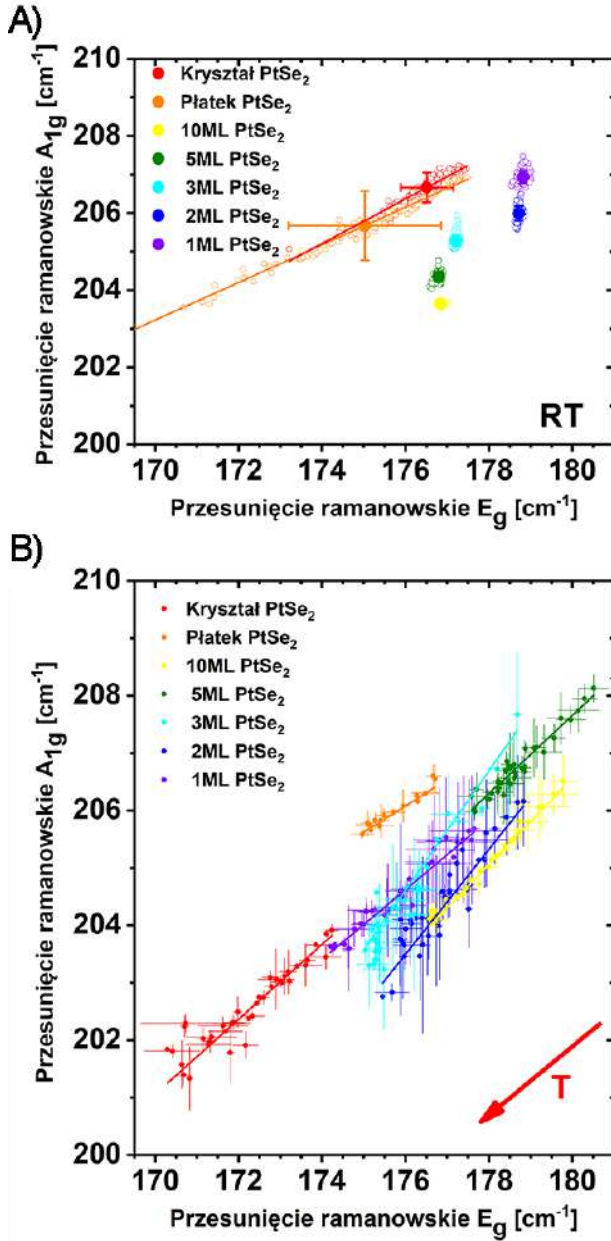
serwowane zmiany były w pełni odtwarzalne. Obserwowany skokowy wzrost intensywności widoczny był także dla modów podłoża w tym samym zakresie temperatury, co sugeruje częściowe odsprzęganie się warstwy $PtSe_2$ od podłoża. Ponowne pomiary układów po długim czasie relaksacji w warunkach normalnych (w powietrzu atmosferycznym, o stałych warunkach temperaturowych i stałej wilgotności) wykazały powrót intensywności oraz położenia obu modów do wartości początkowych. Efekty zmian intensywności można tłumaczyć także zajściem przemiany fazowej [57, 139]. Jediną możliwością w badanych układach jest zmiana fazy 1T na 1H, jednakże zachodzi ona w temperaturze wyższej o ok. 200 [K] [140].

4.3 Wykresy korelacyjne

Uzyskane wyniki RS pozwalają na oszacowanie wpływu poziomu naprężeń oraz domieszkowania w warstwach TMD, wykorzystując wzajemną zależność obu charakterystycznych modów drgań: E_g oraz A_{1g} . Umożliwiają to tzw. wykresy korelacyjne, które stosowane są w analizie układów zawierających materiały 2D np. dla grafenu, MoS_2 oraz układów hybrydowych grafen / TMD [141–143]. Jako punkt referencyjny przyjmuje się nie naprężoną oraz pozbawioną dodatkowych domieszek, quasi-swobodną warstwę badanego materiału [141]. Konieczność zastosowania wyników dla punktu referencyjnego powoduje, że problematycznym staje się wyznaczenie bezwzględnych wartości poziomów naprężenia i domieszkowania. Jednakże możliwe jest wyznaczenie względnych zależności tych efektów w funkcji ilości warstw $PtSe_2$ oraz temperatury. Na Rys. 4.15 przedstawiono wykresy korelacyjne dla pomiarów w RT oraz w zmiennej temperaturze. Analiza wykresu dla układów w RT (Rys. 4.15a) wskazuje na wysoką homogeniczność układów cienkowarstwowych, dla których rejestrowane wartości są silnie skupione wokół wartości średniej. Dla próbek eksfoliowanych mechanicznie (kryształu oraz płátka $PtSe_2$) obserwowany rozrzut pomiarowy wskazuje na obecność licznych defektów powierzchniowych, wpływających na położenie obu modów charakterystycznych (E_g i A_{1g}).

Dla układów warstwowych pozycja punktów pomiarowych względem kryształu $PtSe_2$ wskazuje na występowanie efektów związanych dodatkowymi naprężeniami oraz domieszkowaniem. Są one związane z oddziaływaniem warstw z podłożem Al_2O_3 . Szczególnie widoczne jest to dla układów 1ML oraz 2ML $PtSe_2$ / Al_2O_3 , których położenia modów E_g oraz A_{1g} przesunięte są względem pozostałych układów. Sugeruje to na wzrost wpływu oddziaływania warstwa-podłoże ze zmniejszaniem ilości warstw $PtSe_2$ w układzie i wynika głównie z niedopasowania sieciowego układu wynoszącego około 20 % [114]. Ich pozycja na diagramie odpowiada naprężeniom o charakterze ściskającym [141–143]. Równocześnie wzajemne przesunięcia punktów na diagramie dla układów odpowiadają różnym wartościom efektywnej koncentracji ładunków elektrycznych. Efekt ten jest ponownie widoczny dla układów 1ML oraz 2ML $PtSe_2$ / Al_2O_3 . Wzrost koncentracji nośników ładunku można tłumaczyć: transferem ładunku z podłoża, oddziaływaniami van der Waalsa, które wiążą elektrony na interfejsie $PtSe_2$ / Al_2O_3 , oraz na powierzchni w wyniku wiązań fizycznych z molekułami zaadsorbowanymi na powierzchni $PtSe_2$ np. O_2 oraz H_2O [141–144]. Oddziaływania fizyczne zwiększają zatem koncentrację względną nośników typu p [142, 144]. Zjawiska te powodują, że wypadkowy ładunek występujący w warstwie stanowi superpozycję tych efektów z naturalnie występującymi ładunkami w warstwach $PtSe_2$. Widoczny rozrzut wartości pomiarowych dla kryształu oraz płátka $PtSe_2$ można dopasować do zależności liniowej: ($A_{1g} = a \times E_g + b$), których parametry przedstawiono w Tab. 4.7.

Wpływ temperatury na badane układy przedstawiono na Rys. 4.15b. Dla wszystkich badanych układów zaobserwowano liniową zależność zmian



Rysunek 4.15: Wykresy korelacyjne dla układów cienkowarstwowych $PtSe_2 / Al_2O_3$ oraz kryształu objętościowego $PtSe_2$: a) w RT, b) w zakresie temperatur 273–523 [K]. Czerwona strzałka wskazuje kierunek zmian podczas wzrostu temperatury

we wzajemnej relacji modów $A_{1g} = f(E_g)$ w funkcji temperatury. Dopasowane parametry funkcji liniowych opisujące omawiane zależności przedstawiono w Tab.4.7. Wzrost temperatury powoduje przesuwanie się punktów

4.3. Wykresy korelacyjne

Układ	a [cm^{-1}]	b [/]	R
Kryształ $PtSe_2$ RT	104 (3)	0,58 (0,02)	0,91
Płatek $PtSe_2$ RT	120.3 (1,2)	0,49 (0,01)	0,98
Kryształ $PtSe_2$ T	90 (3)	0,65 (0,01)	0,98
Płatek $PtSe_2$ T	126 (5)	0,46 (0,03)	0,96
1L $PtSe_2$	98 (6)	0,61 (0,03)	0,92
2L $PtSe_2$	42 (7)	0,92 (0,04)	0,94
3L $PtSe_2$	22 (7)	1,04 (0,04)	0,98
5L $PtSe_2$	85 (6)	0,68 (0,03)	0,97
10L $PtSe_2$	71 (2)	0,75 (0,01)	0,99

Tabela 4.7: Dopasowane wartości współczynników funkcji liniowej (wraz z niepewnością dopasowania) dla zależności korelacyjnych (Rys.4.15)

pomiarowych w kierunku lewego, dolnego narożnika diagramu korelacyjnego ze wzrostem temperatury. Oznacza to modyfikację naprężeń w kierunku rozciągającym oraz zmniejszenie efektywnej koncentracji ładunków typu p. Zjawiska te wynikają z osłabienia oddziaływań fizycznych w funkcji temperatury w wyniku wzrostu średniej energii ładunków prowadzącej do obniżenia energii wiązania w układzie zarówno w przypadku oddziaływań warstwa-podłoże jak i warstwa-molekuły. Procesem wpływającym na poziomy naprężeń są różnice wartości współczynników termicznej rozszerzalności liniowej warstw $PtSe_2$ i Al_2O_3 . Przedstawiona analiza ma charakter jakościowy. Zaobserwowane zależności liniowe wskazują na podobne zachowanie badanych układów niezależnie od ilości warstw $PtSe_2$.

Rozdział 5

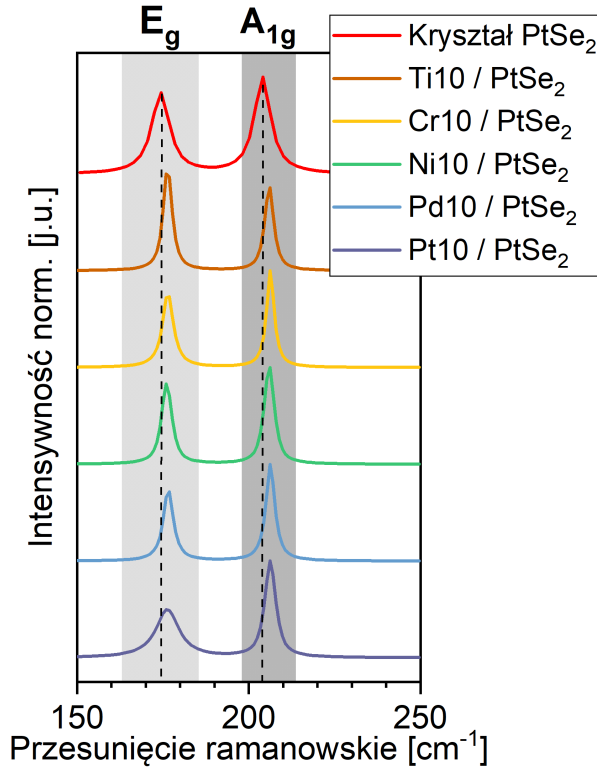
Właściwości interfejsów metal / $PtSe_2$

W pracy przeprowadzono kompleksową analizę pięciu interfejsów metal / $PtSe_2$ dla wybranych metali: Ti, Cr, Ni, Pd oraz Pt. Powyższe metale wybrano, ponieważ stanowią one typowe materiały wykorzystywane w warstwach buforowych elektrod [92, 145–147]. W pracy przeanalizowano dwie, standardowo stosowane, grubości warstw metalu buforowego wynoszące: 10 [nm] oraz 15 [nm] [148–150]. Wyrzewanie układów metal / $PtSe_2$ dostosowano do: wytrzymałości termicznej warstwy $PtSe_2$ oraz zgodności z zakresem wytwarzania urządzeń w technologii CMOS (do 763 [K]). Procedura wytwarzania próbek została omówiona w Rozdz. 3. W celu kompleksowej analizy wykorzystano pomiary metodami RS oraz XPS, uzupełnione o obrazowanie powierzchni za pomocą AFM i SEM. Każdy z badanych układów charakteryzowano bezpośrednio po depozycji warstwy metalicznej oraz wygrzewaniu w temperaturze 673 [K]. Zastosowanie spektroskopii XPS pozwoliło na określenie składu chemicznego układów (w tym potencjalnych zanieczyszczeń). Wyznaczono także krzywe dyfuzji spontanicznej atomów (dla układów pod depozycji metalu) oraz termicznej (po wygrzewaniu w atmosferze ochronnej). Dla każdego z wysokorozdzielczych pomiarów XPS dokonano analizy widm stanów atomowych w obszarze energii atomów: Pt, Se i osadzanego metalu. Pozwoliło to na wyznaczenie wartości przesunięć chemicznych oraz korelację uzyskanych wartości z związkami chemicznymi powstającymi w układzie. Rozdział ten kończy analiza morfologii powierzchni technikami mikroskopowymi AFM i SEM.

5.1 Wyniki spektroskopii Ramana

Wybór podłoża w postaci kryształu $PtSe_2$ zapewnia stabilność, powtarzalność pomiarów oraz jednorodność powierzchni. Szczególnie w porównaniu do osadzania mechanicznie eksfoliowanych płatków na podłożu izolującym np.

Si_xO_y . Przed depozycją warstwy metalicznej krysztaly oczyszczono z wykorzystaniem procesu eksfoliacji mechanicznej, by uzyskać czystą i niezmodyfikowaną powierzchnię, której jakość weryfikowano techniką RS oraz pomiarami mikroskopowymi. Po osadzeniu warstwy metalicznej i wygrzewaniu przeprowadzano mapowania ramanowskie w wybranych obszarach o powierzchni $10 \times 10 [\mu m^2]$. Uzyskane mapy ramanowskie wszystkich badanych układów zestawiono w Rozdz.9. Na Rys. 5.1 przedstawiono uśrednione dla 121 krzywych widma RS w zakresie 150–255 $[cm^{-1}]$ uzyskane podczas mapowania ramanowskiego dla układów o grubości warstwy metalicznej 10 [nm] po procesie depozycji.



Rysunek 5.1: Uśrednione widma ramanowskie dla badanych układów metal 10 [nm] / $PtSe_2$ bezpośrednio po depozycji metalu

Porównując uzyskane dane z wynikami dla niemodyfikowanego kryształu $PtSe_2$ (Fig. 4.2 i Tab. 4.1), nie obserwuje się istotnej modyfikacji położenia obu badanych modów E_g i A_{1g} . Podkreślić należy zwiększenie jednorodności powierzchni, widoczne dla wszystkich badanych układów metal / $PtSe_2$ (poza Pt10) (Rozdz. 9, Rys. 9.1, 9.2). Wyznaczone średnie wartości wskazują na przesunięcie ku czerwieni pozycji obu badanych modów (z wyłączeniem układu Ni10 / $PtSe_2$) (Tab. 5.1). W układzie zawierającym Ni widoczne jest przesunięcie położenia modów $PtSe_2$ ku fioletowi wynoszące $\sim 1 [cm^{-1}]$. W próbkach nie obserwuje się dodatkowych modów

5.1. Wyniki spektroskopii Ramana

pochodzących od wiązań metal / $PtSe_2$. Z uwagi na głębokość wnikania promieniowania laserowego, wynoszącą ok. 10 [nm] nie można wykluczyć ich obecności w objętości.

Analizując wyniki RS układów metal 10 / $PtSe_2$ po procesie wygrzewania, nie zarejestrowano modów wiązań metal / $PtSe_2$. Dla układu Ni10 / $PtSe_2$ H zarejestrowano wartości energii modów zbliżone do kryształu, z nieznacznym ich przesunięciem ku czerwieni, wynoszącym średnio 0,5 [cm^{-1}] (Tab. 5.1). Dla układu Pt10 / $PtSe_2$ H, po wygrzewaniu, zaobserwowano przesunięcie ku czerwieni, w porównaniu do rejestrowanych wartości przed wygrzewaniem, wynoszące: 0,4 [cm^{-1}] dla E_g i 0,1 [cm^{-1}] dla A_{1g} . Dla pozostałych badanych układów wyznaczone wartości położenia modów w porównaniu do układów w RT wykazują przesunięcie o 0,1 [cm^{-1}], w porównaniu do pomiarów po depozycji.

Tabela 5.1: Uśrednione wartości przesunięć ramanowskich modów E_g oraz A_{1g} oraz stosunków intensywności modów w pikie IA_{1g} / IE_g dla warstw metalicznych o grubości 10 [nm] osadzonych na kryształ $PtSe_2$

Próbka	E_g	ΔE_g	A_{1g}	ΔA_{1g}	IA_{1g} / IE_g	$\Delta(IA_{1g} / IE_g)$
	[cm ⁻¹]				[j.u.]	
Pomiary w RT						
Kryształ $PtSe_2$	176,5	0,5	206,7	0,3	0,8	0,1
Ti10 / $PtSe_2$	176,3	0,1	206,0	0,1	0,8	0,1
Cr10 / $PtSe_2$	176,6	0,1	206,2	0,1	1,2	0,1
Ni10 / $PtSe_2$	175,7	0,4	205,6	0,2	1,1	0,1
Pd10 / $PtSe_2$	176,8	0,2	206,4	0,1	1,4	0,2
Pt10 / $PtSe_2$	176,2	0,5	206,2	0,3	1,5	0,4
Pomiary po obróbce termicznej						
Ti10 / $PtSe_2$ H	176,4	0,1	206,1	0,1	0,8	0,1
Cr10 / $PtSe_2$ H	176,5	0,1	206,1	0,1	1,2	0,2
Ni10 / $PtSe_2$ H	176,1	0,1	206,2	0,1	1,4	0,1
Pd10 / $PtSe_2$ H	176,7	0,3	206,5	0,1	1,4	0,2
Pt10 / $PtSe_2$ H	176,6	0,4	206,3	0,3	1,3	0,4

Analizując stosunki intensywności modów IA_{1g} / IE_g w pikie rejestrowanych dla warstw metalicznych o grubościach 10 [nm] (Tab. 5.1 oraz Rys. 9.3), zaobserwowano znaczne zróżnicowanie wartości dla badanych warstw metalicznych. Wyznaczone stosunki dla układów po osadzeniu metali wskazują na dominację modu A_{1g} dla wszystkich badanych układów, z wyłączeniem układu Ti10 / $PtSe_2$. Wpływ obróbki termicznej na warto-

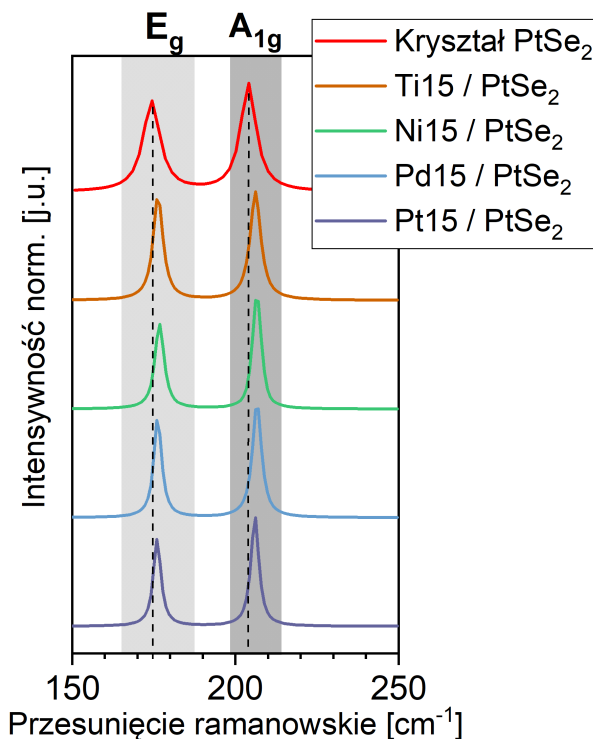
ści stosunków intensywności widoczny jest tylko dla układu Ni10 / $PtSe_2$ H. Dla warstwy metalicznej Ni wykazano wzrost stosunku modów A_{1g} / E_g co sugeruje zmniejszenie populacji wakansów Se [109].

Tabela 5.2: Wyznaczone wartości średnie parametru FWHM modów E_g oraz A_{1g} $PtSe_2$ dla badanych układów zawierających warstwę metaliczną o grubości 10 [nm]

	FWHM			
Próbka	E_g	ΔE_g	A_{1g}	ΔA_{1g}
	[cm ⁻¹]			
Pomiary w RT				
Kryształ $PtSe_2$	5,9	0,5	5,2	0,3
Ti10 / $PtSe_2$	3,3	0,5	3,3	0,3
Cr10 / $PtSe_2$	3,4	0,4	3,2	0,3
Ni10 / $PtSe_2$	5,6	1,0	3,3	0,5
Pd10 / $PtSe_2$	4,0	0,5	3,3	0,2
Pt10 / $PtSe_2$	4,9	1,7	3,8	0,9
Pomiary po obróbce termicznej				
Ti10 / $PtSe_2$ H	3,3	0,2	3,3	0,2
Cr10 / $PtSe_2$ H	3,3	0,4	3,2	0,4
Ni10 / $PtSe_2$ H	3,7	0,1	3,4	0,1
Pd10 / $PtSe_2$ H	4,6	0,8	3,7	0,4
Pt10 / $PtSe_2$ H	3,9	1,4	4,6	1,2

Kolejnym parametrem spektralnym RS jest FWHM, który stanowi miarę zmian w strukturze krystalicznej badanego materiału i pozwala na określenie amorficzności badanego układu [151]. Analizując wyniki przedstawione w Tab. 5.2 można zaobserwować, że niezależnie od rodzaju osadzonej warstwy metalicznej, wartość FWHM ulega zmniejszeniu, w porównaniu do niezmodyfikowanego kryształu $PtSe_2$. Układy Ti10 oraz Cr10 cechują się najmniejszą wartością szerokości połówkowej obu badanych modów (E_g oraz A_{1g}), wynoszącą odpowiednio 3,3 i 3,3 [cm⁻¹] dla Ti10 oraz 3,4 i 3,2 [cm⁻¹] dla Cr10. Układ Pd10 / $PtSe_2$ H jako jedyny wykazuje wzrost parametru FWHM obu modów $PtSe_2$ po wygrzewaniu. Niepewność przypadkowa rejestrowana dla układu po wygrzewaniu ulega zwiększeniu, co sugeruje zwiększenie amorficzności powierzchni układu. Dla układu Pt10 / $PtSe_2$ H wartość FWHM modu E_g przyjmuje większe wartości bezpośrednio po depozycji warstwy Pt, w porównaniu do sytuacji po wygrzewaniu, wskazując na wzrost jednorodności warstwy metalicznej. W przeciwieństwie do modu A_{1g} , dla którego wygrzewanie powoduje wzrost średniej wartości FWHM

oraz jej niepewności przypadkowej. Zależność tę można tłumaczyć wzrostem nieuporządkowania drgań atomów Se w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (mod A_{1g}) [152]. Efekt ten skorelowany powinien być ze zmniejszeniem intensywności danego modu. Przedstawiony w Tab. 5.1 stosunek intensywności obu modów nie ulega zmianie. Obserwacje te sugerują wzrost liczby wakansów Se, co zostanie omówione podczas analizy pomiarów XPS w podrozdziale 5.2. Po wygrzaniu układu zawierającego Ni zaobserwowano jego relaksację oraz zmniejszenie wartości szerokości połówkowych modu E_g oraz ich niepewności przypadkowych do wartości zbliżonych do układów Ti oraz Cr.



Rysunek 5.2: Uśrednione widma Ramana dla układów o grubościach warstwy metalicznych 15 [nm] / $PtSe_2$ bezpośrednio po depozycji metalu

Pomiary RS dla warstw metalicznych o grubościach 15 [nm] przedstawiono na Rys. 5.2, a wyznaczone wartości parametrów widm zebrano w Tab. 5.3. W przypadku układów $Cr15 / PtSe_2(H)$ nastąpiło całkowite wytłumienie sygnału rozpraszania Ramana pochodzącego od kryształu $PtSe_2$. Analizując położenie centrów modów dla pozostałych układów po depozycji metalu, widoczne jest przesunięcie ku fioletowi względem niezmodyfikowanego kryształu $PtSe_2$. Największe różnice widoczne są dla układu $Ni15 / PtSe_2$, wykazując przesunięcie o wartości $1,4 [cm^{-1}]$ dla modu E_g . Dla tego układu zwiększenie grubości warstwy metalicznej zmienia kierunek przesunięcia z przesunięcia ku czerwieni na przesunięcie ku fioletowi. Sta-

nowi to unikalną właściwość tego układu. Analiza spektralna wykonana po wygrzaniu układów pozwala podzielić badane układy na dwie grupy: układy dla których nie zarejestrowano przesunięcia położenia modów E_g i A_{1g} (Ti15 / $PtSe_2H$ i Pd15 / $PtSe_2H$) względem wartości po depozycji warstwy metalicznej oraz układy wykazujące zmianę położenia modów na skutek wygrzewania (Ni15 / $PtSe_2H$ oraz Pt15 / $PtSe_2H$). Wyznaczone mapy rozkładu przestrzennego położenia obu modów RS przedstawiono w Rozdz. 9 na Rys. 9.1,9.2. Uzyskane wartości niepewności przypadkowych oraz mapy rozkładu przestrzennego nie wykazują istotnego wpływu procesu wygrzewania na jednorodność osadzonych warstw metalicznych.

Tabela 5.3: Uśrednione wartości położenia modów E_g oraz A_{1g} oraz stosunków intensywności modów w pikie IA_{1g} / IE_g , dla badanych warstw metalicznych o grubości 15 [nm] osadzonych na kryształach $PtSe_2$

Próbka	E_g	ΔE_g	A_{1g}	ΔA_{1g}	IA_{1g} / IE_g	$\Delta(IA_{1g} / IE_g)$
	[cm ⁻¹]				[j.u.]	
Pomiary w RT						
Kryształ $PtSe_2$	176,5	0,5	206,7	0,3	0,8	0,1
Ti15 / $PtSe_2$	176,1	0,1	206,1	0,1	1,2	0,1
Ni15 / $PtSe_2$	176,9	0,1	206,6	0,1	1,2	0,1
Pd15 / $PtSe_2$	176,4	0,3	206,2	0,2	1,6	0,3
Pt15 / $PtSe_2$	176,0	0,1	206,0	0,1	1,4	0,1
Pomiary po obróbce termicznej						
Ti15 / $PtSe_2H$	176,2	0,1	206,2	0,1	1,2	0,1
Ni15 / $PtSe_2H$	176,7	0,1	206,6	0,1	1,4	0,1
Pd15 / $PtSe_2H$	176,4	0,3	206,2	0,2	1,4	0,3
Pt15 / $PtSe_2H$	176,2	0,1	206,1	0,1	1,4	0,1

Analizując wartości stosunków intensywności modów (IA_{1g} / IE_g) dla układów o grubości warstwy metalicznej 15 [nm], nie zaobserwowano wpływu zwiększenia grubości metalu na obserwowane wyniki, w porównaniu do układów o mniejszej grubości (przedstawione w Tab. 5.4 oraz na Rys. 9.3). Dla układu Ti15 / $PtSe_2$ zarejestrowano wzrost stosunku intensywności IA_{1g} / IE_g od wartości: 0,8 [j.u.] dla Ti10 / $PtSe_2$ do wartości: 1,2 [j.u.] dla Ti15 / $PtSe_2$. Wskazuje to na wzrost intensywności drgań prostopadłych do płaszczyzny. Mapy rozkładu przestrzennego, zamieszczone w Rozdz. 9, wskazują na istnienie obszarów o zróżnicowanej wartości IA_{1g} / IE_g , jednakże wygrzewanie nie wywiera istotnego wpływu na rozkład przestrzenny tych wartości (z wyłączeniem układu Ti15 / $PtSe_2$).

Uzyskane wartości FWHM dla układów metal 15 [nm] / $PtSe_2$ przed-

5.1. Wyniki spektroskopii Ramana

Tabela 5.4: Uśrednione wartości FWHM modów E_g oraz A_{1g} $PtSe_2$ dla układów zawierających warstwę metaliczną o grubości 15 [nm]

	FWHM			
Próbka	E_g	ΔE_g	A_{1g}	ΔA_{1g}
	[cm ⁻¹]			
Pomiary w RT				
Kryształ $PtSe_2$	5,9	0,5	5,2	0,3
Ti15 / $PtSe_2$	4,0	0,1	3,9	0,1
Ni15 / $PtSe_2$	3,5	0,2	3,5	0,1
Pd15 / $PtSe_2$	3,8	0,8	3,4	0,5
Pt15 / $PtSe_2$	3,2	0,1	3,2	0,1
Pomiary po obróbce termicznej				
Ti15 / $PtSe_2H$	3,9	0,1	3,9	0,1
Ni15 / $PtSe_2H$	3,7	0,2	3,2	0,1
Pd15 / $PtSe_2H$	5,3	1,4	4,1	0,8
Pt15 / $PtSe_2H$	3,4	0,1	3,3	0,1

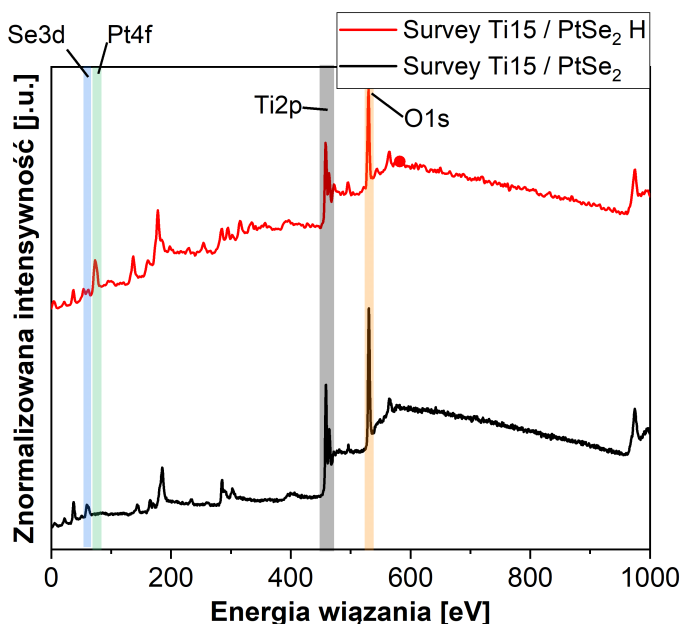
stawiono w Tab. 5.4. Bezpośrednio po depozycji oraz wygrzewaniu układu Ti15 / $PtSe_2$, zaobserwowano zwiększenie amorficzności struktury krystalicznej, w porównaniu do Ti10 / $PtSe_2$). Efekt ten spowodował wzrost wartości FWHM o 0,7[cm⁻¹] dla warstwy o większej grubości. Odwrotną sytuację zaobserwowano w przypadku układu Ni15 / $PtSe_2$, w którym depozycja grubszej warstwy metalu znacząco zmniejszyła FWHM do wartości: 3,5 [cm⁻¹] po depozycji oraz 3,2 [cm⁻¹] po wygrzewaniu. Średnia zmiana parametru FWHM w porównaniu do układu Ni10 / $PtSe_2$ wynosi: -2,0 [cm⁻¹]. Wartości te znacznie przekraczają niepewności przypadkowe, co potwierdza powstanie warstwy o większej jednorodności w przypadku grubości 15 [nm]. Pomiary potwierdzają wysoką stabilność chemiczną i brak wpływu obróbki termicznej na kryształ $PtSe_2$. Układ Pd15 / $PtSe_2$ po depozycji nie wykazuje zmian wartości parametru FWHM w porównaniu do układu Pd10 / $PtSe_2$. Zaobserwowano natomiast zwiększenie tej wartości o +1,5 [cm⁻¹] w efekcie wygrzewania. Pozwala to wnioskować o wzroście koncentracji wakansów Se lub zwiększeniu amorficzności warstwy $PtSe_2$. Ostatni z badanych układów Pt15 / $PtSe_2(H)$ wykazuje zmniejszenie wartości parametru FWHM w porównaniu do Pt10 / $PtSe_2(H)$, przyjmując wartości FWHM dla obu modów wynoszące: 3,2 [cm⁻¹] po depozycji (o różnicy wynoszącej: -1,7 [cm⁻¹]). Podsumowując, analiza wartości FWHM prowadzi do wniosku, że w przypadku układów metal / $PtSe_2$ bardziej optymalną grubością metalu buforowego jest 15 [nm]. Z punktu widzenia pomiarów RS, najbardziej optymalnym wy-

dają się być warstwy: Ti 15 [nm] lub Ni 15 [nm], wykazujące największą stabilność termiczną oraz jednorodność.

5.2 Wyniki spektroskopii XPS

W niniejszym rozdziale przedstawiono trzy rodzaje pomiarów XPS wraz z ich analizą. Dla każdego z badanych układów uwzględniono odpowiednio: pomiary typu Survey, krzywe dyfuzji oraz pomiary HR w zakresie energii danego stanu atomowego. W przypadku pomiarów HR wykonano dopasowanie modów składowych, a wyznaczone parametry spektralne zestawiono w Rozdz. 10. Dodatkowo zamieszczono przykładowe widma dla każdego z badanych stanów, wraz z oznaczeniem ich modów składowych odpowiadających stanom podstawowym i biwalencyjnym.

5.2.1 Układy Ti / $PtSe_2$



Rysunek 5.3: Wykres Survey dla układu Ti15 / $PtSe_2(H)$

Na Rys. 5.3 przedstawiono widmo XPS typu Survey powierzchni układu Ti15 / $PtSe_2$ (czarna krzywa) oraz Ti15 / $PtSe_2(H)$ (czerwona krzywa). Zaznaczono również charakterystyczne piki odpowiadające stanom atomowym: Pt4f (zielony obszar), Se3d (niebieski obszar), O1s (pomarańczowy obszar) oraz Ti2p (szary obszar). W przypadku stanów pochodzących od atomów Pt, Se oraz O, kolorystyka ta będzie stosowana konsystently w ramach całej pracy, natomiast w przypadku stanów pochodzących od warstwy

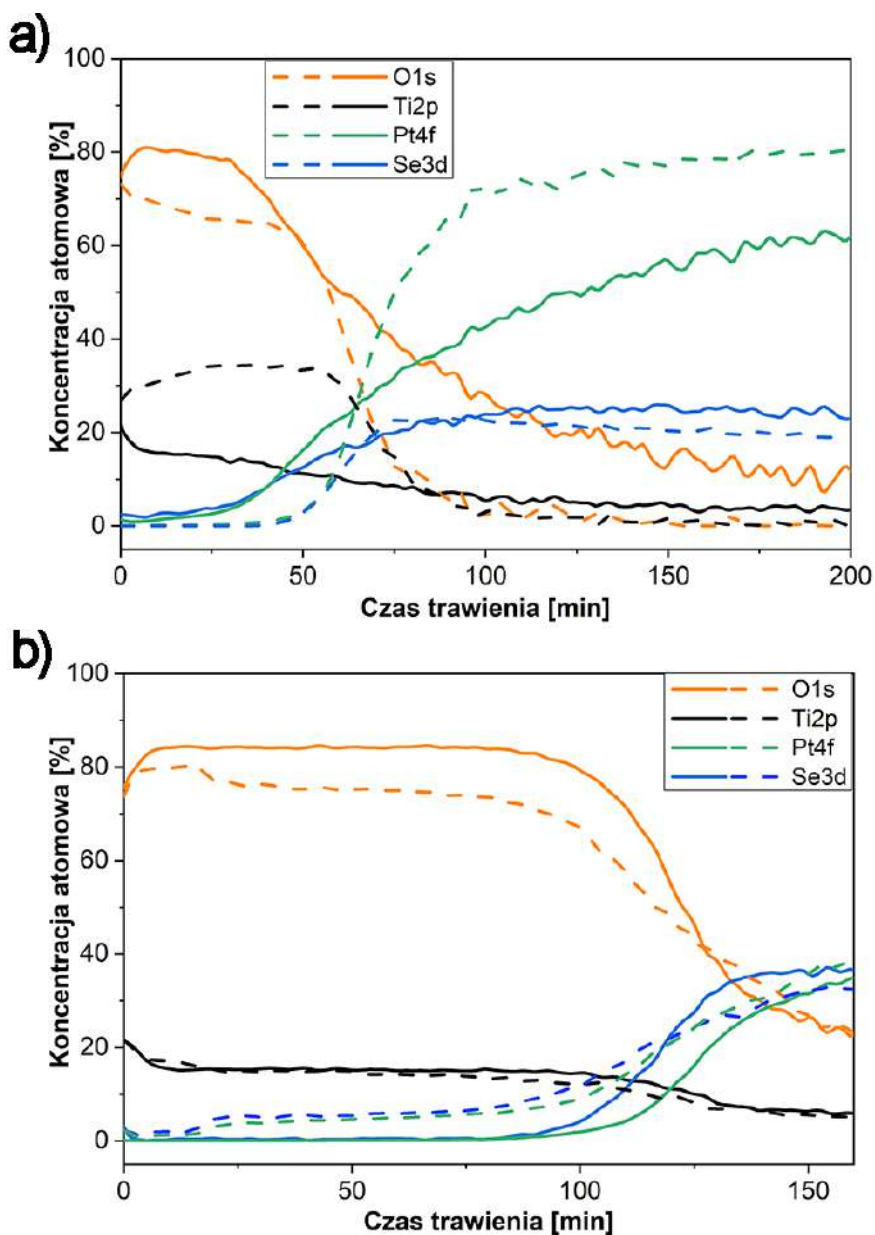
metalicznej, każdy z metali oznaczono charakterystycznym kolorem, pozwalającym na jego łatwą identyfikację. Na omawianym Rys. 5.3 widoczny jest brak modów pochodzących od innych pierwiastków. Równocześnie obserwowane są piki satelitarne, pochodzące od atomów składowych układu. W dalszym kroku analizowano wpływ wygrzewania układu, po którym widoczny jest wzrost intensywności znormalizowanej pików pochodzących od stanu Pt4f oraz jednoczesny spadek intensywności pozostałych pików rejestrowanych w układzie.

Wyznaczone krzywe dyfuzji dla układów Ti10 / $PtSe_2$ i Ti15 / $PtSe_2$ przedstawiono na Rys. 5.4 linią ciągłą. Analogiczne pomiary wykonano dla układów Ti10 / $PtSe_2H$ i Ti15 / $PtSe_2H$, oznaczając na odpowiednich wykresach koncentrację poszczególnych atomów linią przerywaną.

W przypadku układu Ti10 / $PtSe_2(H)$ (Rys. 5.4a) widoczne jest formowanie się faz mieszanych w obszarze interfejsu, na skutek dyfuzji spontanicznej (w RT) oraz wymuszonej obróbką termiczną. Analizując stan O1s, odpowiadający za utlenieniu analizowanego układu, zauważono, że mimo zastosowania atmosfery ochronnej podczas procesu wygrzewania wzrosła procentowa zawartość tlenu w analizowanym interfejsie o $\sim 10 - 25\%$. Należy zaznaczyć, iż są to dane jakościowe, nie pozwalające na dokładne wyznaczenie wartości koncentracji atomów składowych na danej głębokości, a jedynie ich wzajemne proporcje. Można również zaobserwować oczyszczanie się układu z atomów O na skutek obróbki termicznej. Dla próbki bezpośrednio po depozycji, dla głębokości odpowiadającej $t_s=100$ [min.], koncentracja atomów O wynosiła $\sim 30\%$, natomiast po wygrzaniu badanie po 200 cyklach sputteru wykazywało koncentracje na poziomie $\sim 10\%$ (przy porównywalnej koncentracji atomów Ti, który jest pierwiastkiem o wysokiej tendencji do utleniania). Pozwala to wnioskować o powstawaniu wiązań Se-O lub o wbudowywaniu się atomów O w wakanse Se w strukturze $PtSe_2$.

W przypadku układu Ti15 / $PtSe_2(H)$ (Rys. 5.4b) zaobserwowano brak wpływu wygrzewania na zmianę koncentracji atomów O. W obu analizowanych przypadkach tlen jest dominującym ilościowo pierwiastkiem na powierzchni, wykazując jedynie niewielkie różnice względem pomiarów po depozycji oraz po wygrzaniu. Nie zaobserwowano także zwiększonej dyfuzji do głębszych warstw układu w wyniku wygrzewania. Pozwala to wnioskować, że zwiększenie grubości warstwy Ti ogranicza wnikanie atomów O układu oraz tworzenia się tlenków w głębi układu. Warto zauważyć, że poziom udziału procentowego pochodzącego od stanu O1s na powierzchni układu jest w każdym z omawianych przypadków zbliżony do $\sim 80\%$, co pozwala zakładać, że powierzchnia układu została w znacznym stopniu utleniona. Porównując wartości koncentracji atomów Ti, można wnioskować o powstaniu warstwy TiO_2 (ditlenku tytanu (IV)) dla 10 nm Ti oraz TiO_4 dla układów Ti15 / $PtSe_2$.

Analizując koncentrację atomów Pt oraz Se, w przypadku układu Ti10 $PtSe_2$, zaobserwowano różnicę w stechiometrii atomowej w porównaniu do kryształu $PtSe_2$ (Rys. 4.5 w Rozdz. 4.1), przyjmując wartości stosunku



Rysunek 5.4: Krzywe dyfuzji dla układu a) Ti10 / $PtSe_2$ b) Ti15 / $PtSe_2$ (linia ciągła bezpośrednio po depozycji metalu; linia przerywana po wygrzaniu do 673 [K])

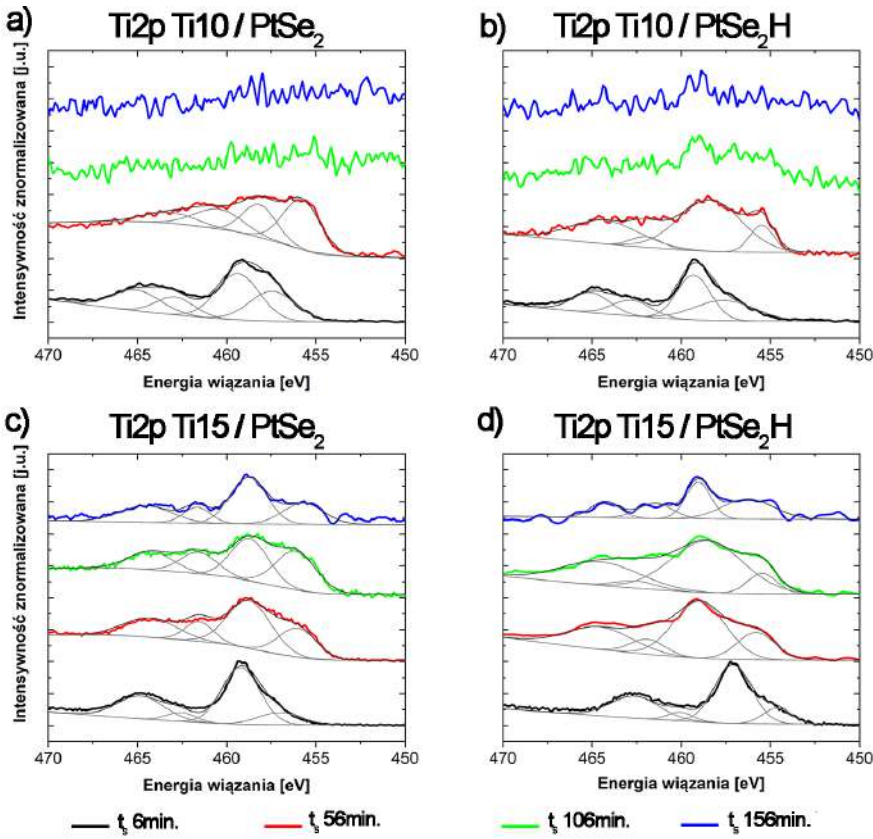
Pt:Se odpowiednio: 67:22 dla Ti10 / $PtSe_2$ oraz 80:20 dla Ti10 / $PtSe_2H$. Dla układów o większej grubości warstwy metalicznej, wyznaczone stosunki Pt:Se wynoszą odpowiednio: 36:45 dla Ti15 / $PtSe_2$ oraz 38:32 dla Ti15 / $PtSe_2H$. Uzyskane wyniki oznaczają wzrost koncentracji wakansów Se

w układzie, a wygrzewanie nie wywiera znaczącego wpływu na stechiometrię $PtSe_2$, niezależnie od początkowej grubości warstwy Ti, jednakże zwiększenie grubości warstwy Ti dwukrotnie zmniejsza ilość powstających wakansów Se. Główny wpływ na stechiometrię układu zdaje się mieć proces depozycji magnetronowej, jakiemu był poddany kryształ $PtSe_2$ podczas nanoszenia warstw metalicznych [153].

Analizując uzyskane wyniki dla krzywych dyfuzji w układach zawierających Ti, przeanalizowano także formowanie się faz mieszanych w układzie. Wyniki dla układ Ti10 / $PtSe_2$ (Rys. 5.4a) wskazują na formowanie się fazy zawierającej Ti:Pt:Se w wąskim obszarze interfejsu. Zaobserwowano również dyfuzję atomów Ti w głąb kryształu objętościowego oraz dyfuzję atomów Pt oraz Se w przeciwnym kierunku. Dla układu Ti10 / $PtSe_2$ nie zaobserwowano obecności dyfuzji atomowej w układzie. W przypadku układu Ti15 / $PtSe_2$ nie obserwowano dyfuzji atomów Ti, zarówno dla układu po depozycji oraz wygrzewaniu. Proces wygrzewania powoduje natomiast dyfuzję atomów Pt i Se w głąb warstwy metalicznej.

Na Rys. 5.5 przedstawiono pomiary HR stanu Ti2p, wraz z dekonwolucją dla stanu atomowego Ti2p, w układach Ti10 / $PtSe_2$ (H) (Rys. 5.5 a,b oraz Tab. 10.1) oraz Ti15 / $PtSe_2$ (H) (Rys. 5.5 c,d oraz Tab. 10.2). Podczas analizy zmian rejestrowanych w widmach Ti dla układu Ti10 / $PtSe_2$ (H) (Rys. 5.5a,b), zarejestrowano piki Ti2p jedynie dla $t_s=6-56$ [min.], zarówno po depozycji oraz wygrzaniu, odpowiadające stanom $Ti2p_{\frac{3}{2}}$ oraz $Ti2p_{\frac{1}{2}}$. Przedstawione w Tab. 10.1 a dopasowania poszczególnych modów odpowiadają energiom wiązań dla stanów Ti(II), Ti(III) oraz Ti(IV) [154]. W widmach jednocześnie nie zaobserwowano stanu Ti(0), typowego dla nieutlenionego tytanu. Potwierdza to wyniki przedstawione na Rys. 5.4a, odnośnie wnikania atomów O w obszar układu oraz jego oddziaływanie chemiczne z Ti. Nie zaobserwowano wpływu wygrzewania na położenie centr modów w badanych t_s . Literaturowo separacja spin-orbita pomiędzy stanem $Ti2p_{\frac{3}{2}}$ oraz $Ti2p_{\frac{1}{2}}$, dla układów Ti-O, przyjmuje wartość $S_{S-O}=5,7$ [eV] [155, 156]. W badanych układach S_{S-O} wynosi odpowiednio 5,58 / 5,47 [eV] ($t_s=6$ [min.]); 4,84 / 5,44 [eV] ($t_s=56$ [min.]) (odpowiednio dla RT/673 [K]). Podane w Tab. 10.1 wartości intensywności integralnej poszczególnych stanów pozwalają określić dominujący stopień utlenienia na powierzchni jako Ti(IV) oraz dodatkowy w postaci Ti(III), natomiast dla drugiej badanej głębokości jako Ti(III) oraz stabilniejszy Ti(II). Świadczy to o tendencji do tworzenia się wysoce reaktywnych związków w postaci Pt_2TiO_4 (titanian platyny) w przypowierzchniowych warstwach oraz wytrącen TiO_2 na interfejsie warstwy metalicznej i PtSe2 [157, 158].

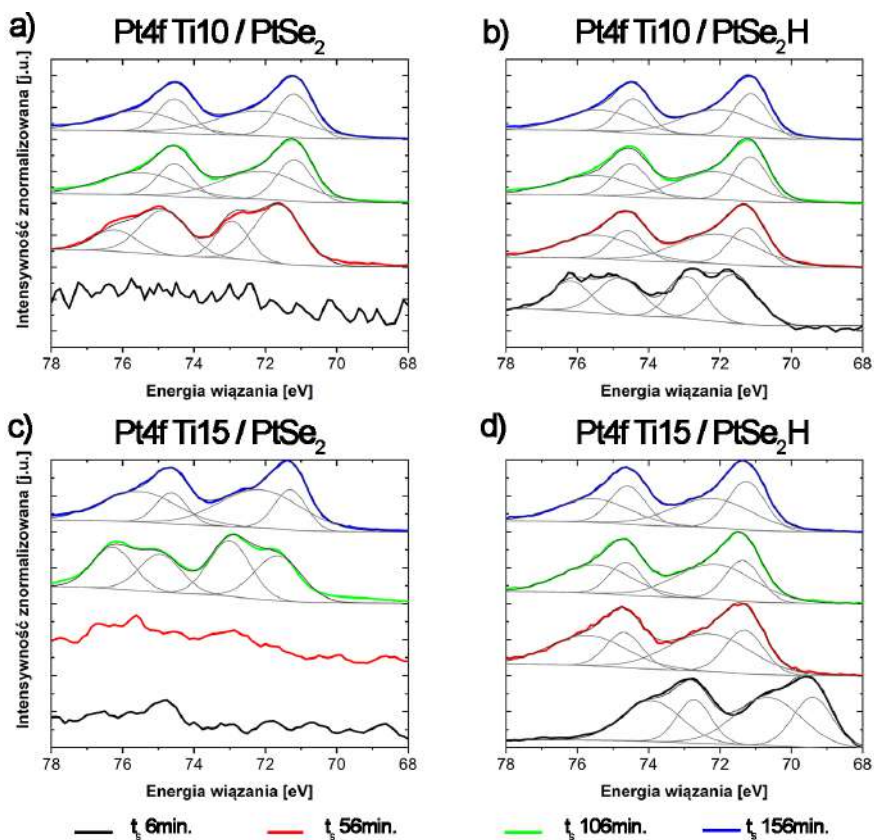
Wybrane pomiary dla układu Ti15 / $PtSe_2$ przedstawiono na Rys. 5.5c. Dla tego układu zarejestrowano stany Ti2p w przedziale $t_s=6-156$ [min.], zarówno dla układu bezpośrednio po depozycji oraz obróbce termicznej. Wyznaczone wartości energii stanów $Ti2p_{\frac{3}{2}}$ oraz $Ti2p_{\frac{1}{2}}$ dla układu Ti15 / $PtSe_2$ wskazują na znaczny stopień utlenienia warstwy metalicznej, co wynika również z energii wiązania odpowiadającej stanom Ti^{3+} i Ti^{4+} .



Rysunek 5.5: Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Ti2p a) Ti10 / $PtSe_2$ b) Ti10 / $PtSe_2H$; c) Ti15 / $PtSe_2$ d) Ti15 / $PtSe_2H$

Równocześnie dla badanego układu nie zarejestrowano energii pochodzącej od stanu podstawowego warstwy metalicznej Ti [154, 155]. Obecność stanów atomowych, odpowiadających wyższym stopniom utlenienia, wskazuje na powstawanie wysoce reaktywnych form Ti np. TiO_4 lub związków Ti-Pt i Ti-Se. Wyniki dla układu Ti15 / $PtSe_2H$ (Rys. 5.5d) wskazują na obecność metalicznego Ti na powierzchni układu ($t_s=6$ [min.]), gdzie widoczne przesunięcie chemiczne w kierunku niższych wartości energii wiązania wskazuje na obecność wytrąceń fazy metalicznej Ti. Podobnie jak w przypadku układu Ti10 / $PtSe_2$, wraz z wnikaniem w głąb układu, rejestrowane intensywności modów stanu Ti2p potwierdzają powstawanie stabilniejszych form związków Ti o stanach utlenienia Ti(III) oraz Ti(II) [155]. Wysoka koncentracja atomowa O sugeruje, że najbardziej prawdopodobne jest powstawanie wiązań Ti-O, jednakże możliwe jest również powstawanie lokalnych wytrąceń Ti-Pt i Ti-Se. Wyznaczone wartości oddziaływania spin-orbita dla poszczególnych t_s w przypadku układu Ti15 / $PtSe_2$ wynoszą: $S_{S-O}=5,57$ / $5,46$ [eV] (6 [min.]);

5,54 / 5,83 [eV] (56 [min.]); 5,49 / 6,53 [eV] (106 [min.]); 5,84 / 5,22 [eV] (156 [min.]), odpowiednio po depozycji oraz wygrzewaniu. Uzyskane wartości zbliżone są do wartości literaturowych dla układów Ti-O_x [155, 156]. Rejestrowane rozbieżności, od wartości literaturowej $S_{S-O}=5,7$ [eV], związane są z ekranowaniem powłoki atomowej $\text{Ti}2p$ przez powstające wiązania, a największe obserwowane rozbieżności odpowiadają wzrostowi koncentracji atomów Pt i Se w składzie atomowym na danej głębokości. Zjawisko to jest powiązane z wpływem niesparowanych elektronów stanu 3d pochodzących od Se, co szczególnie widoczne jest dla układu poddanego wygrzewaniu [159]. Dokładne wartości położenia centrów modów oraz parametry spektralne stanu $\text{Ti}2p$ dla układów $\text{Ti}15 / \text{PtSe}_2(\text{H})$ przedstawiono w Rozdz. 10 w Tab. 10.2a.



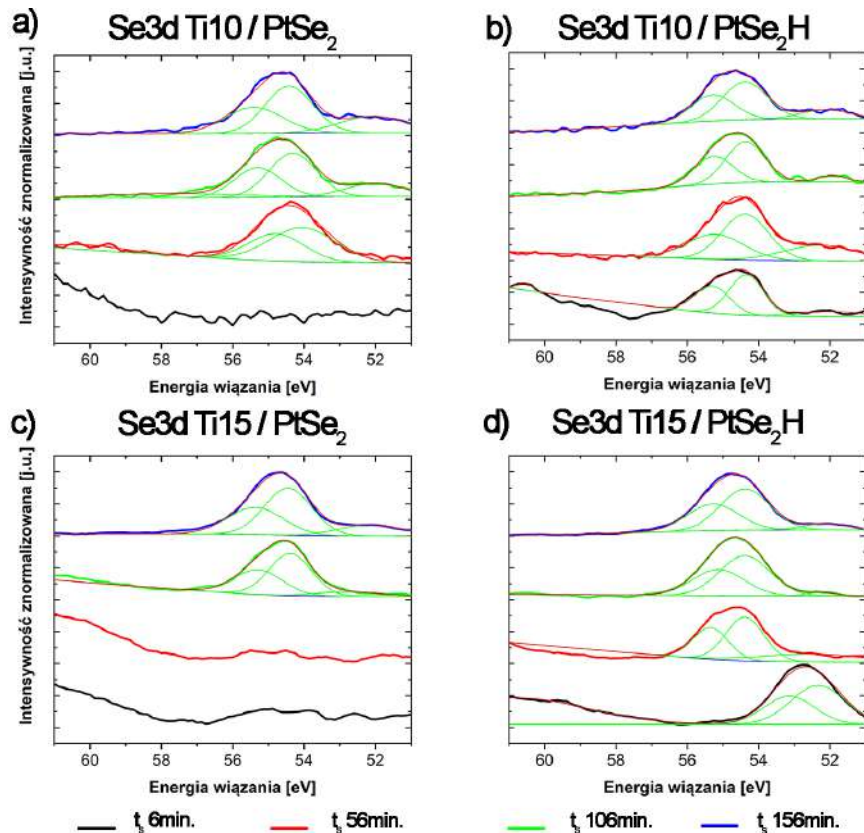
Rysunek 5.6: Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu $\text{Pt}4f$ a) $\text{Ti}10 / \text{PtSe}_2$ b) $\text{Ti}10 / \text{PtSe}_2\text{H}$; c) $\text{Ti}15 / \text{PtSe}_2$ d) $\text{Ti}15 / \text{PtSe}_2\text{H}$

Pomiary HR XPS w zakresie energii stanu $\text{Pt}4f$ przedstawiono na Rys. 5.6 (oraz w tabelach 10.1b i 10.2b w Rozdz. 10). Wszystkie wyniki przedstawiono w odniesieniu do pomiarów HR XPS dla kryształu PtSe_2 , pre-

zentowanych w rozdziale 4.1 na Rys. 4.7. Dla stanu atomowego $Pt4f$, w każdej z analizowanych krzywych dopasowano cztery mody składowe odpowiadające stanom $Pt4f_{7/2}$ oraz $Pt4f_{5/2}$, w tym stany składowe korespondujące ze stopniami utlenienia $Pt(0)$ oraz $Pt(II)$. Dla układu $Ti10 / PtSe_2$ (Rys. 5.6 a oraz w Tab. 10.1b) nie zaobserwowano sygnału stanu $Pt4f$ dla głębokości odpowiadającej $t_s=6$ [min.]. Dla $t_s=56$ [min.] wyznaczono wartość przesunięcia chemicznego głównego modu $Pt 4f_{7/2}^0$ wynoszącą $\Delta E_w=+0,49$ [eV] oraz modu $4f_{5/2}^0$ o wartość $\Delta E_w=+0,26$ [eV]. Stan biwalencyjny ($2+$) wykazuje przesunięcie w stronę niższych wartości energii o $\Delta E_w=-0,14$ [eV] (dla $t_s=56$ [min.]). Oddziaływanie atomów Pt-Ti (jako pierwiastkiem o mniejszej elektroujemności) tłumaczy widoczne przesunięcie w stronę niższych wartości energii, co świadczy o zwiększeniu lokalnej gęstości elektronowej oraz wzroście separacji spin-orbita dla atomów Pt [160]. Uzyskane wartości wskazują na zwiększenie ilości niezwiązanych chemicznie atomów Pt występujących na małej głębokości. Dla pozostałych badanych czasów położenie wszystkich modów charakterystycznych jest zgodne z przesunięciem chemicznym rejestrowanym dla kryształu $PtSe_2$, również z zachowaniem separacji spinowo-orbitalnej. Dodatkowo analiza intensywności poszczególnych modów Pt wykazuje w całym układzie zmianę z dominujących modów biwalentnych, obserwowanych dla kryształu $PtSe_2$, na stan metaliczny $Pt(0)$. Zjawisko to związane jest z procesem desorpcji atomów Se powodującym powstawanie wakansów selenowych w układzie.

Wyniki analizy hybrydyzacji stanu $Pt4f$ dla układów $Ti15 / PtSe_2(H)$ przedstawiono na Rys. 5.6c,d oraz Tab. 10.2. W przypadku pomiarów układu $Ti15 / PtSe_2$ (Rys. 5.6c), dla dwóch pierwszych czasów trawienia t_s , nie zaobserwowano obecności stanu $Pt4f$. Na krzywej wyznaczonej dla $t_s=106$ [min.], zaobserwowano przesunięcie chemiczne położenia stanów $4f_{7/2}^0$ oraz $4f_{5/2}^0$ w kierunku wyższych energii w zakresie $\Delta E_w=+0,4-0,5$ [eV] (w porównaniu do kryształu objętościowego $PtSe_2$). W przypadku $t_s=156$ [min.], metaliczne stany $Pt4f_{7/2}^0$ oraz $Pt4f_{5/2}^0$ przyjmują wartości energii wiązania odpowiadające kryształowi $PtSe_2$, przesunięciu chemicznemu natomiast ulegają stany biwalencyjne. Przesunięcie w stronę niższych energii potwierdza oddziaływanie pomiędzy atomami Ti oraz Pt jako efektu zwiększenia gęstości elektronowej w otoczeniu stanu $Pt4f$. Analiza intensywności modów składowych poszczególnych pików stanu $Pt4f$, dla rozważanych wartości t_s , wykazuje na równorzędny udział stopni utlenienia $Pt(0)$ oraz $Pt(II)$. Wpływ wygrzewania na stany Pt w układzie $Ti15 / PtSe_2H$ (Rys. 5.6d) potwierdza dyfuzję atomów Pt do warstw przypowierzchniowych układu. Podobnie jak dla stanu $Ti2p$, zarejestrowano przesunięcie w stronę wyższych energii, co sugeruje powstawanie wtrąceń Ti-Pt-O. Wartość przesunięcia chemicznego dla $t_s=6$ [min.] wynosi $\Delta E_w=-2,0-3,0$ [eV]. Ponieważ przesunięcia chemiczne wyznaczone dla pozostałych t_s przyjmują wartości odpowiadające energii wiązania w kryształach, potwierdza to istnienie powierzchniowej fazy $PtTiO_2$ lub Pt_2TiO_4 . Podobnie jak w przypadku układu $Ti10 / PtSe_2$, w badanym układzie, oba stany $Pt(0)$ oraz $Pt(II)$ przyjmują zbliżone intensywności

znormalizowane, sugerując porównywalny udział obydwu stopni utlenienia Pt w strukturze układu.



Rysunek 5.7: Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Se3d a) Ti10 / PtSe₂ b) Ti10 / PtSe₂H; c) Ti15 / PtSe₂ d) Ti15 / PtSe₂H

Ostatnim krokiem w analizie układów Ti / PtSe₂ jest charakteryzacja stanu Se3d (Rys. 5.7, Tab. 10.1c i 10.2), składającego się z dwóch modów składowych: Se3d_{5/2} i Se3d_{3/2} oraz stanu Pt5p oraz wiązania Se-O. W przypadku układu Ti10 / PtSe₂ (Rys. 5.7a), dla $t_s=6$ [min.] nie zaobserwowano pików pochodzących od atomów Se. Jednakże w przypadku wyższych wartości energii wiązania ($\sim 60-61$ [eV]) zaobserwowano pik, który literaturowo nie koresponduje z układami Se-O oraz Se-Ti [161, 162]. Pik ten rejestrowany jest również dla układu Ti10 / PtSe₂H (Rys. 5.7b) z przesunięciem w stronę niższych energii, jednakże z powodu, że znajduje się on na skraju zakresu pomiarowego, niemożliwe jest dopasowanie jego parametrów spektralnych. W przypadku $t_s=56-106$ [min.], w RT, wyznaczono mody odpowiadające wiązaniom Se-O, korespondujące z literaturowym położeniem energii wiązania [161], jednakże ich intensywność znormalizowana ($\sim 0,06$ [j.u.]) wskazuje

na szczątkowy udział omawianych wiązań w strukturze. Wyznaczone położenia stanów $Se3d_{\frac{5}{2}}$ oraz $Se3d_{\frac{3}{2}}$, dla poszczególnych t_s , wykazują przesunięcie energii wiązania w kierunku niższych wartości, niż rejestrowane dla czystego kryształu $PtSe_2$ ($\Delta E_w = -0,56$ [eV] dla 56 [min.] oraz $\Delta E_w = -0,19$ [eV] dla 206 [min.]). Oznacza to oddziaływania pomiędzy atomami Ti oraz Se równoległe do omówionych wcześniej oddziaływań Ti-Pt-O, a wartość przesunięcia chemicznego odpowiada powstawaniu lokalnej fazy $TiSe_2$ [163].

Wyniki HR XPS uzyskane dla układu Ti10 / $PtSe_2H$ (Rys. 5.7b) wykazują, zbliżone do RT, przesunięcie chemiczne stanu $Se3d$ o mniejszej różnicy energii wiązania ($\sim \Delta E_w = -0,23$ [eV]). Uzyskana wartość przesunięcia chemicznego cechuje się stałą wartością w badanej głębokości, co świadczy o wzroście stabilności chemicznej oraz zmniejszeniu udziału fazy $TiSe_2$ w warstwie metalicznej układu. Separacja spin-orbita układu Ti10 / $PtSe_2H$ wykazuje zmianę w zakresie od $S_{S-O} = 0,73$ [eV] (dla 56 [min.]) do $S_{S-O} = 0,99$ [eV] (dla 206 [min.]). Wskazuje to na fakt, że w funkcji głębokości układu, zmienia się ilość niezwiązanych elektronów ze stanu $Se3d$, co powoduje zwiększenie separacji pomiędzy oboma charakterystycznymi modami. Pozwala to wnioskować, że na interfejsie metal / $PtSe_2$ znajduje się znaczna liczba nadmiarowych atomów Se niezwiązanych z Ti, powstałych w wyniku obróbki preparacyjnej oraz wygrzewania. Badany układ dodatkowo nie wykazuje powstawania tlenków Se.

Analizując energię wiązania dla stanu $Se3d$ układu Ti15 / $PtSe_2$ (Rys. 5.7c oraz Tab. 10.2c), dla $t_s = 6-56$ [min.], zaobserwowano brak obecności pików Se oraz obecność niezidentyfikowanego, szerokiego pików o energii wiązania $\sim 60 - -61$ [eV] (podobnie jak dla układu Ti10 / $PtSe_2$). W przypadku $t_s = 106$ [min.] wyznaczono przesunięcie chemiczne w kierunku wyższych wartości energii wiązania ($\Delta E_w = +0,3$ [eV]) dla modu $Se3d_{\frac{5}{2}}$, w porównaniu do wartości kryształu $PtSe_2$. Obserwacja ta związana jest z powstawaniem struktur Ti-Pt-O w interfejsie, jako że przesunięcie w stronę czerwieni może być skorelowane jedynie z powstawaniem wiązania z posiadającym największą elektronegatywność atomem O. Dla $t_s = 156$ [min.] wyznaczone przesunięcie chemiczne modu $Se3d$ zgodne jest z wartościami wyznaczonymi dla kryształu $PtSe_2$ w RT (Tab. 4.3). Potwierdza to, że powstające związki nie występują w całej objętości warstwy metalicznej, stanowiąc jedynie warstwę przejściową. W przypadku stanu $Se3d$ wyznaczono dwa mody składowe, korespondujące stopniom utlenienia Se(0) oraz Se(2+). Dla obu t_s (156 i 206 [min.]) zaobserwowano także wzrost separacji spinowo-orbitalnej pomiędzy podpowłokami $Se3d_{\frac{5}{2}}$ oraz $Se3d_{\frac{3}{2}}$, w porównaniu z wartościami wyznaczonymi dla kryształu objętościowego. Dopasowana wartość separacji spin-orbita wynosi średnio $S_{S-O} = 0,89 \pm 0,01$ [eV], co stanowi wartość typową dla metalicznego selenu [164, 165]. Oznacza to zmniejszenie populacji wiązań pomiędzy atomami Se-Pt na skutek oddziaływania Pt-Ti. Dodatkowo intensywność obu dopasowanych modów wskazuje na dominację modu pochodzącego od metalicznego Se odpowiadającemu walencyjności Se(0).

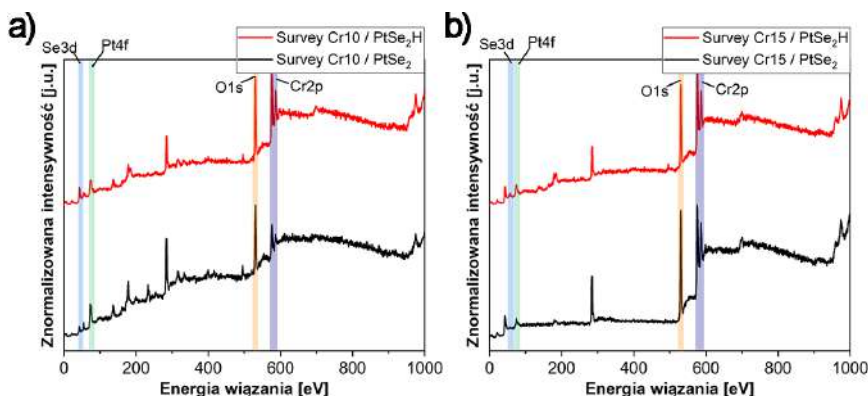
Analizując układ Ti15 / $PtSe_2H$, jak wykazano na Rys. 5.4d, zaobserwowano dyfuzję Se do obszaru przypowierzchniowego warstwy metalicznej.

Uzyskane dla tego układu pomiary HR krzywych odpowiadające stanowi atomowemu Se3d przedstawiono na Rys. 5.7d (oraz w Tab. 10.2). W przypadku analizy wiązań dla $t_s=6$ [min.], zarejestrowano wyraźne przesunięcie w stronę niższych energii wiązań głównego pik Se3d $_{\frac{5}{2}}$ ($\Delta E_w=-1,47$ [eV]) oraz niezidentyfikowany pik o energii wiązania $E_w=61$ [eV]. Zgodnie z danymi literaturowymi, pik Se3d $_{\frac{5}{2}}$ posiada energię wiązania równą $E_w=55,1$ [eV] dla czystego selenu [164]. Jako punkt odniesienia, do dyskusji zmian powstałych w wyniku wiązania z platyną w kryształach objętościowym $PtSe_2$, przyjęto wartość $E_w=54,61$ [eV] (Rozdział 4.1), natomiast zarejestrowane położenie stanu Se3d $_{\frac{5}{2}}$ dla $t_s=6$ [min.] wynosi $E_w=52,33$ [eV]. Bazując na zasadach analizy danych spektroskopii XPS, jedynym zidentyfikowanym w układzie pierwiastkiem, który może bezpośrednio powodować zmniejszenie energii wiązania poprzez zwiększenie gęstości stanów elektronowych w otoczeniu powłoki walencyjnej Se, jest Ti, bazując na różnicach elektronegatywności pierwiastków w układzie. Uzyskany kierunek przesunięcia odpowiada rejestrowanym i omawianym dla tego samego t_s w pomiarach HR stanów Pt oraz Ti. Potwierdza to wnioski odnośnie powstania związków Ti-Pt-O w warstwie powierzchniowej, a także równoległe powstawanie wtrąceń Ti-Se dla warstw przypowierzchniowych. W przypadku pozostałych t_s , rejestrowane położenia obu stanów atomowych Se są zgodne z wartościami wyznaczonymi dla kryształu $PtSe_2$. Wartość średnia separacji spin-orbita stanu Se3d wynosi $S_{S-O}=0,82 \pm 0,09$ [eV], co odpowiada separacji spinowej dla czystego Se [164, 165]. W układzie nie wykazano obecności stanów atomowych pochodzących od wiązań Se-O.

5.2.2 Układy Cr / $PtSe_2$

Na Rys. 5.8 przedstawiono wyniki pomiarów powierzchniowych typu Survey, uzyskane dla układów Cr10 / $PtSe_2$ i Cr10 / $PtSe_2$ H. Na wykresach nie zaobserwowano istotnych różnic położenia widocznych modów oraz poziomu promieniowania rozproszonego, pomiędzy widmem uzyskanym dla próbki po depozycji warstwy metalicznej oraz widma po wygrzaniu. Proces wygrzewania nie wpływa również na rejestrowane wartości intensywności znormalizowanych poszczególnych stanów atomowych. Analiza przeprowadzona dla układów Cr15 / $PtSe_2$ (H), przedstawiona na Rys. 5.8b, nie wykazała obecności dodatkowych zanieczyszczeń w układzie. Uzyskane widma XPS wykazują zależność od temperatury, co widoczne jest w intensywnościach stanów atomowych oraz rozproszonym promieniowaniu tła. Widoczne różnice w widmie świadczą o rozpraszaniu na domenach metalicznych i dowodzą zwiększenia niejednorodności warstwy Cr po wygrzewaniu [77, 166].

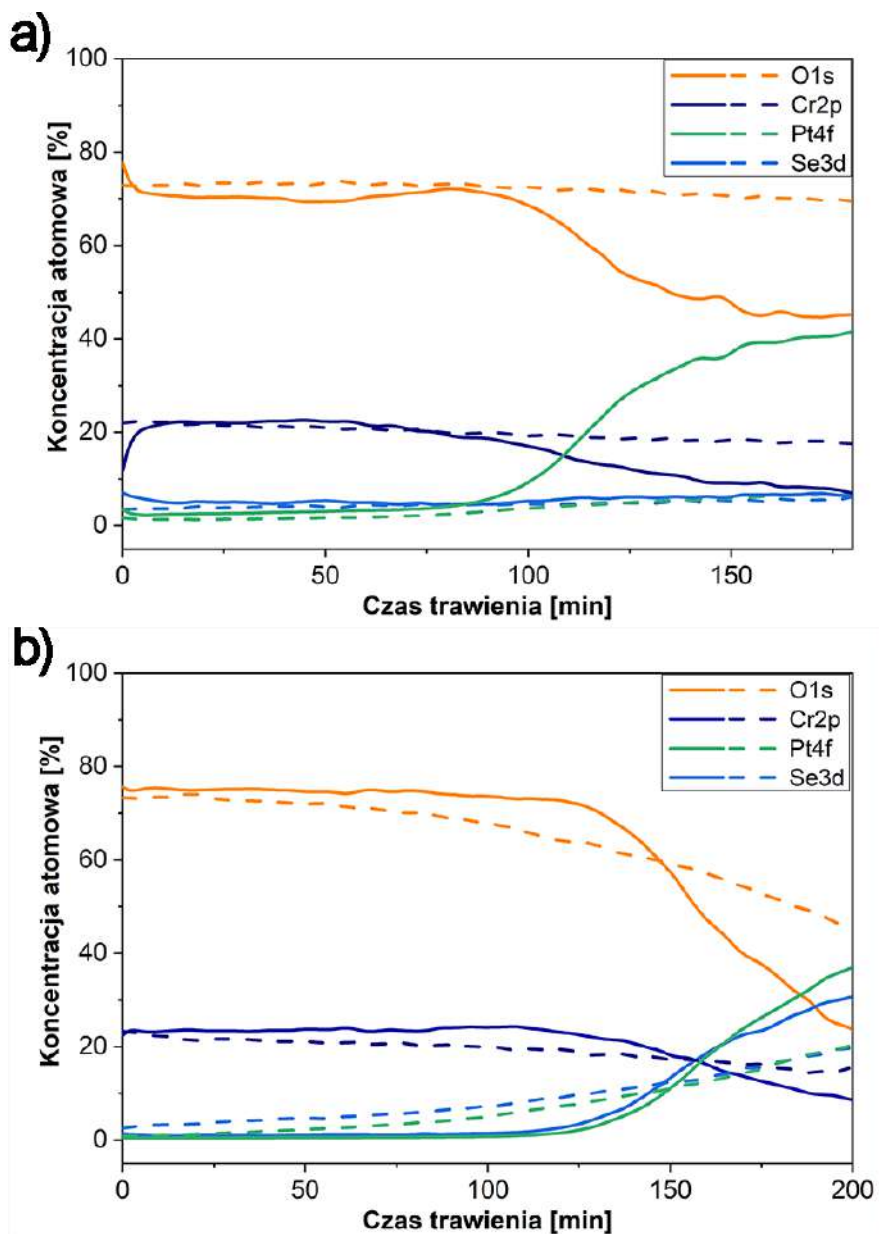
Wyznaczone krzywe dyfuzji dla układów przedstawiono na Rys. 5.9. W przypadku układu Cr10 / $PtSe_2$ (Rys. 5.9a) zaobserwowano w RT występowanie fazy mieszanej, zawierającej równą procentową koncentrację atomów Cr oraz Pt, dla $t_s \sim 100$ [min.]. Dla $t_s > 150$ [min.], koncentracja Pt wynosi ~ 50 %, a Cr < 5 %. Układ ten wykazuje dużą koncentrację wakansów Se, których procentowa koncentracja w RT wynosi < 5 % dla całej analizowanej objętości układu. Stan O1s wykazuje najwyższy procentowy udział,



Rysunek 5.8: Wykres typu Survey dla układów a) Cr10 / $PtSe_2(H)$ b) Cr15(H) / $PtSe_2$

ze wszystkich analizowanych pierwiastków, na poziomie $\sim 70\%$ w przypowierzchniowych warstwach. Na podstawie zawartości Cr można wnioskować o obecności wytrąceń związków, np. Cr_2O_3 lub $Cr(OH)_3$ w układzie, dla czasów trawienia $t_s < 100$ [min.]. Dla układu Cr10 / $PtSe_2(H)$ zaobserwowano zwiększenie głębokości dyfuzji atomów Cr oraz spadek koncentracji atomów Se oraz Pt z całej badanej objętości układu. Dla omawianego układu wykazano zmniejszenie udziału procentowego atomów Pt oraz Se do wartości $\sim < 5\%$. Dodatkowo, w badanym zakresie, zaobserwowano stałą koncentrację atomową O oraz Cr w stechiometrycznej zależności, odpowiadającej powstawaniu związków Cr_2O_3 lub $Cr(OH)_3$. Świadczy to o zwiększeniu zdefektowania układu oraz tendencji do powstawania związków tlenowo-chromowych, pomimo obecności atmosfery ochronnej. Omawiane wyniki wskazują na relatywnie niską stabilność termiczną układu Cr10 / $PtSe_2(H)$ w badanych warunkach.

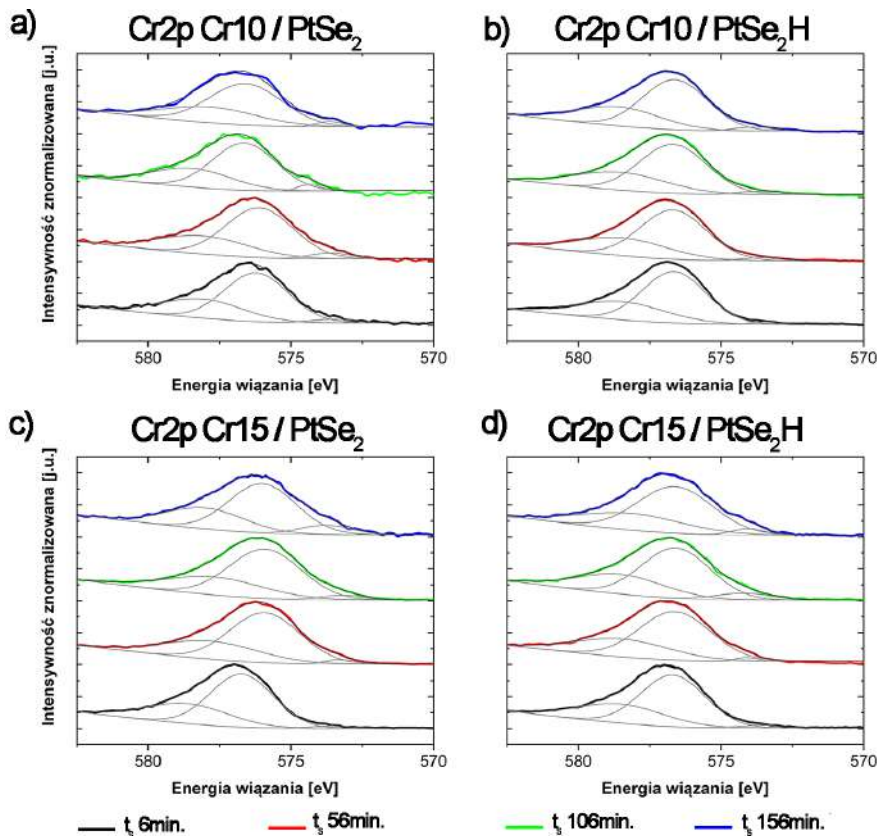
Analizując krzywe dyfuzji dla układów Cr15 / $PtSe_2$ (Rys. 5.9b), zaobserwowano zbliżony charakter zależności koncentracji w funkcji głębokości, jak dla układu Cr10 / $PtSe_2$. Warto zwrócić uwagę na zachowaną wartość współczynników stechiometrycznych Cr:O, wynoszących $\sim 20:70\%$ w wierzchnich warstwach układu. Dodatkowo w układzie zaobserwowano powstawanie wytrąceń fazy mieszanej, jako rezultat dyfuzji atomów Pt oraz Se do warstwy metalicznej Cr. Wzrost grubości warstwy Cr nie wywiera istotnego wpływu na koncentrację atomową O, przekładając się na wysoki stopień utlenienia w całej badanej objętości układu. Równocześnie zaobserwowano zmniejszenie populacji wakansów Se, z końcowym stosunkiem stechiometrycznym Pt:Se 1:1, dla $t_s = 200$ [min.]. Dla układu Cr15 / $PtSe_2(H)$ zaobserwowano zwiększenie grubości fazy mieszanej układu Cr:Pt:Se. Proces wygrzewania nie wywiera wyraźnego wpływu na stosunek stechiometryczny Pt:Se, wynoszący 1:1 w całym badanym zakresie głębokości. Dla stanu O1s zaobserwowano wzrost zasięgu dyfuzji atomów O w głąb układu, mimo zastosowania atmosfery ochronnej (z 30 % do 50 % dla $t_s = 200$ min.).



Rysunek 5.9: Krzywe dyfuzji interfejsu dla układu a) Cr10 / PtSe₂ b) Cr15 / PtSe₂ (linia ciągła bezpośrednio po depozycji metalu; linia przerywana po wygrzaniu do 673 [K])

Analizując wyniki HR stanu atomowego Cr2p (Rys. 5.10), wyznaczono jeden charakterystyczny pik. W przypadku układu Cr10 / PtSe₂(H) (Rys. 5.10a,b), do stanu Cr2p widocznego w całej badanej głębokości układu, dopasowano mody pochodzące odpowiednio od metalicznego Cr oraz dwa pochodzące od wiązań Cr-O oraz Cr-OH, odpowiadające wyższym stop-

niom utlenienia atomów Cr. Wyniki dla układu $Cr_{10} / PtSe_2$ (Rys. 5.10a) wskazują na niewielki udział Cr metalicznego w układzie oraz wysoki stopień przereagowania z atomami O i pary wodnej z atmosfery. Stan Cr_{2p}^0 wykazuje przesunięcie w kierunku niższych wartości energii wiązania o wartość $\sim \Delta E_w = -1$ [eV], w odniesieniu do kryształu Cr, bez wyraźnych zmian w funkcji głębokości [167] (Tab. 10.3a).



Rysunek 5.10: Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Cr_{2p} a) $Cr_{10} / PtSe_2$ b) $Cr_{10} / PtSe_2H$; c) $Cr_{15} / PtSe_2$ d) $Cr_{15} / PtSe_2H$

Obserwacja ta, skorelowana z powstawaniem wiązań pomiędzy atomami Cr oraz atomem posiadającym elektroujemność poniżej wartości dla Cr ($<1,6$), jest trudna do wytłumaczenia, przez fakt, że Cr posiada najniższą wartość elektronegatywności ze wszystkich występujących w układzie pierwiastków. W przypadku modu Cr_{2p}^{3+} , pochodzącego od związków Cr-O, wskazuje on na formowanie się stanów na drugim stopniu utlenienia w układzie. Stan ten wykazuje nieznaczne przesunięcie w stronę wyższych energii wiązania ($\Delta E_w = +0,4$ [eV]). Odpowiada to oddziaływaniu z atomami Pt lub Se o wyższej elektronegatywności. Dodatkowy mod Cr_{2p}^{6+} , pochodzący od

wiązań o trzecim stopniu utlenienia, wykazuje przesunięcie w stronę niższych wartości energii wiązania, podobnie jak w przypadku modu metalicznego od Cr. Analiza intensywności wykazuje na szczątkowy udział czystego Cr w układzie na poziomie intensywności poniżej 0,01 [j.u.]. Pozostałe mody, w zdekonwoluwowanym widmie, przyjmują wartości odpowiadające kolejno $\sim 0,60$ – $0,76$ [j.u.] dla modu Cr_2O_3 oraz $\sim 0,30$ [j.u.] dla $Cr(OH)_3$.

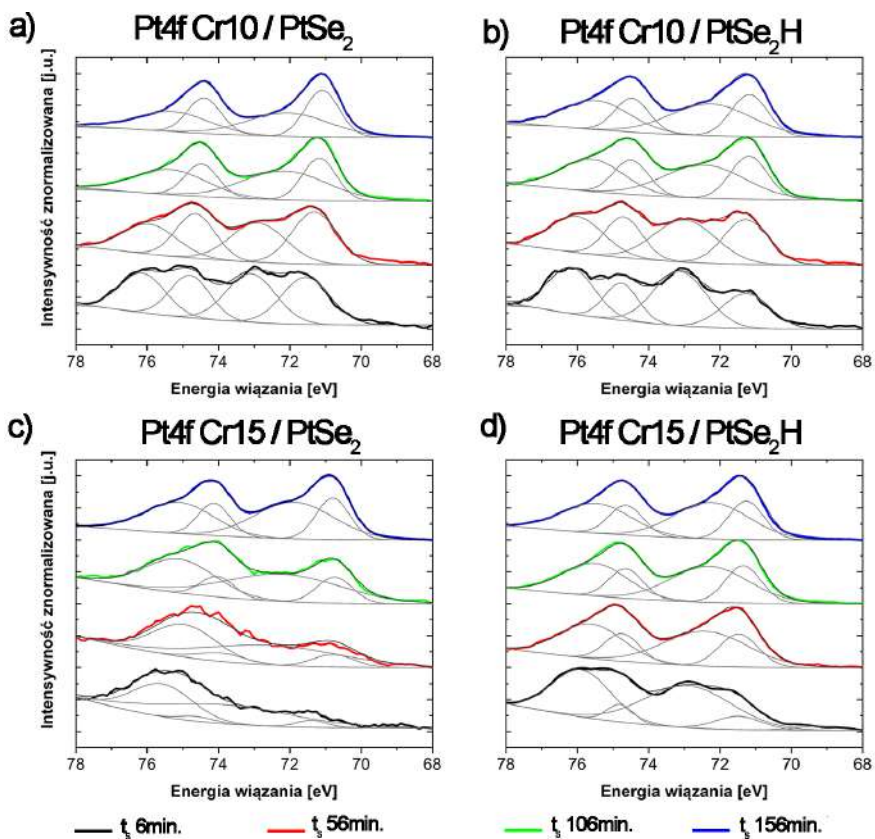
Na Rys. 5.10b (i Tab. 10.3a) przedstawiono wyniki HR dla układu Cr10 / $PtSe_2$ H. Proces wygrzewania nie wpływa na położenie modu $Cr2p_{\frac{3}{2}}^0$, pochodzącego od metalicznego Cr oraz wartości przesunięcia chemicznego. W tym wypadku nie obserwowano zmian intensywności znormalizowanej modu w odniesieniu do RT. W przypadku modu satelitarnego stanu $Ni2p^{3+}$, zaobserwowano przesunięcie chemiczne w stronę wyższych wartości energii wiązania o wartość $\Delta E_w = +0,4$ [eV] dla $t_s = 6$ – 56 [min.] oraz brak zmian dla $t_s > 106$ [min.], w odniesieniu do energii wiązania w RT. Przesunięcie w stronę wyższych energii wiązania, dla warstw przypowierzchniowych, wskazuje na możliwe oddziaływanie z atomami Se. Dodatkowo w tym przypadku zaobserwowano wzrost intensywności znormalizowanej o $\sim +0,2$ [j.u.], w porównaniu z układem w RT dla $t_s < 56$ [min.] oraz zachowaniu wartości poziomu intensywności widocznego w RT dla $t_s > 106$ [min.]. Potwierdza to wzrost ilości wiązań chemicznych na drugim stopniu utlenienia, na skutek wygrzewania, a także wzrost stopnia przereagowania warstw przypowierzchniowych. Podobny charakter zmian przesunięcia chemicznego zarejestrowano dla ostatniego modu $Cr2p_{\frac{3}{2}}^{6+}$, o wartościach w zakresie $\Delta E_w = +0,4$ – $0,5$ [eV], dla $t_s < 106$ [min.], (układ w RT). W przypadku głębokości, odpowiadającej $t_s = 156$ [min.], zaobserwowano wartość przesunięcia chemicznego modu, wynoszącą $\Delta E_w = +0,8$ eV, sugerując powstawanie związków Cr-O-Se lub Cr-O-Pt w obszarze interfejsu Cr- $PtSe_2$. Dodatkowo dla stanu Cr2p wyznaczono przesunięcie chemiczne względem kryształu Cr, wynoszące odpowiednio: $\Delta E_w = -1$ eV dla modu $Cr2p_{\frac{3}{2}}$, $\Delta E_w = +0,2$ – $0,6$ [eV] dla modu $Cr2p_{\frac{3}{2}}^{3+}$ oraz $\Delta E_w = -2$ [eV] dla modu $Cr2p_{\frac{3}{2}}^{6+}$ [167].

Wyniki widma stanu Cr2p w układzie Cr15 / $PtSe_2$ przedstawiono na Rys. 5.10c,d i Tab. 10.4a. Podobnie jak w przypadku układu Cr10 / $PtSe_2$, wykonano dekonwolucję stanu Cr2p na trzy mody składowe: $Cr2p_{\frac{3}{2}}^0$, $Cr2p_{\frac{3}{2}}^{3+}$ oraz $Cr2p_{\frac{3}{2}}^{6+}$. Zmiana grubości warstwy Cr, na pierwszy z omawianych modów $Cr2p_{\frac{3}{2}}$ (Rys. 5.10c), nie wpływa na wartość przesunięcia chemicznego dla $t_s = 6$ – 106 [min.]. Dla czasu $t_s = 156$ [min.] widoczna jest zmiana energii wiązania w kierunku większych energii o $\Delta E_w = +0,6$ [eV]. Potwierdza to powstawanie związków Cr-Se lub Cr-Pt w głębi układu, co odpowiada wzrostowi koncentracji atomów Pt i Se. Równocześnie nadal obserwowane jest przesunięcie energii wiązania omawianego modu w stronę niższych wartości energii wiązania, w porównaniu z kryształem metalicznym Cr (o wartość $\Delta E_w = -0,7$ [eV]), nie odpowiadające różnicom elektronegatywności pierwiastków składowych układu [167]. Stan $Cr2p_{\frac{3}{2}}^{3+}$ dla $t_s = 6$ [min.] wykazuje przesunięcie w stronę wyższych energii wiązania o $\Delta E_w = +0,5$ [eV], w po-

równaniu do układu Cr10 / $PtSe_2$. Jednocześnie widoczny jest nieznaczny wzrost intensywności znormalizowanej tego modu o wartość 0,05 [j.u.]. Zgodnie z wnioskami opisywanymi dla układów Ti / $PtSe_2$, zmiana ta może odpowiadać oddziaływaniu chemicznemu z atomami Se. Zatem wzrost grubości warstwy metalicznej Cr zwiększa stabilność układu oraz zmniejsza liczbę wakansów Se w układzie. Jednocześnie zwiększa to tendencję spontanicznej dyfuzji Se do przypowierzchniowych warstw układu oraz powstawania warstw związków chemicznych Cr-Pt i Cr-Se. Dla pozostałych t_s (56, 106 oraz 156 min.), wartości przesunięcia energii wiązania odpowiadają tlenkom Cr_2O_3 [167]. W przypadku modu $Cr2p_{3/2}^{6+}$ wyznaczone przesunięcie chemiczne (dla $t_s=56-106$ [min.]) przyjmuje wartości powyżej $\Delta E_w = -2,0$ [eV], względem kryształu Cr. Zgodnie z badaniami XPS dla układów zawierających Cr, wzrost ten może wynikać ze wzrostu koncentracji atomów wodoru na skutek osadzania się na powierzchni molekuł pary wodnej z otoczenia układu [98]. Zjawisko to, obserwowane również dla układów Cr10 / $PtSe_2(H)$, tłumaczyłoby wysokie wartości przesunięcia chemicznego (w stronę niższych wartości energii) wiązaniami, za które nie mogą odpowiadać powstające wiązania Cr-Pt, Cr-Se lub Cr-O. Wysoki stopień utlenienia warstw przypowierzchniowych układu może wskazywać na dyfuzję niezwiązanych chemicznie atomów H do głębi układu i powstawanie oddziaływania Cr-H [98]. Równocześnie oddziaływanie z atomami H nie zostałoby wykazane w pomiarach typu Survey, przez wzgląd na ich budowę atomową.

Analizując stan $Cr2p$ układu Cr15 / $PtSe_2H$, przedstawiony na Rys. 5.10d, w przypadku modu $Cr2p_{3/2}^0$ (dla $t_s > 56$ [min.]) zaobserwowano przesunięcie chemiczne w kierunku wyższych wartości energii wiązania, w stosunku do układu w RT, w zakresie $\Delta E_w = +0,8-1,0$ [eV]. Wyznaczone wartości dla $t_s=56-106$ [min.] odpowiadają poziomom energii czystego kryształu Cr [167]. Potwierdza to powstawanie związków Cr-O na powierzchni oraz tworzenie się wiązań Cr-Pt oraz Cr-Se w głębi układu. W całym zakresie analizowanej głębokości, mod ten posiada intensywność znormalizowaną zbliżoną do wartości dla układu Cr15 / $PtSe_2$. Dla modu $Cr2p_{3/2}^{3+}$, po wygrzewaniu, występuje stała wartość energii w całym badanym zakresie. Widoczne przesunięcie w kierunku wyższych wartości energii, względem wartości literaturowych, zawiera się w zakresie $\Delta E_w = +0,5-0,7$ [eV] [167]. Wskazuje to na występowanie związków Cr-Se i Cr-Pt w całej objętości układu. Dla modu $Cr2p_{3/2}^{6+}$ widoczne jest zmniejszenie obserwowanego przesunięcia chemicznego do wartości odpowiadających kryształowi Cr [167]. Efekt ten może być powiązany z zanikiem wysoko uwodornionej warstwy Cr oraz wymuszoną dyfuzją atomów H na zewnątrz układu. Wszystkie omawiane zmiany wskazują na wysoką stabilność fizykochemiczną układu, w postaci warstwy buforowej Cr15 / $PtSe_2$.

Na Rys. 5.11 a i w Tab. 10.3b przedstawiono wyniki pomiarów HR XPS stanu $Pt4f$ układu Cr10 / $PtSe_2$. Dla każdego z omawianych t_s w procesie dekonwolucji dopasowano cztery mody składowe odpowiadające pikom $Pt4f_{7/2}$ oraz $Pt4f_{5/2}$, w stanie podstawowym oraz biwalencyjnym (zgodnie z wy-



Rysunek 5.11: Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Pt4f a) Cr10 / $PtSe_2$ b) Cr10 / $PtSe_2H$; c) Cr15 / $PtSe_2$ d) Cr15 / $PtSe_2H$

nikami uzyskanymi dla krystalu $PtSe_2$ Rozdz. 4.1). Dla $t_s=6-56$ [min.] zaobserwowano przesunięcie w kierunku wyższych energii wiązania oraz zmniejszenie separacji spinowo orbitalnej pomiędzy stanami $Pt4f_{7/2}$ oraz $Pt4f_{5/2}$. Dla pierwszego z czasów (6 min.), wyznaczona wartość przesunięcia chemicznego wynosi $\Delta E_w=+0,42$ [eV] dla modu $Pt4f_{7/2}^0$ oraz $\Delta E_w=+0,22$ [eV] dla modu $Pt4f_{5/2}^0$, a dla $t_s=156$ $\Delta E_w=-0,04$ [eV] dla modu $Pt4f_{7/2}^0$ oraz $\Delta E_w=-0,18$ [eV] dla modu $Pt4f_{5/2}^0$. Wartość średnia separacji spin-orbita wynosi $S_{S-O}=3,25$ [eV] dla stanu podstawowego oraz $S_{S-O}=3,04$ [eV] dla stanu biwalencyjnego. Literaturowo separacja spinowo-orbitalna w metalicznej Pt wynosi $S_{S-O}=3,35$ [eV] [160]. Obserwowane rozbieżności dla warstw przypowierzchniowych wynikają z lokalnego zmniejszenia gęstości stanów elektronowych na powłoce walencyjnej, co świadczy o zwiększeniu populacji wiązań chemicznych atomów Pt. Dodatkowo obserwowane wartości przesunięć chemicznych (względem kryształu), bazując na różnicach w elektronegatywności

atomów składowych układu, wynika z oddziaływania atomów Pt z atomami Cr lub O w wierzchniej warstwie układu, jak wykazano dla stanu Cr2p. Zarejestrowano także zwiększenie wartości przesunięcia chemicznego modów biwalencyjnych wraz ze zwiększaniem głębokości pomiaru. Z tych obserwacji wynika, że wraz ze zbliżaniem się do granicy metal / kryształ, preferowane jest powstawanie wiązań Cr-Pt, lub wytrąceń metalicznej Pt. Dodatkowo w przypadku $t_s=6$ [min.], otrzymano jednakowe wartości intensywności znormalizowanej dla stanów podstawowych jak i biwalencyjnych. Potwierdza to powstawanie wytrąceń zarówno metalicznej Pt oraz związków Pt-O lub Pt-Cr. Przy dłuższych czasach t_s intensywność stanu biwalencyjnego ulega osłabieniu, potwierdzając formowanie się wytrąceń fazy metalicznej Pt, mimo wartości energii wiązania zbliżonej do danych dla kryształu $PtSe_2$.

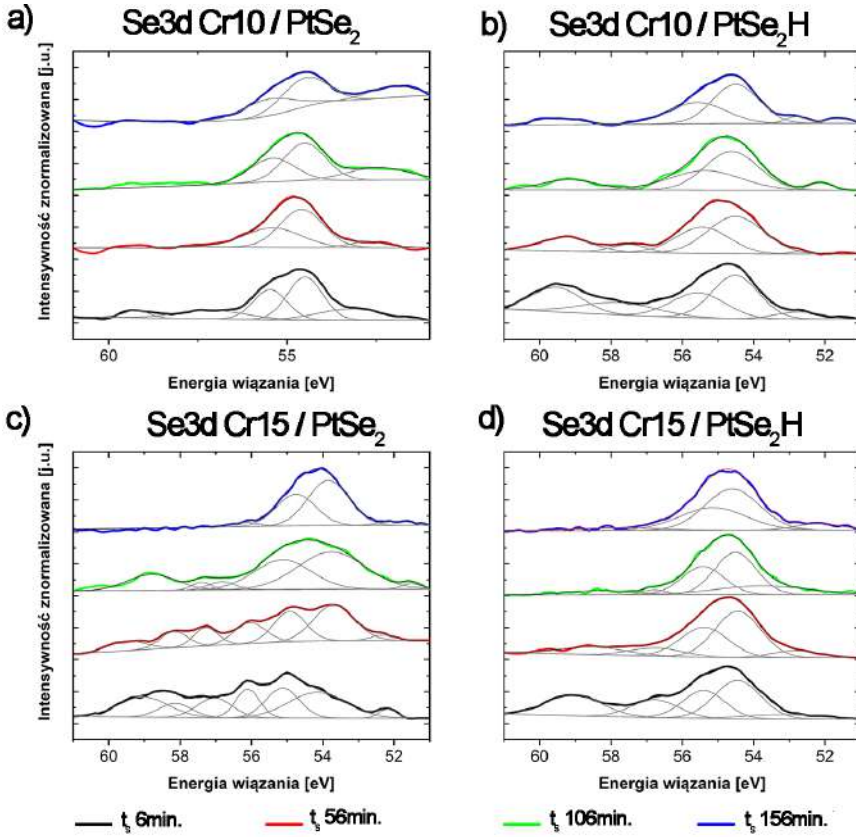
Na Rys. 5.11b przedstawiono wyniki pomiarów HR XPS stanu Pt4f układu Cr10 / $PtSe_2$ H. Podobnie jak w RT, zaobserwowano przesunięcie energii wiązania w kierunku wyższych energii, będące efektem oddziaływania z posiadającymi wyższą elektroujemność atomami O. Dla $t_s=6$ [min.], przesunięcie chemiczne przyjmuje wartości $\Delta E_w=+0,14$ [eV] dla modu $Pt4f_{7/2}^{0}$ oraz $\Delta E_w=+0,21$ [eV] dla modu $Pt4f_{5/2}^{0}$. Wartości te zbliżone są do rejestrowanych dla kryształu $PtSe_2$, natomiast przy $t_s>56$ [min.] bezpośrednio odpowiadają energii wiązania stanu podstawowego dla kryształu objętościowego $PtSe_2$. Dla wszystkich analizowanych t_s , obserwowano przesunięcie stanu biwalencyjnego w kierunku niższych wartości energii wiązania oraz jego wzrost w funkcji głębokości układu. Wyznaczone przesunięcie chemiczne wynosi odpowiednio $\Delta E_w=-0,06$ [eV] dla $Pt4f_{7/2}^{2+}$ i $\Delta E_w=-0,34$ [eV] dla $Pt4f_{5/2}^{2+}$ w $t_s=6$ [min.], a dla $t_s=156$ [min.] odpowiednio: $\Delta E_w=-0,79$ [eV] dla $Pt4f_{7/2}^{2+}$ oraz $\Delta E_w=-0,88$ [eV] dla $Pt4f_{5/2}^{2+}$. Uzyskana wartość przesunięcia chemicznego stanów biwalencyjnych, przejawia spadek w porównaniu do układu Cr10 / $PtSe_2$ i świadczy o zmniejszeniu prawdopodobieństwa powstawania wiązań Pt-Cr. Wartości separacji spin-obita stanu Pt4f w układzie, dla $t_s=6$ [min.] wynosi $S_{S-O}=3,49$ [eV] oraz spada do wartości $S_{S-O}=3,29$ [eV] dla $t_s=156$ [min.]. Zwiększenie separacji w wierzchnich warstwach układu, w odniesieniu do układu w RT, powiązane jest ze wzrostem liczby niesparowanych elektronów pochodzących od stanu Pt4f. Zjawisko to, przekłada się na wzrost liczby atomów Pt, tworzących wiązania chemiczne. Wniosek ten wspiera analiza intensywności znormalizowanej stanu Pt4f. Dla warstw przypowierzchniowych, widoczna jest dominacja stanu biwalencyjnego wskazująca na równoczesne istnienie wytrąceń metalicznej Pt i związków Pt-Cr lub Pt-O, oraz spadek ich populacji w głębi układu. Dla warstw na granicy układu Cr / $PtSe_2$, przez wzgląd na wysoką koncentrację wakansów Se, preferowane jest formowanie się wytrąceń metalicznej Pt.

Na Rys. 5.11c (oraz w Tab. 10.4b) przedstawiono wyniki pomiarów HR XPS dla stanu Pt4f w układzie Cr15 / $PtSe_2$. Dla warstw przypowierzchniowych ($t_s=6$ min.), zaobserwowano przesunięcie chemiczne w kierunku wyższych energii wiązania, w wyniku powstawania wiązań Pt-O. Wyznaczone wartości przesunięć chemicznych stanu podstawowego wynoszą odpowied-

nio: $\Delta E_w = +0,25$ [eV] dla modu $Pt4f_{7/2}^0$ oraz $\Delta E_w = +0,13$ [eV] dla modu $Pt4f_{5/2}^0$. Analizując intensywności znormalizowane obu modów, zaobserwowano dominację modu $Pt4f_{7/2}^0$ oraz jego stanu biwalencyjnego nad stanem $Pt4f_{7/2}^0$ w warstwie metalicznej. Intensywności stanu podstawowego dla $t_s = 6$ [min.] przyjmują wartości poniżej 0,11 [j.u.], wskazując na bliskie całkowitemu prze-reagowanie atomów Pt do stanu biwalencyjnego. Zwiększenie głębokości, do odpowiadającej $t_s = 56$ min, prowadzi do zmniejszenia wartości przesunięcia chemicznego, wyznaczanego względem kryształu objętościowego, do wartości $\Delta E_w = -0,35$ [eV] dla modu $Pt4f_{7/2}^0$ oraz $\Delta E_w = -0,65$ [eV] dla modu $Pt4f_{5/2}^0$. Obserwacja ta potwierdza wnioski dla układu $Cr_{10} / PtSe_2$, dotyczące formowania wiązań Cr-Pt w głębi układu. Wraz ze zwiększaniem głębokości, obserwowane jest również zmniejszenie wartości intensywności znormalizowanej stanu biwalencyjnego atomów Pt, co odpowiada zwiększeniu koncentracji wytrąceń metalicznej Pt w układzie wraz ze związkami Pt-Cr oraz spadek poziomu utlenienia warstwy Pt. Wartość średnia separacji spin-orbita dla $t_s = 6$ [min.] wynosi $S_{S-O} = 3,23$ [eV] oraz $S_{S-O} = 3,34$ [eV] dla $t_s = 156$ [min.], co dodatkowo potwierdza powstawanie metalicznej Pt w głębi układu.

Wyniki HR XPS dla układu $Cr_{15} / PtSe_2H$ przedstawiono na Rys. 5.11d (oraz w Tab. 10.4b). Dla $t_s = 6$ [min.] zaobserwowano obecność nieznanego dodatkowego modu o energii wiązania $E_w = 69$ [eV], który nie został dopasowany do danych literaturowych. W tym wypadku zaobserwowano wzrost intensywności sygnału stanu $Pt4f_{7/2}$ dla $t_s = 6-56$ [min.], w porównaniu do RT. Wartości przesunięcia chemicznego dla $t_s = 6$ [min.] (względem kryształu objętościowego) wynoszą odpowiednio: $\Delta E_w = +0,35$ [eV] dla modu $Pt4f_{7/2}^0$ oraz $\Delta E_w = +0,21$ [eV] dla modu $Pt4f_{5/2}^0$. Efekt ten spowodowany jest wzrostem populacji wiązań Pt-O w układzie. Wniosek ten potwierdza również wzrost intensywności znormalizowanej stanów biwalencyjnych na powierzchni od poziomu 0,30 [j.u.], dla układu $Cr_{15} / PtSe_2$ do poziomu 0,66 [j.u.] po wygrzewaniu. Dla $t_s = 156$ [min.], wyznaczone wartości przesunięcia chemiczne dla obu modów wynoszą odpowiednio: $\Delta E_w = +0,13$ [eV] dla modu $Pt4f_{7/2}^0$ oraz $\Delta E_w = +0,06$ [eV] dla modu $Pt4f_{5/2}^0$. Porównanie wartości przesunięcia chemicznego, wraz z intensywnością znormalizowaną modów stanu podstawowego oraz biwalencyjnego, potwierdza stawiane wcześniej wnioski o utlenieniu atomów Pt w warstwach przypowierzchniowych oraz większej populacji związków Pt-Cr oraz metalicznej Pt w głębi układu. Jednakże wyznaczona wartość przesunięcia chemicznego, w kierunku wyższych wartości energii wiązania w porównaniu z układem w RT, wskazuje na zmniejszenie populacji wiązań Pt-Cr. Wyznaczona wartość średnia separacji spin-orbita w układzie jest zbliżona do wartości literaturowej $S_{S-O} = 3,35$ [eV] [160], jednakże wraz ze wzrostem głębokości, następuje zmniejszenie wartości od $S_{S-O} = 3,31$ [eV] ($t_s = 6$ min.) do $S_{S-O} = 3,13$ [eV] ($t_s = 156$ min.).

Ostatnim analizowanym stanem w układach $Cr / PtSe_2$ jest stan $Se3d$. Na Rys. 5.12 (i Tab. 10.3c oraz 10.4c) przedstawiono wyniki pomiarów HR XPS wraz z dopasowaniem modów. Na Rys. 5.12 a przedstawiono



Rysunek 5.12: Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Se3d a) Cr10 / $PtSe_2$ b) Cr10 / $PtSe_2H$; c) Cr15 / $PtSe_2$ d) Cr15 / $PtSe_2H$

widma stanu Se3d dla układu Cr10 / $PtSe_2$, dla którego zaobserwowano obecność dwóch modów podstawowych odpowiadających $Se3d_{5/2}$ i $Se3d_{3/2}$ oraz stanu Pt5p. Dodatkowo jedynie dla $t_s=6$ [min.] zaobserwowano mod odpowiadający wiązaniom Se-O. Wartości przesunięć chemicznych wynoszą odpowiednio $\Delta E_w = -0,12$ [eV] dla modu $Se3d_{5/2}$ oraz $\Delta E_w = +0,18-0,33$ [eV] dla modu $Se3d_{3/2}$. Nieznaczna zmiana wartości energii wiązania, w porównaniu do kryształu $PtSe_2$, wskazuje na powstawanie wytrąceń klastrów Se w głębi układu. Dla $t_s=6$ [min.] zaobserwowano niezidentyfikowany mod o energii wiązania 57 [eV]. Wyznaczona wartość separacji spin-orbita pomiędzy modami $Se3d_{5/2}$ oraz $Se3d_{3/2}$ wynosi $S_{S-O}=0,93$ [eV], co jest porównywalne z wartością literaturową dla metalicznego Se, wynoszącą $S_{S-O}=0,86$ [eV] [164, 165]. Porównanie wartości separacji z obserwowanym przesunięciem chemicznym, potwierdza to istnienie wytrąceń Se w objętości.

Wykresy pomiarów HR XPS stanu Se3d dla układu Cr10 / $PtSe_2H$,

przedstawiono na Rys. 5.12b. Dla wszystkich analizowanych głębokości zaobserwowano mod odpowiadający wiązaniom Se-O, potwierdzający dyfuzję termiczną atomów O w głąb wiązań i tworzenie wiązań chemicznych. Obserwację tą potwierdza również analiza intensywności znormalizowanej oraz jej spadek w funkcji głębokości pomiaru. Dla $t_s=6-56$ [min.] zarejestrowano niezidentyfikowany mod energii wiązania (który odpowiada widocznemu w układzie Cr10 / $PtSe_2H$). W przypadku głównych modów stanu Se3d, wartości przesunięć chemicznych wynoszą odpowiednio $\Delta E_w = -0,10$ eV dla modu Se3d $_{\frac{5}{2}}$ oraz $\Delta E_w = +0,34$ [eV] dla modu Se3d $_{\frac{3}{2}}$. Podobnie jak w RT, jest to wartość stała (w granicy błędu przypadkowego) dla wszystkich analizowanych głębokości. Separacja spin-orbita układu wynosi $S_{S-O} = 0,94$ [eV], nie wykazując wpływu obróbki termicznej na jej wartość.

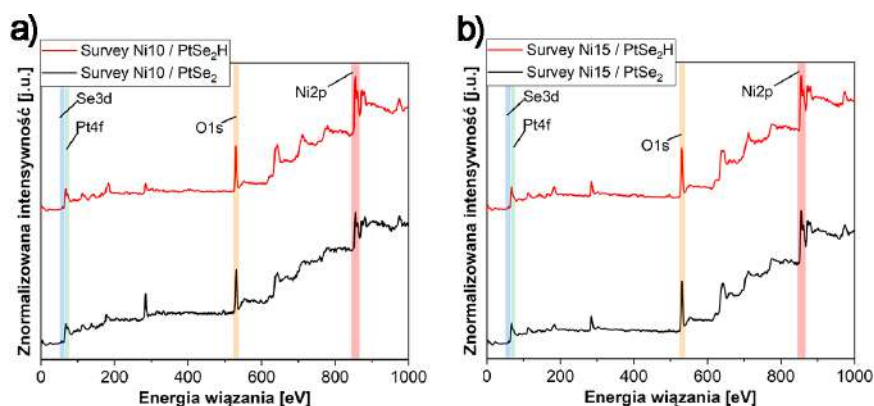
Wyniki pomiarów stanu Se3d w układzie Cr15 / $PtSe_2$ przedstawiono na Rys. 5.12c oraz w Tab. 10.4c. Dla każdego z analizowanych przypadków, zaobserwowano szereg modów o nieznanym pochodzeniu. Dla $t_s=6-56$ [min.], trzy nieznane mody posiadają energię wiązania w zakresie do $\sim E_w = 56-58$ [eV]. Dla $t_s=106$ [min.] wyznaczono dwa mody o energii w zakresie $\sim E_w = 56,8-57,4$ [eV]. Dla ostatniego z badanych czasów zaobserwowano jeden dodatkowy mod zlokalizowany przy $E_2=56$ [eV]. Dwa mody, o energiach 57–58 [eV], mogą pochodzić od stanów biwalencyjnych lub walencyjnych wyższego rzędu od atomów Se [168] lub wiązań Se-Se [169]. Wyznaczone wartości przesunięć chemicznych dla $t_s=6$ [min.] wynoszą $\Delta E_w = -0,46$ [eV] (mod Se3d $_{\frac{5}{2}}$) oraz $\Delta E_w = -0,08$ [eV] (mod Se3d $_{\frac{3}{2}}$), względem kryształu $PtSe_2$. Dla $t_s=156$ [min.], przesunięcia te wynoszą $\Delta E_w = -0,75$ [eV] (mod Se3d $_{\frac{5}{2}}$) oraz $\Delta E_w = -0,46$ [eV] (mod Se3d $_{\frac{3}{2}}$). W tym wypadku przesunięcie w stronę niższych energii odpowiada przesunięciu stanu Cr2p, co potwierdza powstawanie fazy Cr-Se w przypowierzchniowych warstwach układu. Wyznaczone wartości separacji spin-orbita układu wynoszą odpowiednio $S_{S-O} = 0,9-1,0$ [eV] dla $t_s=6$ [min.] i 156 [min.] oraz $S_{S-O} = 1,2-1,4$ [eV] dla $t_s=56-106$ [min.]. Korelacja separacji spin-orbita z populacją niesparowanych elektronów stanu 3d, wskazuje wzrost koncentracji niezwiązanych chemicznie atomów Se w środkowych warstwach interfejsu oraz powstawanie wiązań Se-O dla warstw przypowierzchniowych i Se-Cr w głębi układu.

Wpływ wygrzewania na widmo HR XPS stanu Se3d układu Cr15 / $PtSe_2H$ przedstawiono na Rys. 5.12d (oraz Tab.10.4c). Dla $t_s=6$ [min.] zaobserwowano zmniejszenie ilości niezidentyfikowanych modów w układzie do modu o energii wiązania wynoszącej $E_w=56,76$ [eV], który obserwowany jest w całym analizowanym obszarze. Wartości przesunięć chemicznych odpowiadają w granicach błędu wartościom dla kryształu $PtSe_2$ i wynoszą $\Delta E_w = -0,10-0,16$ [eV] dla modu Se3d $_{\frac{5}{2}}$ oraz $\Delta E_w = +0,16-0,20$ [eV] dla modu Se3d $_{\frac{3}{2}}$. Przesunięcie chemiczne modu Se3d $_{\frac{3}{2}}$ (dla $t_s=156$), wynosi $\Delta E_w = -0,07$ [eV]. Wartość przesunięcia chemicznego dla tego czasu w kierunku niższych energii wiązania, sugeruje przesunięcie obszaru występowania związków Cr-Se, na interfejs metal / $PtSe_2$ (Rys. 5.9b). Dodatkowo dla $t_s=6-156$ [min.] wyznaczono mod pochodzący od wiązań Se-O w układzie o przesunięciu chemicznym w zakresie $E_w=58,51$ [eV]. Tak duże przesunię-

cie chemiczne (literaturowo Se-O $E_w=59,4$ [164, 165]) może być wiązane z oddziaływaniem związków Se-O oraz dodatkowego atomu metalicznego Cr o niskiej wartości elektronegatywności. Wartość średnia separacji spin-orbita układu wynosi $S_{S-O}=0,84$ [eV], co odpowiada danym literaturowym [164, 165].

5.2.3 Układy Ni / $PtSe_2$

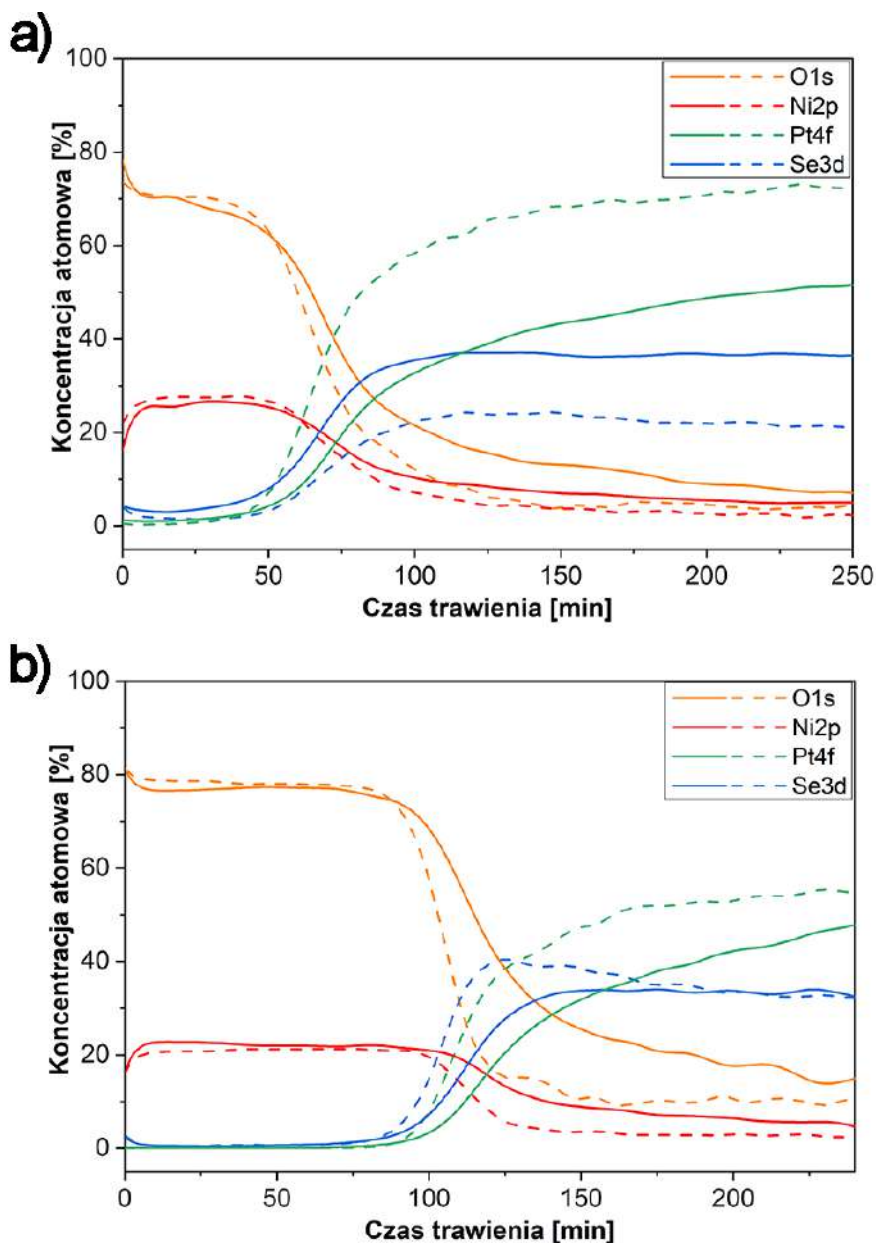
Na Rys. 5.13 przedstawiono uzyskane wyniki XPS typu Survey dla badanych układów Ni / $PtSe_2$. Dla układu Ni10 / $PtSe_2$ wyznaczono charakterystyczne energie wiązań, odpowiadające stanom Ni2p oraz Pt4f, Se3d i O1s (Rys. 5.8a). Wyznaczona energia wiązania stanu Ni2p wynosi ~ 850 [eV]. Zaobserwowano wzrost poziomu promieniowania tła, wraz ze wzrostem energii wiązania, co wiąże się z istnieniem niejednorodnej warstwy Ni na powierzchni układu, zarówno dla układu po depozycji oraz procesie wygrzewania. Wyniki uzyskane dla układu Ni15 / $PtSe_2$, przedstawione na Rys. 5.8b, potwierdzają wnioski o występowaniu niejednorodnej warstwy klastrow Ni na powierzchni układu dla pomiaru po depozycji warstwy metalicznej oraz procesie wygrzewania [85]. W żadnym z badanych układów nie wykazano obecności dodatkowych pierwiastków w układach poza zanieczyszczeniami węglowymi.



Rysunek 5.13: Wykres typu Survey dla układów a) Ni10 / $PtSe_2$ (H) b) Ni15 / $PtSe_2$ (H)

Na Rys. 5.14 przedstawiono wyznaczone krzywe dyfuzji dla układów Ni / $PtSe_2$. W przypadku układu Ni10 / $PtSe_2$ (Rys. 5.14a), zaobserwowano wyraźną separację warstwy metalicznej Ni i kryształu $PtSe_2$, dla głębokości odpowiadającej $t_s=50-70$ [min.]. W warstwach przypowierzchniowych zaobserwowano obecność atomów O, wynikającą z częściowego utlenienia warstwy Ni oraz znikomą koncentrację atomów Se ($\sim <5$ %). Stosunek stechiometryczny Pt:Se, dla $t_s=\sim 250$ [min.], wynosi 50:40 % całkowitej koncentracji atomów w układzie. Wartość ta jest efektem wysokiej koncentracji wakansów Se w warstwie $PtSe_2$, będącej efektem depozycji warstwy metalicznej.

Dla układu Ni10 / $PtSe_2$ H nie zaobserwowano istotnych zmian wartości koncentracji atomowej Ni, w porównaniu do wyników uzyskanych dla RT.



Rysunek 5.14: Krzywe dyfuzji interfejsu dla układu a) Ni10 / PtSe₂ b) Ni15 / PtSe₂ (linia ciągła bezpośrednio po depozycji metalu; linia przerywana po wygrzaniu do 673 [K])

Nie zarejestrowano również wpływu wygrzewania na stopień powierzchniowego utlenienia warstwy Ni, jednakże analizując profil poprzeczny układu, zaobserwowano zmniejszenie koncentracji atomowej O w obszarze interfejsu Ni / PtSe₂. Świadczy to o redukcji populacji wiązań Ni-O, na skutek

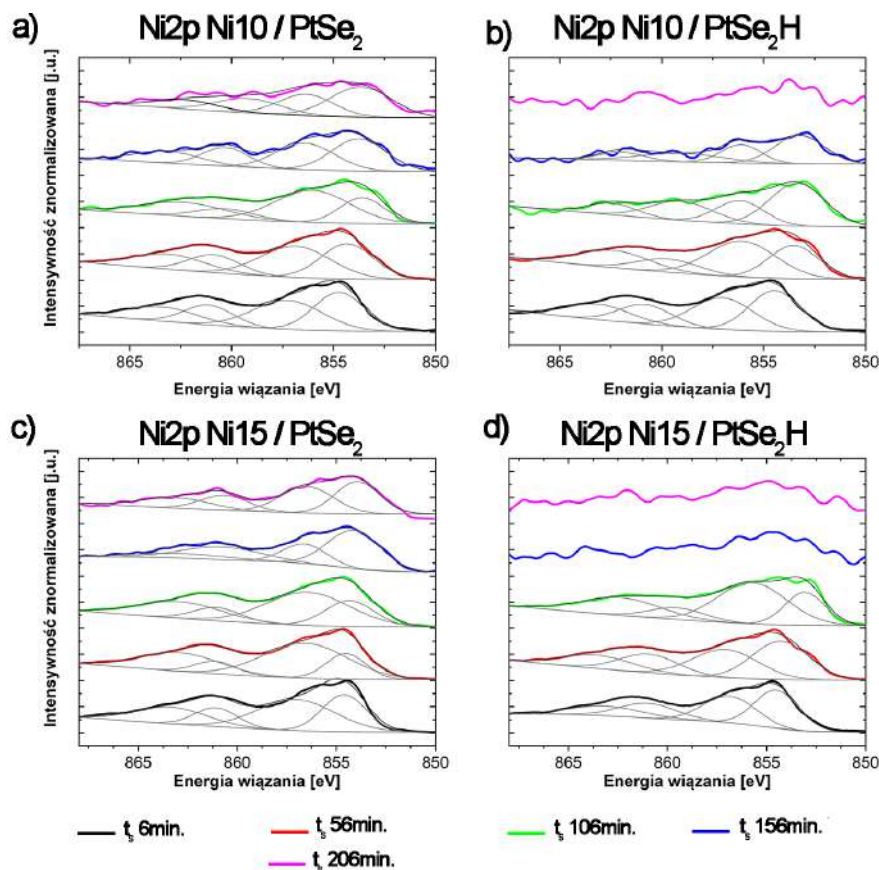
wygrzewania termicznego, jako jedyne metalu mogącego formować tlenki w warstwach przypowierzchniowych. Na podstawie analizy koncentracji stanów Pt4f oraz Se3d, zarejestrowano wzrost koncentracji atomów Pt po wygrzewaniu układu, przy jednoczesnym spadku zawartości atomów Se. Efekt ten można wytłumaczyć zarówno wnikaniem niezwiązanych atomów Se w głąb kryształu $PtSe_2$, jak i desorpcją z układu poprzez warstwę metaliczną. Stosunek stechiometryczny atomów Pt:Se, dla $t_s=250$ [min.], wynosi $\sim 70:20$ %. Nie zaobserwowano wpływu obróbki termicznej na głębokość formowania interfejsu Ni / $PtSe_2$, która odpowiada $t_s=50-70$ [min.].

Krzywe dyfuzji wyznaczone dla układu Ni15 / $PtSe_2$ przedstawiono na Rys. 5.14b. Wyznaczona wartość koncentracji atomowej Ni nie wykazuje odchylenia od wartości dla układu Ni10 / $PtSe_2$, wynosząc ok. 20 % dla warstw przypowierzchniowych, równocześnie charakteryzując się zbliżonym do niego przebiegiem zmian koncentracji (do wartości minimalnej wynoszącej ~ 5 %). Analizując rozkład koncentracji atomów O, widoczny jest wzrost o wartość około 10 % w porównaniu do układu Ni10 / $PtSe_2$. Porównując krzywe dyfuzji atomów O dla obu układów w RT, wykazano zwiększenie głębokości wnikania do układu, co wskazuje na obecność związków tlenowych w badanej objętości warstw metalicznych Ni. Nie zarejestrowano atomów Pt oraz Se, dla przypowierzchniowych warstw układu, wykazując stopniowy wzrost ich koncentracji od $t_s=100$ [min.] Końcowa stechiometria atomów Pt:Se, która wynosi odpowiednio $\sim 50:40$ %, nie jest zgodna z obserwowaną dla kryształu $PtSe_2$, wykazując wysoką populację wakansów Se.

Dla układu Ni15 / $PtSe_2H$ zaobserwowano wpływ wygrzewania na koncentrację atomową Ni, dla większych głębokości pomiaru powodując gwałtowniejszy w odniesieniu do układu po depozycji, spadek koncentracji w większych głębokościach układu aż do poziomu ~ 5 %. Dla atomów Pt oraz Se w obrębie warstwy metalicznej, po obróbce termicznej zaobserwowano dyfuzję atomów w kierunku zewnętrznych warstw układu oraz powstawanie fazy mieszanej dla mniejszych głębokości. Widoczny jest także wzrost koncentracji atomów Se na interfejsie metal / $PtSe_2$. Efektu tego nie odzwierciedlają atomy Pt, i może wynikać z różnicy prężności par obu atomów. Końcowa wartość koncentracji atomów Pt:Se wynosi $\sim 55:40$ %, nie spełniając stechiometrii $PtSe_2$.

Podsumowując, uzyskane wyniki pozwalają wnioskować o powstaniu wiązań Ni:O w przekroju poprzecznym interfejsu. Wygrzewanie układu powoduje zmniejszenie populacji tych wiązań w układzie, zwiększając jednocześnie dyfuzję atomów Pt oraz Se w głąb warstwy metalicznej. Wnioski te świadczą o wysokiej stabilności chemicznej i termicznej układów z warstwą Ni.

Analizując wyniki pomiarów HR XPS stanu atomowego Ni2p, przedstawione na Rys. 5.15, zaobserwowano obecność stanu $Ni2p^{0\frac{3}{2}}$, wraz z pikami satelitarnymi, odpowiadającymi wyższym stopniom utlenienia. Analizując wyniki dla układu Ni10 / $PtSe_2$ (Rys. 5.15 a oraz Tab. 10.5a), dla każdego z badanych t_s , w procesie dekonwolucji dopasowano cztery mody



Rysunek 5.15: Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Ni2p a) Ni10 / PtSe₂ b) Ni10 / PtSe₂H; c) Ni15 / PtSe₂ d) Ni15 / PtSe₂H

pochodzące od stanu Ni2p. Mody te pochodzą od metalicznego Ni oraz stanów biwalencyjnego i triwalencyjnego. Ostatni z dopasowanych modów jest modem satelitarnym stanu $Ni2p_{\frac{3}{2}}^{0\frac{3}{2}}$ [170–172]. Analizując mod $Ni2p_{\frac{3}{2}}^{0\frac{3}{2}}$, dla $t_s=6$ [min.], wyznaczono wartość przesunięcia chemicznego wynoszącą $\Delta E_w=+2,12$ [eV], w stronę większych wartości energii wiązania. Porównując ten wniosek z krzywymi dyfuzji oraz koncentracjami atomowymi, jedynym wytłumaczeniem zmian jest oddziaływanie Ni z atomami O. Wniosek ten potwierdza również obecność modu stanu biwalencyjnego $Ni2p_{\frac{3}{2}}$ o wysokiej intensywności. Wartości przesunięć chemicznych, dla kolejnych wartości t_s , ulegają zmniejszeniu do wartości wynoszącej $\Delta E_w=+1,0$ [eV]. Potwierdza to nierównomierne utlenienie warstwy Ni w przekroju poprzecznym układu. Drugą możliwością, wyjaśniającą obserwowany spadek wartości przesunięcia chemicznego, jest powstawanie wytrąceń związków Pt-Ni-O lub Se-Ni-O.

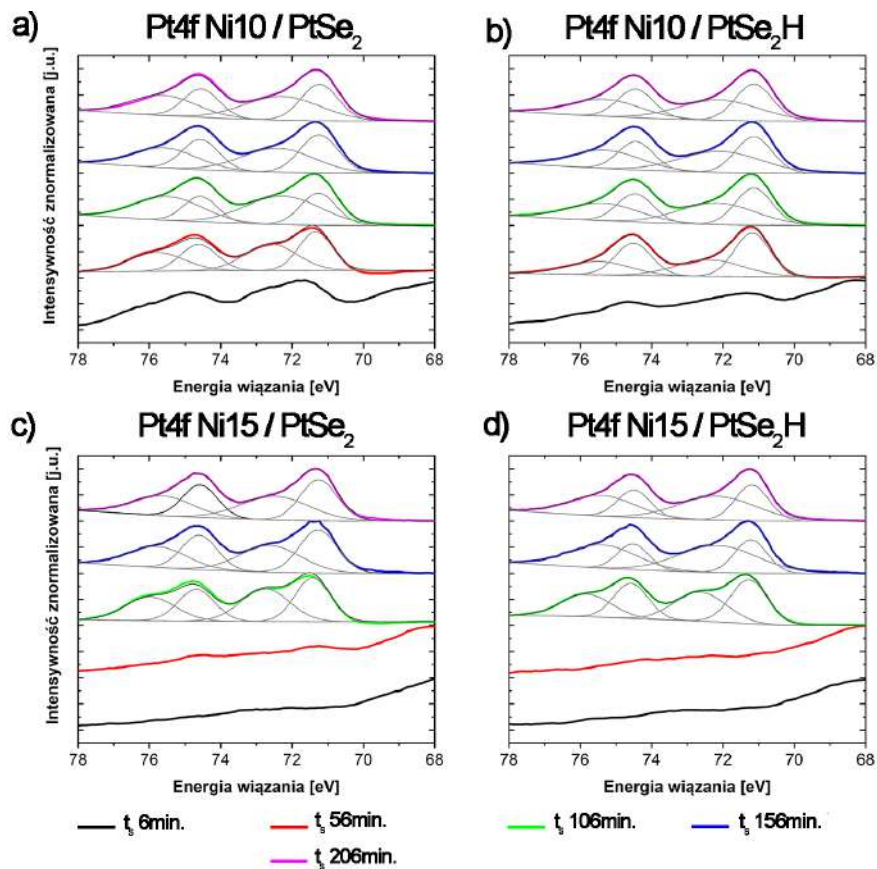
Wyniki pomiarów HR XPS dla układu Ni10 / PtSe₂H przedstawio-

no na Rys. 5.15b. Dla $t_s=206$ [min.], zarejestrowana intensywność stanu Ni2p nie powoliła na przeprowadzanie procesu dekonwolucji. Obserwacja ta pozwala również wnioskować odnośnie wypierania atomów Ni z głębszych warstw układu na skutek procesu wygrzewania. Analizując wartości energii wiązania dla modu $Ni2p^{0\frac{3}{2}}$, przesunięcie chemiczne względem wartości literaturowych wynosi $\Delta E_w = +1,88$ [eV] dla $t_s=6$ [min.]. [170–172]. Dla $t_s=156$ [min.], widoczna jest zmiana w kierunku niższych energii wiązania do wartości $\Delta E_w = +0,63$ [eV]. Dla modów stanów biwalencyjnych oraz triwalencyjnych zarejestrowano spadek intensywności znormalizowanych, w porównaniu z układem po depozycji. Potwierdza to proces termicznego rozpadu wiązań Ni-O oraz stabilizacji układu Ni10 / $PtSe_2$. Dla obu omawianych modów, odpowiadających stanowi biwalencyjnemu i triwalencyjnemu, zaobserwowano przesunięcie chemiczne w kierunku niższych wartości energii wiązania, porównując do układu Ni10 / $PtSe_2$.

Analizując układ Ni15 / $PtSe_2$ (Rys. 5.15c oraz Tab. 10.6a), zaobserwowano obecność stanu Ni2p w całym badanym zakresie głębokości. Wyznaczona wartość przesunięcia chemicznego (dla $t_s=6$ [min.]) modu $Ni2p^{0\frac{3}{2}}$ wynosi $\Delta E_w = +2,01$ [eV], względem wartości literaturowych dla kryształu Ni [170–172]. Dodatkowo widoczne są mody stanów bi- oraz triwalencyjnych, odpowiadające oddziaływaniom m.in. z atomami O oraz OH przesuniętymi odpowiednio o $\Delta E_w = +3,33$ [eV] oraz $\Delta E_w = +5,48$ [eV] względem modu metalicznego. Wyznaczone przesunięcie chemiczne tych modów nie odpowiada wartościom literaturowym, sugerując powstawanie w układzie bardziej złożonych oddziaływań chemicznych. Dla $t_s=206$ [min.], wartość przesunięcia modu $Ni2p^{0\frac{3}{2}}$ wynosi $\Delta E_w = +1,35$ [eV] względem czystego Ni. Wyznaczone przesunięcia modów bi- oraz triwalencyjnych przyjmują wartości odpowiednio: $\Delta E_w = +2,78$ [eV] oraz $\Delta E_w = +5,04$ [eV]. Uzyskane wyniki wykazują na zmniejszenie wartości przesunięcia chemicznego modów $Ni2p^{0\frac{3}{2}}$ oraz $Ni2p^{2+}$, w przekroju poprzecznym głębokości układu, a także wolniejsze zmiany dla modu $Ni2p^{3+}$, w funkcji głębokości. Obserwacje te pozwalają wnioskować o występowaniu przynajmniej dwóch różnych typów oddziaływań dla atomów Ni w układzie. Wartość intensywności znormalizowanej dla $t_s=6$ oraz 156 [min.] wynosi $\sim 0,7$ [j.u.], przejawiając spadek o ~ 40 % dla środkowych głębokości układu. Podobny charakter zmian w funkcji głębokości zaobserwowano dla modu $Ni2p^{2+}$, gdzie minimum występuje dla $t_s=156$ [min.], z wyraźnym zwiększeniem intensywności znormalizowanej o ~ 40 % dla $t_s=106$ – 206 [min.]. Widoczne zmiany w poziomach intensywności modów składowych, potwierdzają równoległe tworzenie różnych rodzajów wiązań dla stanu Ni2p.

W przypadku wyników HR XPS stanu Ni2p, dla układu Ni15 / $PtSe_2H$ (Rys. 5.15d, zaobserwowano zanik tego stanu powyżej $t_s>156$ [min.]. Potwierdza to wnioski wyciągane dla krzywych dyfuzji o zmniejszeniu koncentracji Ni oraz zaniku fazy mieszanej Ni-Pt-Se na granicy interfejsu. Analizując stan $Ni2p^{0\frac{3}{2}}$, wyznaczone wartości przesunięcia chemicznego wynoszą $\sim \Delta E_w = +1,88$ [eV], dla $t_s=6$ [min.] i $\Delta E_w = +0,47$ [eV] dla $t_s=106$ [min.]. Analizując stan biwalencyjny, zaobserwowano warto-

ści przesunięć chemicznych, wynoszące odpowiednio: $\Delta E_w = +3,15$ [eV] dla $t_s = 6$ [min.] oraz $\Delta E_w = +2,03$ [eV] dla $t_s = 106$ [min.]. Stan biwalencyjny, powiązany z wiązaniami typu Ni-O, wskazuje na zmniejszenie stopnia utlenienia ze wzrostem głębokości w układzie. Porównując wyznaczone wartości z wynikami dla układu Ni15 / $PtSe_2$, zaobserwowano zmniejszenie stopnia utlenienia, widoczne również w spadku intensywności znormalizowanej tego stanu. Ostatni z analizowanych modów, odpowiadający stanowi triwalencyjnemu Ni2p, wykazuje przesunięcia chemiczne (w porównaniu do kryształu Ni) wynoszące: $\Delta E_w = +5,38$ [eV] dla $t_s = 6$ [min.] oraz $\Delta E_w = +3,92$ [eV] dla $t_s = 106$ [min.] [170–172].



Rysunek 5.16: Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Pt4f a) Ni10 / $PtSe_2$ b) Ni10 / $PtSe_2H$; c) Ni15 / $PtSe_2$ d) Ni15 / $PtSe_2H$

Kolejnym badanym zakresem energii był ten odpowiadający stanowi Pt4f, przedstawiony na Rys. 5.16. Analizując wyniki dla układu Ni10 / $PtSe_2$, przedstawione na Rys. 5.16 a (oraz Tab. 10.5b), wyodrębniono dla każdej analizowanej głębokości cztery mody składowe stanu Pt4f, z wyłączeniem głębokości odpowiadającej $t_s = 6$ [min.]. Analizując mody Pt4f

$\frac{7}{2}^0$ oraz $\frac{5}{2}^0$ w stanie podstawowym, wartość przesunięć chemicznych wynosi odpowiednio: $\Delta E_w = +0,21$ [eV] oraz $\Delta E_w = +0,04$ [eV] dla $t_s = 56$ [min.], a dla $t_s = 206$ [min.] wynosi odpowiednio $\Delta E_w = +0,10$ [eV] oraz $\Delta E_w = -0,03$ [eV]. Dla stanu biwalencyjnego Pt4f, wartości przesunięć chemicznych wynoszą odpowiednio: $\Delta E_w = +0,44$ [eV] dla Pt4f $^{2+\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w = +0,56$ [eV] dla Pt4f $^{2+\frac{5}{2}}$, przy głębokości odpowiadającej $t_s = 56$ [min.]. Bazując na różnicach w elektronegatywności pierwiastków składowych układu, widoczne przesunięcie chemiczne odpowiadać może jedynie wiązaniom Pt-O w całej objętości układu. Analiza intensywności znormalizowanych nie wykazuje znaczących różnic dla rozważanych modów w funkcji głębokości. Jednakże w całym badanym zakresie przeważa stan podstawowy, co odpowiada równocześnie istnieniu obszarów wytrąceń metalicznej Pt oraz związków Pt-O. Wartość separacji spin-orbita w badanym układzie średnio wynosi $S_{S-O} = 3,27 \pm 0,04$ [eV], wykazując nieznaczny spadek względem wartości literaturowej stanu Pt4f, wynoszącej $S_{S-O} = 3,35$ [eV] [125].

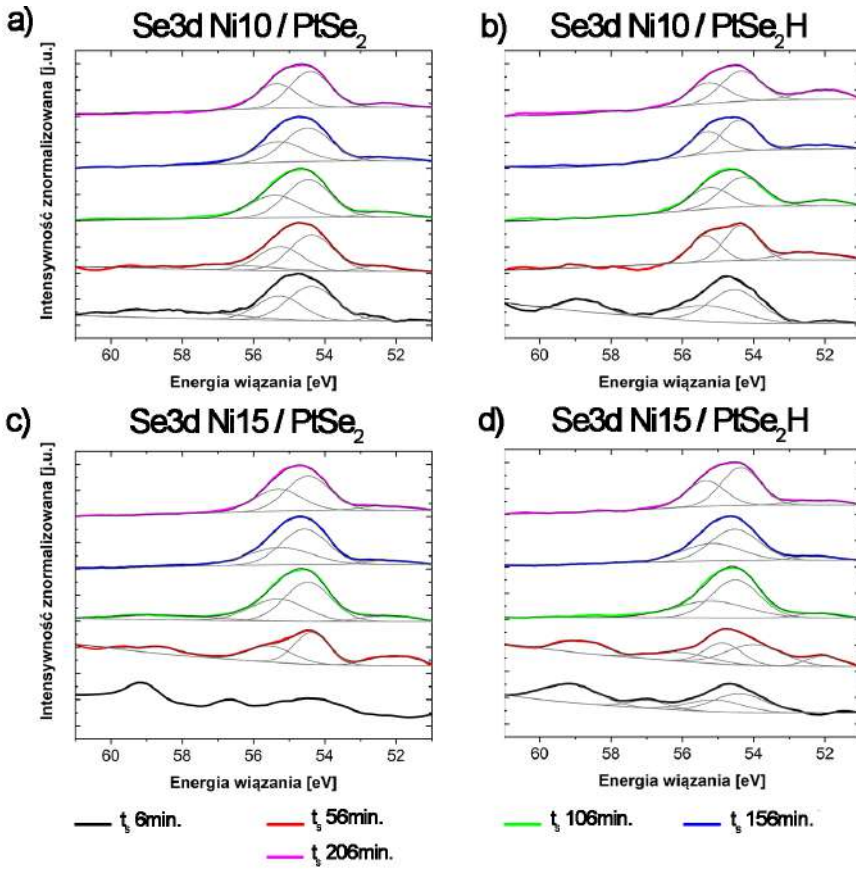
Wyniki pomiarów HR XPS dla stanu Pt4f układu Ni10 / $PtSe_2$ H przedstawiono na Rys. 5.16b oraz w Tab. 10.5b. Dla $t_s = 6$ [min.], nie zarejestrowano sygnału pochodzącego od tego stanu. Wyznaczone wartości przesunięć chemicznych wynoszą odpowiednio: $\Delta E_w = +0,05$ [eV] dla Pt4f $\frac{7}{2}$ oraz $\Delta E_w = -0,07$ [eV] dla stanu Pt4f $\frac{5}{2}$ dla $t_s = 56$ [min.]. Wartości przesunięć chemicznych dla $t_s = 206$ [min.] wynoszą: $\Delta E_w = 0$ [eV] dla Pt4f $\frac{7}{2}$ oraz $\Delta E_w = -0,13$ [eV] dla stanu Pt4f $\frac{5}{2}$. Rejestrowane wartości dla stanu biwalencyjnego, w dyskutowanej głębokości: wynoszą: $\Delta E_w = -0,66$ [eV] dla Pt4f $^{2+\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w = -0,89$ [eV] dla stanu Pt4f $^{2+\frac{5}{2}}$, a dla $t_s = 206$ [min.]: $\Delta E_w = -0,95$ [eV] dla Pt4f $^{2+\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w = -1,04$ [eV] dla stanu Pt4f $^{2+\frac{5}{2}}$. Omówione wartości przesunięć chemicznych wskazują na powstawanie wiązań Ni-Pt w układzie w efekcie wygrzewania. Oddziaływanie takie zachodzi już dla warstw przypowierzchniowych układu, na skutek dyfuzji atomów Pt. Analiza intensywności znormalizowanej poszczególnych modów składowych stanu Pt4f pokazuje wzrost sygnału modów pochodzących od metalicznych atomów Pt w formie metalicznej. Odnosząc uzyskane wartości do czystego kryształu $PtSe_2$, zaobserwowano zmniejszenie populacji wiązań w stanie biwalencyjnym i zmniejszenie ilości wytrąceń Pt-Se i Pt-Ni. Porównując to z wnioskami dotyczącymi wartości przesunięcia chemicznego, można wnioskować o przekształcaniu się układu $PtSe_2$ do postaci metalicznej Pt, przy jednoczesnym zwiększeniu udziału oddziaływań Pt-Ni. Wyznaczona separacja spin-orbita dla badanego układu wynosi $S_{S-O} = 3,25 \pm 0,03$ [eV], wskazując na spadek względem wartości literaturowej dla stanu Pt4f, i zmniejszenie ilości niesparowanych elektronów stanu Pt4f [125].

Wyniki spektroskopii HR XPS stanu Pt4f układu Ni15 / $PtSe_2$ przedstawiono na Rys. 5.16c oraz w Tab. 10.6b. Dla wartości poniżej $t_s < 56$ [min.], rejestrowana intensywność nie pozwoliła na dopasowanie modów składowych. Analizując wyniki dla stanu podstawowego Pt4f, wartości przesunięć chemicznych wynoszą odpowiednio $\Delta E_w = +0,29$ [eV] dla Pt4f $\frac{7}{2}$ oraz $\Delta E_w = +0,19$ [eV] dla stanu Pt4f $\frac{5}{2}$ w głębokości odpowiadającej $t_s = 106$ [min.]. Dla $t_s = 206$ [min.], rejestrowane przesunięcia chemiczne przy-

mują wartość $\Delta E_w = +0,12$ [eV] dla $Pt4f_{7/2}$ oraz $\Delta E_w = 0$ [eV] dla stanu $Pt4f_{5/2}$. Dla stanów biwalencyjnych wyznaczone wartości przesunięć chemicznych, wynoszą odpowiednio: $\Delta E_w = -0,28$ [eV] dla $Pt4f^{2+}_{7/2}$ oraz $\Delta E_w = -0,38$ [eV] dla stanu $Pt4f^{2+}_{5/2}$ dla $t_s = 106$ [min.] Dla $t_s = 206$ [min.], rejestrowana zmiana wartości przesunięcia chemicznego wynosi $\Delta E_w = -0,57$ [eV] dla $Pt4f^{2+}_{7/2}$ oraz $\Delta E_w = -0,71$ [eV] dla stanu $Pt4f^{2+}_{5/2}$. Widoczne dla stanów podstawowych przesunięcie w kierunku wyższych wartości energii, świadczy o istnieniu wiązań Pt-O, jako jedyne go pierwiastka w układzie o wyższej elektronegatywności. Równoczesna zmiana dla stanów energii wiązania biwalencyjnych, potwierdza istnienie wytrąceń związków Pt-Ni, odpowiadając wynikom dla stanu Ni2p. Intensywność znormalizowana, dla $t_s = 106$ [min.], wskazuje na przewagę stanu podstawowego Pt4f w układzie na skutek formowania wytrąceń metalicznej Pt lub związków Pt-O. Jednakże wraz z zwiększaniem głębokości w układzie, jego intensywność maleje a wzrasta stanów biwalencyjnych. Obserwacja ta zgodna z wynikami dla kryształu objętościowego, co sugeruje zwiększenie ilości wiązań atomów Pt-Se oraz Pt-Ni. Wartość separacji spin-orbita stanu Pt4f wynosi średnio $S_{S-O} = 3,26 \pm 0,03$ [eV], co wskazuje na zmniejszenie S_{S-O} , względem wartości literaturowej dla kryształu Pt [125].

Na Rys. 5.16d (i w Tab. 10.6b) przedstawiono wyniki pomiarów HR dla układu Ni15 / $PtSe_2$ H. Ponownie dla przedziału $t_s = 6-56$ [min.] zarejestrowany sygnał stanu Pt4f nie posiada intensywności pozwalającej na dopasowanie modów składowych. Dla stanu podstawowego w $t_s = 106$ [min.] wartości przesunięcia chemicznego względem czystego kryształu $PtSe_2$ wynoszą odpowiednio: $\Delta E_w = +0,13$ [eV] dla $Pt4f_{7/2}$ oraz $\Delta E_w = 0$ [eV] dla stanu $Pt4f_{5/2}$. Dla $t_s = 206$ [min.], przesunięcie chemiczne przyjmuje wartości odpowiednio $\Delta E_w = +0,06$ [eV] dla $Pt4f_{7/2}$ oraz $\Delta E_w = -0,09$ [eV] dla stanu $Pt4f_{5/2}$. Rozbieżności względem kryształu objętościowego $PtSe_2$ mieszczą się w granicach błędu pomiarowego. Dla stanów biwalencyjnych, wyznaczone wartości przesunięć chemicznych dla $t_s = 106$ [min.] wynoszą: $\Delta E_w = -0,40$ [eV] dla $Pt4f^{2+}_{7/2}$ oraz $\Delta E_w = -0,53$ [eV] dla stanu $Pt4f^{2+}_{5/2}$, a dla $t_s = 206$ [min.] natomiast: $\Delta E_w = -0,83$ [eV] dla $Pt4f^{2+}_{7/2}$ oraz $\Delta E_w = -0,96$ eV dla stanu $Pt4f^{2+}_{5/2}$. Porównując uzyskane wyniki z układem Ni15 / $PtSe_2$, zaobserwowano wzrost wartości przesunięcia chemicznego stanów biwalencyjnych w stronę niższych energii wiązania. Zmiana ta wskazuje na zwiększenie koncentracji wiązań Pt-Ni w układzie. Wniosek ten potwierdza obserwowany spadek intensywności znormalizowanej stanów podstawowych w funkcji grubości układu, przy jednoczesnym stałym poziomie intensywności stanów biwalencyjnych. Separacja spin-orbita dla układu, została wyznaczona na poziomie średniej wynoszącej $S_{S-O} = 3,26 \pm 0,01$ [eV]. Wskazuje to na zmniejszenie rozrzutu wartości w funkcji grubości warstw (w porównaniu do układu w RT), i zmniejszenie wartości separacji spin-orbita w porównaniu do danych literaturowych [125].

Wyniki pomiarów HR stanu Se3d uzyskane dla układu Ni10 / $PtSe_2$ przedstawiono na Rys. 5.17a oraz w Tab. 10.5c. W dyskutowanym układzie wykazano obecność stanu Se3d w całym badanym zakresie t_s . Dla $t_s = 6$ [min.] zaobserwowano obecność trzech modów składowych pochodzących od atomów



Rysunek 5.17: Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Se3d a) Ni10 / $PtSe_2$ b) Ni10 / $PtSe_2H$; c) Ni15 / $PtSe_2$ d) Ni15 / $PtSe_2H$

Se oraz stan $Pt5p_{5/2}^5$. W przypadku stanu Se3d dodatkowym rejestrowanym modem jest, pochodzący od wiązania Se-O o energii wiązania wynoszącej $E_w = 58,35$ [eV], rejestrowany jedynie dla wierzchniej warstwy układu, zanikając całkowicie dla większych głębokości. Pozostałe mody Se3d, dla $t_s = 6$ [min.], posiadają przesunięcia chemiczne o wartościach odpowiednio: $\Delta E_w = -0,24$ [eV] dla $Se3d_{5/2}^5$ oraz $\Delta E_w = -0,05$ [eV] dla stanu $Se3d_{3/2}^3$. Tak niewielka zmiana, w stronę niższych wartości energii wiązania, świadczy o znikomo małej populacji wiązań Se-Ni. Jedynie dla $t_s = 56$ [min.] obserwowano dodatkowy mod wiązań mogący odpowiadać wiązaniom Se-Se [169] lub wyższemu stopniu utlenienia stanu Se3d [168], o energii wiązania wynoszącej $E_w = 56,74$ [eV]. Przesunięcie chemiczne stanów Se3d, dla $t_s = 206$ [min.], wynosi odpowiednio: $\Delta E_w = -0,20$ [eV] dla $Se3d_{5/2}^5$ oraz $\Delta E_w = +0,10$ [eV] dla stanu $Se3d_{3/2}^3$. Wartości te wykluczają powstawanie wiązań Ni-Se, wskazując na bardziej prawdopodobne wytrącenia Se-Se w objętości układu. Wyznaczona średnia wartość separacji spin-orbita wynosi $S_{S-O} = 0,86 \pm 0,08$ [eV], będąc

zgodną w granicy niepewności z danymi literaturowymi [169]. Analizując intensywności znormalizowane, zaobserwowano dominację modu $\text{Se}3d_{5/2}$, który przyjmuje wartość na poziomie $\sim 0,6$ [j.u.] dla wszystkich wartości t_s . W przypadku modu $\text{Se}3d_{3/2}$ intensywność znormalizowana w układzie przyjmuje wartość $\sim 0,5$ [j.u.]. Podsumowując uzyskane wnioski dla układu $\text{Ni}10 / \text{PtSe}_2$, nie zarejestrowano powstawania wiązań Ni-Se w badanym układzie.

Wyniki pomiaru HR XPS, uzyskane dla stanu $\text{Se}3d$ w układzie $\text{Ni}10 / \text{PtSe}_2\text{H}$ przedstawiono na Rys. 5.17b. Ponownie zaobserwowano obecność stanu $\text{Se}3d$ dla każdej z badanych głębokości. Dla głębokości pomiaru odpowiadającej $t_s=6$ [min.], zarejestrowano dodatkowy mod przypisany do wiązania Se-O o energii $E_w=58,73$ [eV]. Przesunięcie chemiczne tego modu, w stronę wyższych energii (w odniesieniu do RT), pozwala wnioskować o zwiększeniu stopnia utlenienia wierzchniej warstwy układu, widocznego również we wzroście wartości intensywności znormalizowanej. Wyznaczone wartości przesunięć chemicznych dla $t_s=6$ [min.] wynoszą odpowiednio $\Delta E_w=-0,09$ [eV] dla $\text{Se}3d_{5/2}$ oraz $\Delta E_w=+0,07$ [eV] dla stanu $\text{Se}3d_{3/2}$, a dla $t_s=206$ [min.], przyjmują wartości: $\Delta E_w=-0,26$ [eV] dla $\text{Se}3d_{5/2}$ oraz $\Delta E_w=+0,02$ [eV] dla stanu $\text{Se}3d_{3/2}$. Widoczny wzrost przesunięcia chemicznego, wraz z głębokością układu, w kierunku niższych energii wiązania dla modu $\text{Se}3d_{5/2}$, spowodowany jest wzrostem populacji wiązań Se-Ni w układzie. Wyznaczona wartość średnia separacji spin-orbita dla badanego układu wynosi $S_{S-O}=0,90 \pm 0,09$ [eV], wykazując zwiększenie rozsunęcia modów w porównaniu do układu RT, co odpowiada wzrostowi populacji niesparowanych atomów stanu $\text{Se}3d$. Dodatkowo warto zaznaczyć, że dla $t_s=6$ [min.] separacja spin-orbita jest najmniejsza w całym dyskutowanym układzie i wynosi $S_{S-O}=0,76$. Wskazuje to na silne oddziaływanie atomów Se z innymi pierwiastkami układu (Ni, O) oraz znaczne zmniejszenie ilości niesparowanych atomów Se dla tej głębokości.

Wyniki pomiarów HR XPS stanu $\text{Se}3d$ dla układu $\text{Ni}15 / \text{PtSe}_2$ przedstawiono na Rys. 5.17c oraz w Tab. 10.6c. W przypadku $t_s=6$ [min.], uzyskany sygnał nie pozwolił na dopasowanie modów składowych. Dla $t_s=56$ [min.] zaobserwowano obecność czterech modów składowych: jednego pochodzących od stanu $\text{Pt}5p_{5/2}$, dwóch modów $\text{Se}3d$ i jednego pochodzącego od wiązania Se-O. Dla dyskutowanego układu, wiązania typu Se-O występują jedynie w zakresie poniżej $t_s<106$ [min.]. Wskazuje to na dużo głębszą penetrację układu atomami O niż w przypadku układu $\text{Ni}10 / \text{PtSe}_2(\text{H})$, jednak intensywność znormalizowana modów w omawianym zakresie wynosi $<0,12$ [j.u.]. Dla $t_s=56$ [min.], wyznaczone wartości przesunięć chemicznych (względem kryształu) wynoszą: $\Delta E_w=-0,14$ [eV] dla $\text{Se}3d_{5/2}$ oraz $\Delta E_w=+0,33$ [eV] dla stanu $\text{Se}3d_{3/2}$, a dla $t_s=206$ [min.], przyjmują wartość $\Delta E_w=-0,15$ [eV] dla $\text{Se}3d_{5/2}$ oraz $\Delta E_w=+0,10$ [eV] dla stanu $\text{Se}3d_{3/2}$. Wartości te sugerują oddziaływanie Se z atomami Ni w całej objętości układu. Analizując intensywności znormalizowane, nie zaobserwowano istotnych zmian dla poszczególnych głębokości obu modów składowych oraz ich wzajemnego stosunku. Wartość średnia separacji spin-orbita dla całego układu wynosi $S_{S-O}=0,89 \pm 0,20$ [eV]. Dla głębokości odpowiadającej

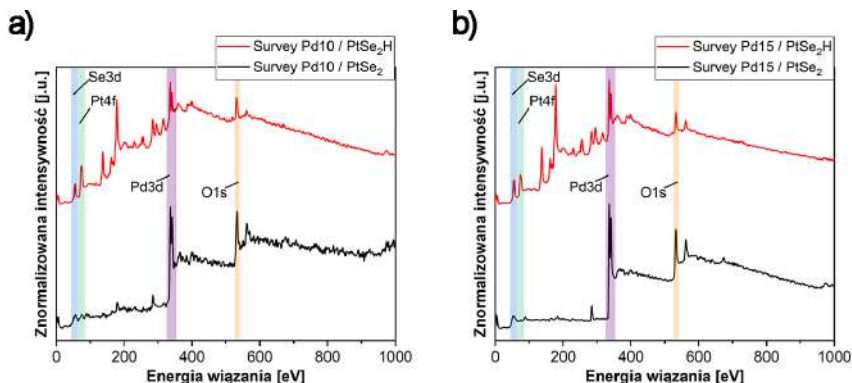
$t_s=56$ [min.], przyjmuje ona wartość przekraczającą błąd przypadkowy, wynoszącą $S_{S-O}=1,17$ [eV], co znacznie odbiega od wartości literaturowych dla atomów Se [169].

Dla układu Ni15 / $PtSe_2$ H, wyniki pomiarów HR XPS stanu Se3d przedstawiono na Rys. 5.17d oraz w Tab. 10.6c. W badanym układzie wykazano obecność atomów Se dla całej badanej objętości. Dopasowane modów pochodzą od stanów $Se3d\frac{5}{2}$ oraz $Se3d\frac{3}{2}$. Dodatkowe mody, odpowiadające wyższym stopniom utlenienia Se lub wiązaniom Se-Se oraz wiązaniom Se-O, występują dla głębokości poniżej $t_s<106$ [min.], potwierdzając wzrost stopnia utlenienia układu. Wartość przesunięć chemicznych modów składowych stanu Se3d, dla $t_s=6$ [min.], wynosi odpowiednio: $\Delta E_w=-0,21$ [eV] dla $Se3d\frac{5}{2}$ oraz $\Delta E_w=-0,14$ [eV] dla stanu $Se3d\frac{3}{2}$, a dla $t_s=206$ [min.]: $\Delta E_w=-0,25$ [eV] dla $Se3d\frac{5}{2}$ oraz $\Delta E_w=+0,14$ [eV] dla stanu $Se3d\frac{3}{2}$. Bazując na tych wartościach, można wnioskować o powstawaniu wiązań Ni-Se (jak w przypadku układu Ni15 / $PtSe_2$) oraz zmniejszeniu ich populacji w funkcji głębokości. Pochodzące z kryształu $PtSe_2$ atomy Se, pod wpływem depozycji warstwy metalicznej, dyfundują do wierzchnich warstw układu, gdzie wiążą się z atomami Ni. W głębszych warstwach układu preferowane jest powstawanie wiązań Pt-Se lub Se-Se. Wyznaczona wartość średnia separacji spin-orbita wynosi $S_{S-O}=0,78 \pm 0,15$ [eV]. Porównując z układem w RT, zaobserwowano zmniejszenie separacji pomiędzy stanami Se, co oznacza spadek koncentracji niesparowanych atomów stanu 3d. Wniosek ten tłumaczy obserwacje dotyczące analizy stanu Ni2p, jako rezultat wiązania się wysoko-reaktywnych atomów Se z pozostałymi pierwiastkami występującymi w układzie.

5.2.4 Układy Pd / $PtSe_2$

Badania układów Pd / $PtSe_2$ rozpoczęto od analizy pomiarów powierzchniowych typu Survey, przedstawionych na Rys. 5.18. Dla obu układów o grubościach warstw metalicznych 10 i 15 [nm] przeanalizowano charakterystyczne stany atomowe: Pd3d, Pt4f, Se3d oraz O1s. W przypadku układów Pd10/ $PtSe_2$ (H) oraz Pd15/ $PtSe_2$ (H), przedstawionych na Rys. 5.18, nie zarejestrowano stanów atomowych pierwiastków niewchodzących w skład układu poza atomami O oraz C. Na powierzchni zarejestrowano sygnały stanów atomowych Pt, Se oraz Pd. Po procesie wygrzewania zaobserwowano wzrost intensywności sygnałów stanów Pt oraz Se przy jednoczesnym obniżeniu poziomu sygnału stanów Pd. Analiza promieniowania tła wskazuje na nieelastyczne rozpraszanie elektronów na powierzchni warstwy Pd, wynikające z jej niejednorodności [85]. Wygrzewanie układu wskazuje na wzrost homogeniczności warstwy na skutek zmniejszenia poziomu intensywności tła, a efekt ten może być powiązany z widocznym zmniejszeniem intensywności sygnału stanu Pd3d w wyniku dyfuzji w głąb układu.

Dla obu badanych układów Pd / $PtSe_2$ wyznaczono krzywe dyfuzji atomowej, przedstawione na Rys. 5.19. Analizując wyniki dla układu Pd10 / $PtSe_2$ (Rys. 5.19a) po depozycji warstwy metalicznej, zaobserwowano obecność atomów Se w warstwie metalicznej. Wyznaczona koncentracja

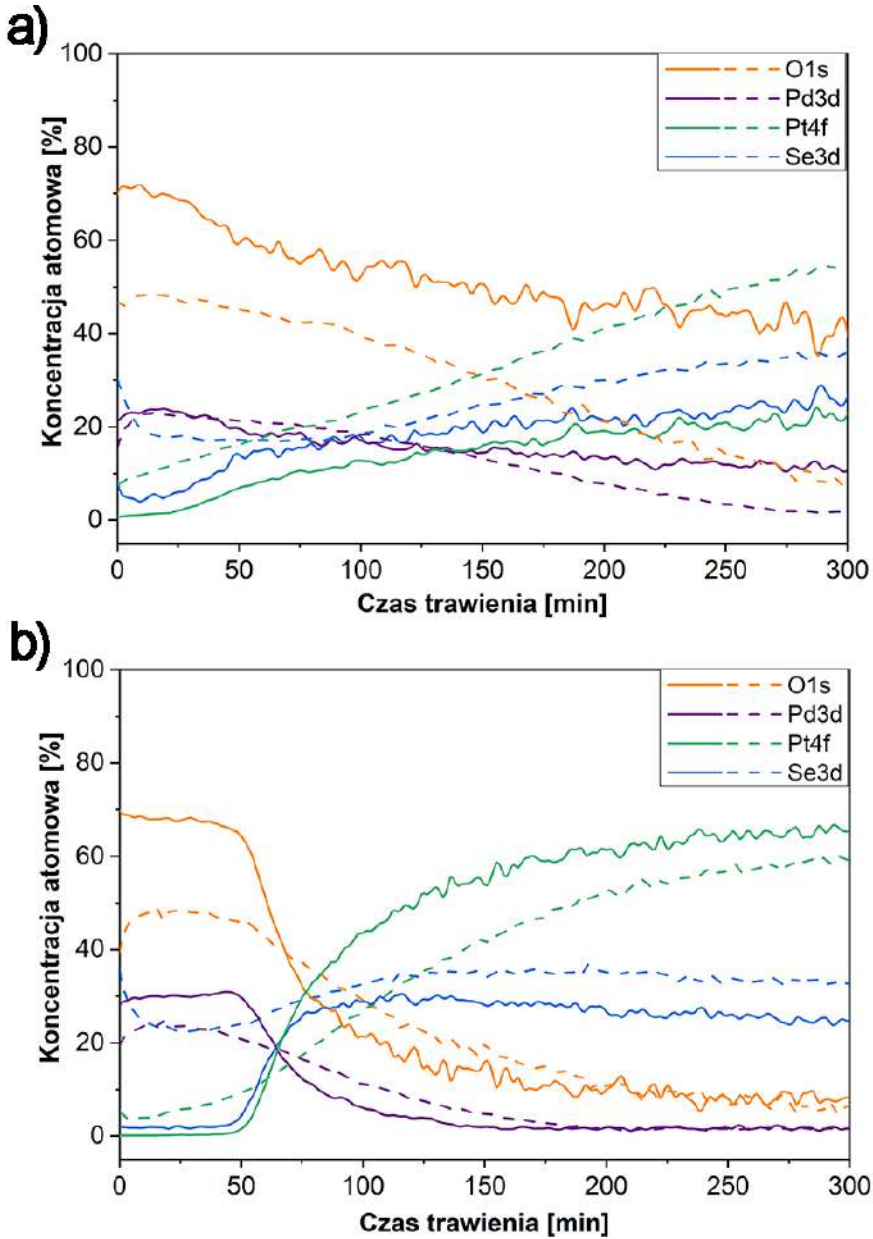


Rysunek 5.18: Wykres typu Survey dla układów a) Pd10 / $PtSe_2(H)$ b) Pd15 / $PtSe_2(H)$

na powierzchni wynosi $\sim 5\%$ oraz $\sim 25\%$ po $t_s = 300$ [min.]. Koncentracja atomów Pd w obszarze układu wynosi $\sim 20\%$, malejąc monotonicznie do $\sim 15\%$ dla końcowych wartości t_s . Koncentracja atomowa Pt wynosi $\sim 0\%$ dla przypowierzchniowych warstw układu oraz $\sim 20\%$ dla $t_s = 300$ [min.]. Obserwowana w układzie dyfuzja atomów Se powoduje, że dla końcowych wartości analizowanego t_s stosunek koncentracji Pt:Se wynosi 1:1, natomiast dla Pd:Se – 1:1,5. Wysoka koncentracja atomów O w całej badanej głębokości układu wskazuje na silny stopień utlenienia w całej objętości. Dla warstw przypowierzchniowych układu wynosi ona $\sim 70\%$, a dla $t_s = 300$ [min.] maleje do $\sim 50\%$.

Dla układu Pd10 / $PtSe_2H$ widoczny jest wzrost koncentracji atomów Pt oraz Se na powierzchni układu. Wyznaczona wartość koncentracji dla warstw przypowierzchniowych wynosi $\sim 10\%$ i $\sim 20\%$, odpowiednio dla atomów Pt i Se. Po $t_s=300$ [min.] całkowita koncentracja atomowa obu pierwiastków wynosi $\sim 50\%$ dla Pt oraz $\sim 40\%$ dla Se. Warto podkreślić występowanie obszaru o stałej koncentracji atomów Se w zakresie $t_s \sim 0-75$ [min.]. Zakres ten pokrywa się z analogicznym obszarem stałej koncentracji atomów Pd, wynoszącej $\sim 20\%$ na powierzchni układu. Dla głębokości odpowiadającej $t_s=300$ [min.] koncentracja atomów Pd spada do wartości $\sim 5\%$. W przypadku koncentracji atomów O widoczny jest spadek w całym badanym zakresie, od wartości $\sim 50\%$ na powierzchni układu do $\sim 20\%$ dla $t_s=300$ [min.], co świadczy o desorpcji O z układu. Kończąc analizę układu pod kątem stechiometrii związków Pt:Se, widoczny jest stosunek $\sim 1,5:1$, natomiast dla Pd:Se wynosi on $\sim 1:2$ dla $t_s=300$ [min.]. Brak spełnienia zależności stechiometrycznej $PtSe_2$ wynika zarówno z depozycji warstwy metalicznej (jak dla innych układów metal / $PtSe_2$), jak i z widocznej dyfuzji atomów Se do warstw przypowierzchniowych.

Na Rys. 5.19b przedstawiono krzywe dyfuzji zmierzone dla układu Pd15 / $PtSe_2$. W tym przypadku zaobserwowano brak wytrąceń atomów Pt oraz Se dla $t_s < 50$ [min.], co wskazuje, że w przedziale $t_s = 0-50$ [min.] możliwe



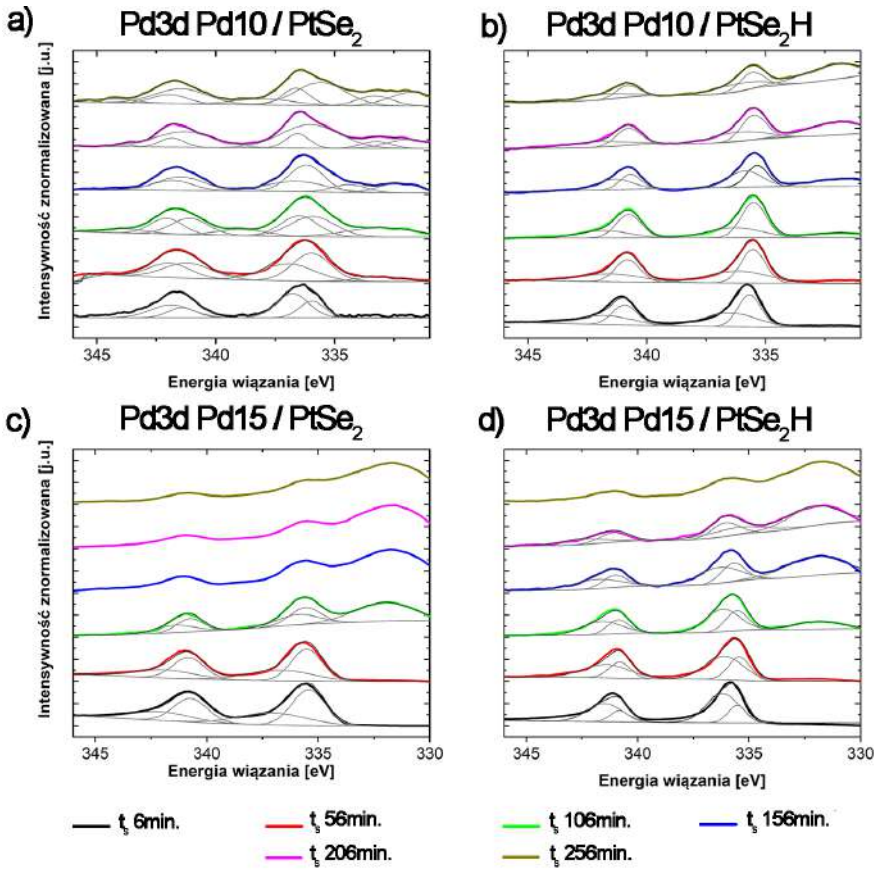
Rysunek 5.19: Krzywe dyfuzji interfejsu dla układu a) Pd10 / $PtSe_2$ b) Pd15 / $PtSe_2$ (linia ciągła bezpośrednio po depozycji metalu; linia przerywana po wygrzaniu do 673 [K])

jest powstawanie jedynie wytrąceń Pd-O w warstwie metalicznej. Koncentracja atomów Pd w warstwach przypowierzchniowych wynosi $\sim 30\%$, osiągając wartość $\sim 0\%$ po $t_s = 150$ [min.]. W porównaniu do układu Pd10 / $PtSe_2$ zaobserwowano zmniejszenie penetracji kryształu $PtSe_2$ atomami Pd. Dla ato-

mów O zaobserwowano powierzchniową koncentrację o stałej wartości $\sim 70\%$ dla $t_s < 50$ [min.]. Spadek koncentracji atomów O odpowiada zmianom obserwowanym dla atomów Pd, osiągając końcową wartość $\sim 10\%$ w końcowym zakresie badanej głębokości. Wskazuje to na proces dyfuzji atomów O w głąb układu oraz powstawanie związków tlenkowych. Widoczny wzrost koncentracji atomów Se, od wartości 0% w warstwach przypowierzchniowych do stałego poziomu $\sim 25\%$ dla $t_s > 75$ [min.], odpowiada zmianom widocznym dla atomów Pt. Koncentracja Pt osiąga wartość maksymalną $\sim 70\%$ dla $t_s > 150$ [min.]. Zależność stechiometryczna Pt:Se dla głębokości odpowiadającej $t_s = 300$ [min.] wynosi 2:1, co wskazuje na wysoki poziom defektów w kryształ $PtSe_2$, niezwiązanych z dyfuzją atomów Se do warstw przypowierzchniowych.

Krzywe dyfuzji atomowej w układzie Pd15 / $PtSe_2$ H przedstawiono na Rys. 5.19b. Zaobserwowano dyfuzję atomów Se na powierzchnię układu, których koncentracja wynosi $\sim 20\%$ i osiąga wartość maksymalną $\sim 30\%$ dla $t_s = 100$ [min.]. W przypadku atomów Pd (o najwyższym powinowactwie do Se) widoczne jest zwiększenie zasięgu dyfuzji w obszar $PtSe_2$, jednak obserwowany spadek wartości koncentracji cechuje się mniejszymi zmianami niż dla układu po depozycji. Dla warstw przypowierzchniowych koncentracja atomów Pd wynosi $\sim 25\%$, osiągając wartość minimalną $\sim 0\%$ dla $t_s > 175$ [min.]. Atomy Pt wykazują dyfuzję na powierzchnię układu, gdzie zaobserwowano wartość $\sim 5\%$ całkowitej koncentracji atomowej, osiągając wartość maksymalną $\sim 60\%$ dla $t_s > 250$ [min.]. Proces wygrzewania prowadzi również do desorpcji atomów O oraz zmniejszenia ich koncentracji do $\sim 50\%$ w warstwach przypowierzchniowych. Przebieg zmian koncentracji atomów O wskazuje na większy stopień utlenienia układu w objętości niż w układzie Pd15 / $PtSe_2$. Stechiometria Pt:Se przyjmuje wartość 2:1 dla $t_s > 100$ [min.], co jest powiązane z obserwowaną dyfuzją atomów Se. Dodatkowo dla warstw przypowierzchniowych stechiometria Pd:Se wynosi 1:1, co sugeruje możliwość powstawania wytrąceń związków Pd-Se.

Na Rys. 5.20 a oraz w Tab. 10.7a przedstawiono wyniki pomiarów HR XPS stanu atomowego Pd3d w układach Pd10 / $PtSe_2$. W układzie widoczna jest obecność stanów $Pd3d_{\frac{5}{2}}$ oraz $Pd3d_{\frac{3}{2}}$ wraz z pikami satelitarnymi odpowiadającymi wyższym stopniom utlenienia odpowiednio 2+ oraz 4+ dla $t_s > 106$ [min.]. Dla $t_s = 6$ [min.], wyznaczona wartość przesunięcia chemicznego wynosi $\Delta E_w = +0,45$ [eV] dla stanu $Pd3d_{\frac{5}{2}}$, porównując do danych literaturowych [173, 174]. Dodatkowo, analizując stan biwalencyjny modu $Pd3d_{\frac{5}{2}}^{2+}$, widoczne jest przesunięcie chemiczne wynoszące $E_w = +0,36$ [eV]. Obserwowana wartość przesunięcia chemicznego w stronę wyższych energii dla stanów podstawowych oraz biwalencyjnych wskazuje na obecność wiązania z atomami Se lub O na powierzchni układu. Dla stanów Pd^{4+} nie uzyskano wiarygodnego dopasowania modu $Pd3d_{\frac{5}{2}}^{4+}$ w $t_s = 156-206$ [min.], z powodu zastosowania zbyt wąskiego zakresu pomiarowego, jednak obecność tego stanu w głębszych warstwach wskazuje na powstawanie wtrąceń związków Pd-Se-O w objętości (prawdopodobnie w postaci związku $PdSeO_3$) [104, 175]. Powstawanie takich związków potwierdza także obserwacja ato-



Rysunek 5.20: Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Pd3d a) Pd10 / $PtSe_2$ b) Pd10 / $PtSe_2H$; c) Pd15 / $PtSe_2$ d) Pd15 / $PtSe_2H$

mów O w głębi układu (Rys. 5.19a). Dla wszystkich badanych wartości $t_s > 6$ [min.] wykazano obecność przynajmniej jednego niezidentyfikowanego modu w widmie. Pierwszy z widocznych modów przyjmuje położenie w zakresie ~ 333 – 334 [eV], wykazując przesunięcie w stronę niższych wartości energii w funkcji głębokości. Drugi z modów, który obserwowany jest dla $t_s = 206$ – 256 [min.], przyjmuje wartość energii wynoszącą ~ 332 [eV]. Oba mody prawdopodobnie pochodzą od stanu atomowego Pt4d [126], jednak potencjalne oddziaływanie tego stanu z atomami Pd skutkuje przesunięciem w kierunku wyższych energii wiązania niż rejestrowane w układzie [176]. Analizując przesunięcia chemiczne modów stanu Pd3d dla $t_s = 256$ [min.], wyznaczono wartości $\Delta E_w = +0,18$ [eV] dla Pd3d $\frac{5}{2}$ oraz $\Delta E_w = +0,22$ [eV] dla Pd3d $\frac{5}{2}^+$. Wyznaczona wartość średnia separacji spin-orbita stanu Pd3d wynosi $S_{S-O} = 5,24 \pm 0,18$ [eV] dla $t_s = 6$ – 206 [min.], i $S_{S-O} = 5,84 \pm 0,52$ [eV] dla $t_s = 256$ [min.]. Zgodnie z danymi źródłowymi, wartość separacji spin-orbita stanu Pd3d wynosi $S_{S-O} = 5,26$ [eV], co jest zgodne z wynikami uzyskanymi

dla $S_{S-O} < 206$ [min.] [177]. Dla $t_s = 256$ [min.] zaobserwowano wzrost separacji spin-orbita pomiędzy poszczególnymi stopniami utlenienia atomów Pd, co związane jest z zwiększeniem ilości niesparowanych elektronów stanu 3d. Analizując zmiany intensywności znormalizowanej w funkcji głębokości dla stanów podstawowych Pd, zaobserwowano wzrost intensywności, co świadczy o wzroście udziału fazy metalicznej Pd, wraz z wnikaniem w głąb układu. Jednocześnie widoczny jest wzrost intensywności sygnału stanów 2+ oraz 4+ atomów Pd dla $t_s > 156$ [min.], co potwierdza formowanie związków Pd-Se i Pd-Se-O. W przypadku stanu biwalencyjnego odpowiadającemu za powstawanie w układzie wytrąceń $PdSe_2$, widoczne są mniejsze wartości intensywności dla $t_s = 6-156$ [min.], co potwierdza tendencje do tworzenia stabilniejszych chemicznie związków na IV stopniu utlenienia atomów Pd (np. $PdSeO_3$).

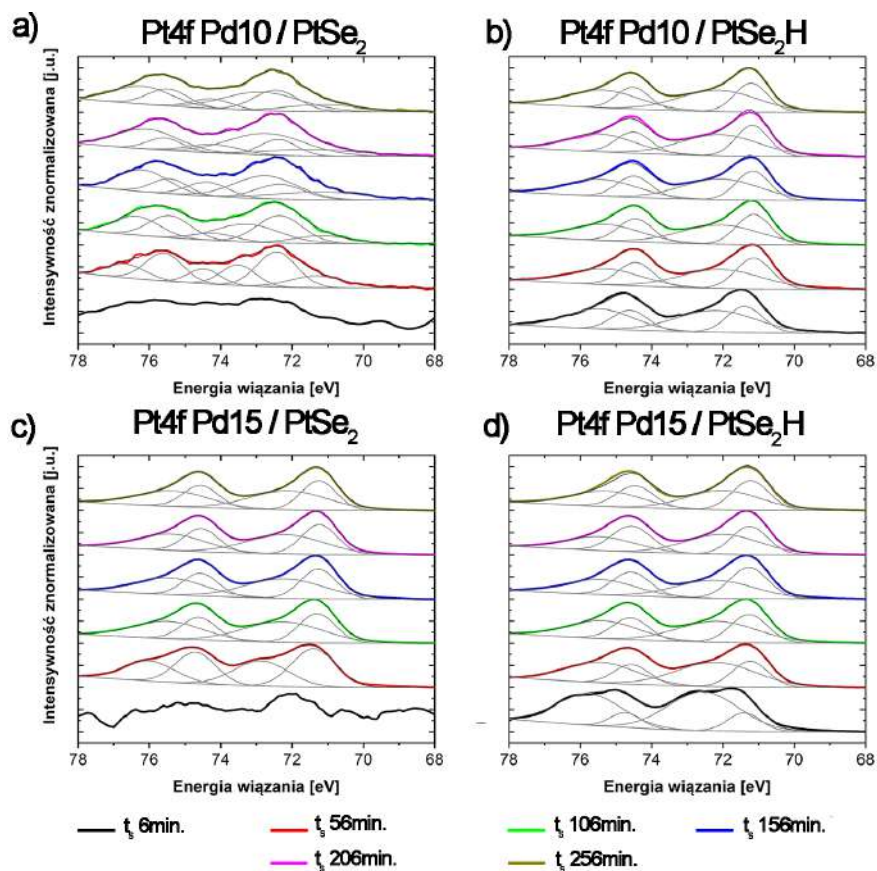
Wyniki pomiarów HR XPS wykonane dla układu Pd10 / $PtSe_2$ H przedstawiono na Rys. 5.20b. W widmie zaobserwowano obecność modów pochodzących od stanu podstawowego oraz biwalencyjnego Pd, przy jednoczesnym braku modów pochodzących od stanu $Pd4d^{4+}$. Różnica ta wskazuje na niestabilność temperaturową związków $PdSeO_3$ (omówionych dla układu Pd10/ $PtSe_2$). Zaobserwowano także mod Pt4d dla energii wiązania wynoszącej $E_w = 332$ [eV]. Przesunięcie chemiczne względem czystego Pd dla modu $Pd3d_{5/2}^{5/2}$ wynosi $\Delta E_w = +0,27$ [eV], oraz $\sim \Delta E_w = +0,07$ [eV] dla $Pd3d_{5/2}^{5/2+}$ przy $t_s = 6$ [min.]. Jednocześnie zaobserwowano zmniejszenie przesunięcia chemicznego dla dwóch modów składowych stanu $Pd3d_{5/2}^{5/2}$. Efekt ten spowodowany jest zmniejszeniem populacji wiązań Pd-O oraz Pd-Se w układzie. Wyznaczone wartości przesunięć chemicznych dla $t_s = 256$ [min.] wynoszą odpowiednio $\Delta E_w = +0,17$ [eV] dla $Pd3d_{5/2}^{5/2}$ oraz $\Delta E_w = -0,27$ [eV] dla $Pd3d_{5/2}^{5/2+}$. Wartości te potwierdzają formowanie się metalicznego Pd w objętości układu, sugerując również (bazując na wykresach dyfuzji) częściowe przekształcenie się wiązań Pd-Se ponownie w wiązania $PtSe_2$. Wyznaczona wartość średnia separacji spin-orbita układu wynosi $S_{S-O} = 5,47 \pm 0,24$ [eV], wykazując wzrost populacji niesparowanych elektronów stanu Pd3d, w porównaniu do układu po depozycji. Analiza wartości intensywności znormalizowanej stanów atomowych wskazuje na dominację stanu podstawowego $Pd3d_{5/2}^{5/2}$ oraz $Pd3d_{5/2}^{5/2}$ nad stanami Pd^{2+} .

Na Rys. 5.20c, d oraz w Tab. 10.8a przedstawiono wyniki pomiarów HR XPS dla układu Pd15 / $PtSe_2$ (H). Analizując wyniki uzyskane dla układu Pd15 / $PtSe_2$ (Rys. 5.20c), stan Pd3d widoczny był jedynie dla $t_s < 106$ [min.]. Dla badanych t_s wyznaczono wartości energii dla stanów podstawowych i biwalencyjnych Pd oraz dla $t_s = 106$ [min.], mod stanu Pt4d o energii wiązania $E_w = 332$ [eV]. Wartości przesunięć chemicznych dla $t_s = 6$ [min.] wynoszą $\Delta E_w = +0,03$ [eV] dla $Pd3d_{5/2}^{5/2}$ oraz $\Delta E_w = +0,59$ [eV] dla $Pd3d_{5/2}^{5/2+}$. Biorąc pod uwagę skład atomowy na tej głębokości, dwa typy wiązań (Pt-Se i Pt-O) są równie prawdopodobne. Dodatkowo brak stanu $Pd4d^{4+}$ wyklucza istnienie wytrąceń Pd-Se-O (w przeciwieństwie do układu Pd10/ $PtSe_2$). Wartości przesunięć chemicznych dla $t_s = 106$ [min.]

wynoszą odpowiednio $\Delta E_w = +0,17$ [eV] dla $Pd3d_{5/2}^0$ oraz $\Delta E_w = -0,50$ [eV] dla $Pd3d_{5/2}^{2+}$. Obserwowane przesunięcie w kierunku niższych energii wiązania występujące w stanie biwalencyjnym oraz różnice w elektronegatywności wszystkich atomów składowych wykluczają możliwość powstawania wiązań atomów Pd z pozostałymi atomami (Pt, Se oraz O). Wyznaczona wartość średnia separacji spin-orbita układu $Pd15/PtSe_2$ wynosi $S_{S-O} = 5,30 \pm 0,12$ [eV], co odpowiada danym literaturowym dla stanu $Pd3d$ [177]. Analiza intensywności znormalizowanej układu w całym dyskutowanym czasie wykazuje dominację stanu biwalencyjnego, sugerując powstanie wiązań Pd-Se lub Pd-O w objętości układu. Równoczesny wzrost intensywności znormalizowanej dla stanów podstawowych wskazuje na zwiększenie koncentracji wytrąceń metalicznego Pd w funkcji grubości.

Na Rys. 5.20d przedstawiono wyniki HR XPS dla układu $Pd15 / PtSe_2H$. Analizując stan $Pd3d$, zaobserwowano sygnał do głębokości odpowiadającej $t_s = 206$ [min.]. Dla $t_s > 56$ [min.] zaobserwowano obecność modu $Pt4d$ o energii wiązania wynoszącej $E_w = 332$ [eV]. Analizując uzyskane mody składowe stanu $Pd3d$, zaobserwowano mody stanów podstawowego oraz biwalencyjnego atomów Pd. Wyznaczone wartości przesunięć chemicznych dla $t_s = 6$ [min.] wynoszą odpowiednio: $\Delta E_w = +0,14$ [eV] dla $Pd3d_{5/2}^0$ oraz $\Delta E_w = -0,21$ [eV] dla $Pd3d_{5/2}^{2+}$ [173, 174]. Wyznaczona wartość przesunięcia chemicznego stanu biwalencyjnego w stronę niższych energii wiązania jest zgodna z wynikami dla układu $Pd15/PtSe_2$. Dla układu po depozycji, były one rejestrowane dopiero od głębokości odpowiadającej $t_s > 106$ [min.]. Wyznaczone wartości przesunięcia chemicznego dla $t_s = 206$ [min.] wynoszą: $\Delta E_w = +0,23$ [eV] dla $Pd3d_{5/2}^0$ oraz $\Delta E_w = -0,32$ [eV] dla $Pd3d_{5/2}^{2+}$. Wartości te wskazują na wzrost przesunięcia chemicznego stanu biwalencyjnego w kierunku niższych wartości energii wiązania oraz w kierunku wyższych energii dla stanu podstawowego. Obserwacje te świadczą o zwiększeniu w układzie ilości wiązań Pd-Pt lub Pd-Se. Wartość średnia separacji spin-orbita wynosi $S_{S-O} = 5,44 \pm 0,35$ [eV]. Dla $t_s = 6-106$ [min.] wartość separacji jest zgodna z danymi literaturowymi dla stanu $Pd3d$ [177]. Dla dłuższych t_s wyznaczona wartość wynosi odpowiednio: $S_{S-O} = 5,42$ [eV] ($t_s = 156$ min.) oraz $S_{S-O} = 5,9$ [eV] ($t_s = 206$ min.). Sugeruje to wzrost koncentracji niezwiązanych chemicznie atomów, co przekłada się na wzrost liczby niesparowanych elektronów stanu $3d$ dla większych głębokości. Wartości intensywności znormalizowanej w układzie sugerują znaczny udział wiązań stanu biwalencyjnego w objętości układu oraz wysoką populację wiązań chemicznych atomów Pd z atomami Pt, Se oraz O. Zarejestrowany dla $t_s = 156$ [min.] wzrost intensywności stanu podstawowego Pd pozwala wnioskować o występujących na tej głębokości wtrąceniach metalicznego Pd. Podsumowując uzyskane wyniki, podobnie jak w przypadku układu zawierającego warstwę $Pd10/PtSe_2(H)$, dane eksperymentalne wskazują na wysoką niestabilność chemiczną warstwy metalicznej oraz możliwość termicznej stabilizacji układu na skutek zmniejszenia ilości wiązań pomiędzy Pd a Pt i Se.

Na Rys. 5.21a oraz w Tab. 10.7b przedstawiono wyniki pomiarów



Rysunek 5.21: Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Pt4f a) Pd10 / $PtSe_2$ b) Pd10 / $PtSe_2H$; c) Pd15 / $PtSe_2$ d) Pd15 / $PtSe_2H$

HR XPS stanu atomowego Pt4f w układzie Pd10 / $PtSe_2$. Zaobserwowano obecność stanów $Pt4f^{7/2}$ oraz $Pt4f^{5/2}$ dla czasów $t_s > 56$ [min.], wraz z pikami satelitarnymi odpowiadającymi stanom biwalencyjnym. Dla wszystkich analizowanych głębokości zaobserwowano mody odpowiadające stanowi $Pt4f^{4+}$ [53]. Obecność tych modów wskazuje na powstawanie złożonych związków zawierających atomy Pt, takich jak związki Pt-Pd lub PtO_2 , omówione przy analizie stanu Pd3d. Wyznaczone wartości przesunięć chemicznych dla $t_s = 56$ [min.], względem kryształu objętościowego wynoszą odpowiednio: $\Delta E_w = +0,18$ [eV] dla $Pt4f^{0 7/2}$ oraz $\Delta E_w = -0,11$ [eV] dla $Pt4f^{0 5/2}$, a dla stanu biwalencyjnego odpowiednio: $\Delta E_w = -0,59$ [eV] dla $Pt4f^{2+ 7/2}$ oraz $\Delta E_w = -0,77$ [eV] dla $Pt4f^{2+ 5/2}$. Bazując na danych literaturowych, w przypadku stanu $Pt4f^2$ wyznaczone przesunięcie wynosi $\Delta E_w = -1,39$ [eV] dla $Pt4f^{4+ 7/2}$ [173, 174]. Zaobserwowane przesunięcia chemiczne w kierunku niższych wartości wskazują na rozpad wiązań chemicznych pomiędzy atomami Pt oraz Se po depozycji warstwy metalicznej. Jednocześnie obecność modu

odpowiadającego IV stopniowi utlenienia wskazuje na możliwość powstawania wiązań PtO_2 . Jednakże, uwzględniając kierunek przesunięcia energii wiązania w stronę niższych wartości, bardziej prawdopodobne jest powstawanie wiązań Pt-Pd, omówionych w części dotyczącej stanu Pd3d [178]. Wyznaczone wartości przesunięć chemicznych względem kryształu $PtSe_2$ dla $t_s=256$ [min.] wynoszą odpowiednio: $\Delta E_w = -0,02$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w = -0,22$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{5}{2}}$, a dla stanu biwalencyjnego: $\Delta E_w = -0,59$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w = -0,88$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{5}{2}}$. W przypadku modu odpowiadającego IV stopniowi utlenienia, przesunięcie na tej głębokości wynosi $\Delta E_w = -2,05$ [eV] dla $Pt4f^{4+\frac{7}{2}}$. Uzyskane wartości przesunięć chemicznych wskazują na dalszy rozpad wiązań Pt-Se w układzie oraz pojawienie się wiązań Pt-Pd, co prowadzi do formowania się czystej metalicznej warstwy Pt. Potwierdza to analiza wartości dla stanu Pt4f na IV stopniu utlenienia, dla którego zaobserwowano wzrost przesunięcia chemicznego w kierunku niższych energii. Średnia wartość separacji spin-orbita w układzie wynosi $S_{S-O} = 3,15 \pm 0,16$ [eV]. Porównanie tej wartości z danymi literaturowymi dla stanu Pt4f wskazuje na zmniejszenie separacji atomowej, co przekłada się na zwiększoną liczbę wiązań atomów Pt z innymi składnikami układu [160]. Obserwowane zmiany intensywności znormalizowanej stanu Pt4f w układzie Pd10/ $PtSe_2$ wskazują na znaczne przereagowanie atomów Pt oraz niewielki udział metalicznego Pt w badanym systemie. Uzyskane parametry spektralne sugerują dominację atomów Pt w stanie biwalencyjnym oraz IV stopniu utlenienia. Jednocześnie zauważalny jest wzrost intensywności pochodzącej od stanu podstawowego wraz ze wzrostem głębokości.

Wyniki pomiarów HR XPS dla układu Pd10 / $PtSe_2$ H przedstawiono na Rys. 5.21b. Porównując widma do układu w RT, zaobserwowano zanik modów Pt4f w IV stopniu utlenienia, wskazując na dominację wiązań chemicznych w stanie biwalencyjnym. Wyznaczone wartości przesunięcia chemicznego dla $t_s=6$ [min.] wynoszą odpowiednio $\Delta E_w = +0,26$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w = +0,03$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{5}{2}}$, a w przypadku stanu biwalencyjnego odpowiednio $\Delta E_w = -0,85$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w = -0,93$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{5}{2}}$. Obserwowana wartość przesunięcia chemicznego stanu biwalencyjnego, wskazuje na zmniejszenie populacji wiązań Pt-Se, występujących w kryształach $PtSe_2$ oraz powstanie wytrąceń Pt-Pd. Wniosków tych nie potwierdza jednak analiza intensywności znormalizowanych w układzie, wykazująca dominację udziału stanu podstawowego. Dla $t_s=256$ [min.], wyznaczono wartości przesunięcia chemicznego wynoszące: $\Delta E_w = +0,08$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w = -0,06$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{5}{2}}$, a dla stanu biwalencyjnego: $\Delta E_w = -0,92$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w = -1,01$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{5}{2}}$. Uzyskane wartości przesunięć chemicznych, wskazują na zwiększenie udziału wiązań chemicznych Pt-Pd w funkcji głębokości. Wniosek ten nie jest jednak ponownie wspierany przez analizę intensywności znormalizowanej. Podobnie jak dla warstw przypowierzchniowych układu, dominuje sygnał podstawowych atomów Pt oraz zmniejszenie intensywności stanu biwalencyjnego w porównaniu do układu w RT. Wartość średnia separacji spin-orbita układu wynosi $S_{S-O} = 3,32 \pm 0,09$ [eV]. Wartość ta pokrywająca się z danymi literaturowymi dla czystego metalicznego kryształu Pt, wspiera wnioski na

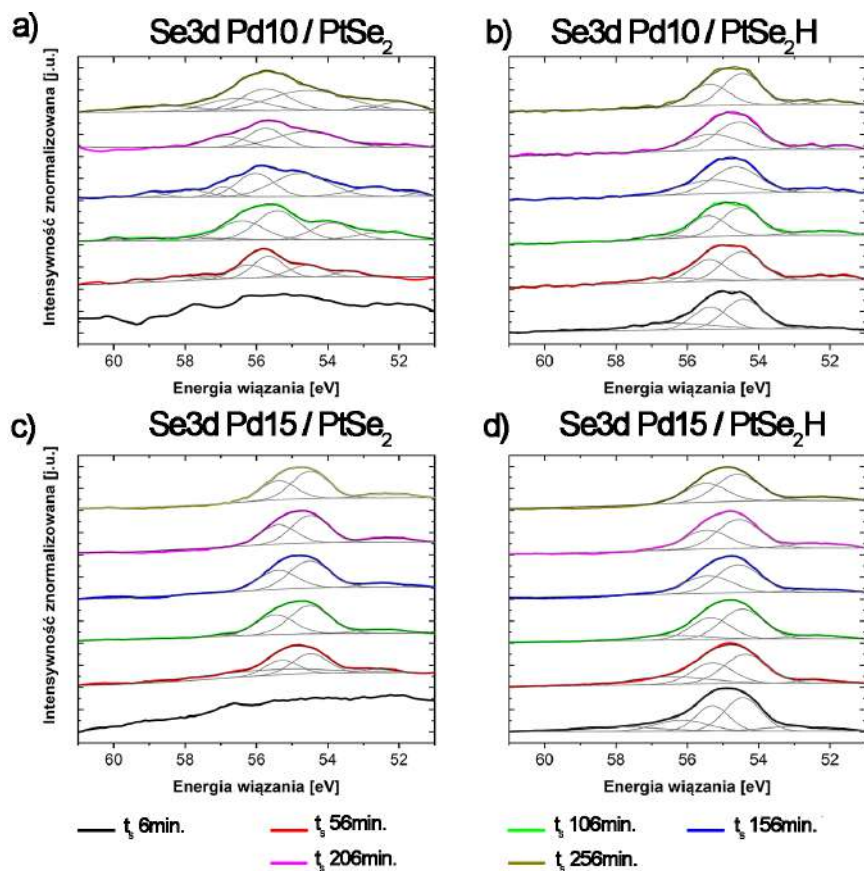
podstawie intensywności znormalizowanej o braku oddziaływań atomów Pt z pozostałymi atomami oraz powstawanie warstwy Pt w postaci metalicznej w objętości [160]. Podsumowując, mimo istniejących przesłanek o powstawaniu wiązań Pt-Pd, rejestrowane przesunięcia chemiczne z uwzględnieniem różnic w elektronegatywności pierwiastków oraz intensywności znormalizowanej, dostarczają sprzecznych danych o oddziaływaniach w układzie, nie pozwalając na jednoznaczne określenie wpływu wygrzewania na stan Pt4f układu Pd10 / $PtSe_2$. Jednak wszystkie wyniki potwierdzają wysoką reaktywność układu Pd10 / $PtSe_2$ (H) oraz możliwość formowania złożonych faz mieszanych Pd-Pt-Se-O w całej objętości układu.

Analizując wpływ zmiany grubości warstwy Pd na obserwowane stany atomowe Pt, wykonano pomiary HR XPS stanu Pt4f dla układu Pd15 / $PtSe_2$, których wyniki przedstawiono na Rys. 5.21c oraz w Tab. 10.8b. W przypadku $t_s=6$ [min.], nie zaobserwowano obecności sygnału stanu Pt4f. Wyznaczone wartości przesunięć chemicznych dla $t_s=56$ [min.], wynoszą odpowiednio: $\Delta E_w=+0,27$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w=+0,13$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{5}{2}}$, a dla stanu biwalencyjnego $\Delta E_w=-0,17$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w=-0,36$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{5}{2}}$. Widoczne różnice energii wiązania obserwowane w przypadku stanu biwalencyjnego, wskazują na możliwy zanik wiązań Pt-Se w efekcie depozycji warstwy metalicznej Pd. Porównując uzyskane wyniki z danymi dla układu Pd10 / $PtSe_2$, nie zaobserwowano powstawania wiązań Pd-Pt w układzie. Wartości przesunięcia chemicznego $t_s=256$ [min.], wynoszą: $\Delta E_w=+0,12$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w=-0,02$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{5}{2}}$ oraz w przypadku stanu biwalencyjnego odpowiednio $\Delta E_w=-0,95$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w=-1,03$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{5}{2}}$. Widoczna wartość przesunięcia chemicznego może odpowiadać powstawaniu wiązań Pt-Pd w głębszych warstwach układu, nie jest jednak wspierana przez analizę stanu Pd3d w dyskutowanej głębokości. Analiza intensywności znormalizowanych modów w układzie wskazuje na zmniejszenie natężenia sygnału stanu biwalencyjnego ze wzrostem głębokości pomiarowej. Pozwala to wnioskować o tendencji do tworzenia się warstwy metalicznej Pt, podobnie jak dla układu Pd10 / $PtSe_2$ (H). Dodatkowo zaobserwowano zmniejszenie się stosunku pomiędzy modami stanów podstawowego względem sygnału $Pt4f^{2+}$, co potwierdza dominujące wiązania Pt-Pt. Podobne wnioski wynikają z analizy wartości średniej separacji spin-orbita atomów Pt w układzie, wynosząca $S_{S-O}=3,26 \pm 0,06$ [eV]. Wartość ta zawiera się w granicy błędu pomiarowego dla metalicznej Pt [160]. Pozwala to wnioskować o niewielkiej ilości niesparowanych elektronów walencyjnych pochodzących od tego stanu oraz wypadkowo o powstawaniu warstw zawierających wytrącenia Pt-Pt.

Wpływ wygrzewania na widmo stanu atomowego Pt4f w układzie Pd15 / $PtSe_2$ H, przedstawiono na Rys. 5.21d. W porównaniu do układu bezpośrednio po depozycji, zaobserwowano dyfuzję atomów Pt do przypowierzchniowych warstw układu, powodującą obecność stanu w całym badanym zakresie. Wyznaczone wartości przesunięć chemicznych, względem kryształu $PtSe_2$, dla $t_s=6$ [min.] wynoszą: $\Delta E_w=+0,27$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w=+0,15$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{5}{2}}$, a dla stanu biwalencyjnego odpowiednio:

$\Delta E_w = -0,49$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w = -0,62$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{5}{2}}$. Wartości te porównując do układu $Pd15 / PtSe_2$, charakteryzują się wzrostem przesunięcia w kierunku niższych energii dla modów stanu biwalencyjnego. Potwierdza to wzrost populacji wiązań pomiędzy atomami Pt-Pd lub Pt-O, w szczególności, że uzyskane wyniki korespondują z danymi literaturowymi dla Pt-O [178, 179]. Wyznaczona wartość przesunięcia chemicznego dla $t_s = 256$ [min.] wynosi: $\Delta E_w = +0,09$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w = -0,12$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{5}{2}}$, a dla stanu biwalencyjnego: $\Delta E_w = -1,05$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w = -1,10$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{5}{2}}$. Na podstawie wyznaczonych wartości zaobserwowano przesunięcie energii wiązania stanu biwalencyjnego w kierunku niższych energii, wynikające z wiązań Pt-O lub Pt-Pd. Wniosek ten częściowo potwierdza analiza intensywności znormalizowanych układu. Dla $t_s = 6$ [min.] intensywność stanu biwalencyjnego jest dwukrotnie większa w porównaniu do stanu podstawowego. Jednakże dla dalszych t_s intensywność stanu podstawowego, zaczyna dominować nad biwalencyjnym, przyjmując wartości o $\sim 0,5$ razy większe. Dodatkowo w przypadku stanu biwalencyjnego nie obserwowano żadnych znaczących zmian intensywności wraz ze wzrostem głębokości pomiarowej. W związku z tym, bardziej prawdopodobnym jest powstawanie wiązań Pt-Pt w układzie dla większych głębokości. Wyznaczona wartość średnia separacji spin-orbita wynosi $S_{S-O} = 3,27 \pm 0,07$ [eV] i jest porównywalna z wartościami literaturowymi dla tego stanu [160]. Podsumowując, stan $Pt4f$ w układzie $Pd15 / PtSe_2$, podobnie jak stan $Pd3d$, wykazuje złożone i skomplikowane zmiany, sugerujące na równoległe powstawanie wytrąceń różnych związków zawierających Pt w całej objętości układu. Dodatkowo obróbka termiczna pogłębia złożoność tych zmian czyniąc układ niezwykle trudnym do precyzyjnego opisu.

Ostatnim z analizowanych stanów atomowych w układach $Pd / PtSe_2$, jest stan $Se3d$. Na Rys. 5.22a oraz w Tab. 10.7c, przedstawiono wyniki HR XPS uzyskane dla układu $Pd10 / PtSe_2$. W widmach zaobserwowano mod stanu atomowego $Pt5p$ oraz dwa mody stanu $Se3d$. Dodatkowo dla każdej z badanych głębokości zaobserwowano mod pochodzący od wiązań Se-O, o $E_w = 59$ [eV]. Równocześnie dla każdego przypadku zarejestrowano dodatkowe mody nieznanego pochodzenia występujących dla czterech różnych energii wiązania ($E_w = \sim 51, 56, 57, 60$ [eV]). Jeden z modów zlokalizowany przy energii wiązania ~ 56 [eV], literaturowo odpowiada wiązaniom Se-Se [169]. W literaturowych pomiarach HR XPS dla $PdSe_2$ oraz $PdSeO_3$ nie wykazano obecności modów o zbliżonych energiach wiązania, co wyklucza ich genezę w tych konkretnych związkach chemicznych [104, 180, 181]. Brakuje dokładniejszych danych literaturowych, odpowiadających wyznaczonym w trakcie pomiarów energiom wiązania dla związków Se. Obecność atomów Se w układzie zaobserwowano od $t_s > 56$ [min.] Dopasowne wartości przesunięcia chemicznego, w tym przypadku wynoszą: $\Delta E_w = -0,04$ [eV] dla $Se3d^{\frac{5}{2}}$ oraz $\Delta E_w = +0,01$ [eV] dla stanu $Se3d^{\frac{3}{2}}$, a dla $t_s = 256$ [min.]: $\Delta E_w = -0,07$ [eV] dla $Se3d^{\frac{5}{2}}$ oraz $\Delta E_w = +0,53$ [eV] dla stanu $Se3d^{\frac{3}{2}}$. Brak widocznego przesunięcia chemicznego (oraz jednoczesna obecność wiązania Se-O) może potwierdzać stawiane wnioski odnośnie powstawanie wiązań Pd-Se-O w całej objętości



Rysunek 5.22: Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Se3d a) Pd10 / $PtSe_2$ b) Pd10 / $PtSe_2H$; c) Pd15 / $PtSe_2$ d) Pd15 / $PtSe_2H$

badanego układu. Analizując wyznaczone średnie oddziaływanie spin-orbita, wynoszące $S_{S-O} = 1,19 \pm 0,33$ [eV], co stanowi wzrost wartości w stosunku do danych literaturowych [164, 165]. Wskazuje to na wysoką ilość niesparowanych elektronów występujących w badanym układzie oraz obecność niezwiązanych chemicznie atomów Se.

Wyniki HR XPS dla stanu atomowego Se3d w układzie Pd10 / $PtSe_2H$, przedstawiono na Rys. 5.22b. Podobnie jak dla układu w RT, zaobserwowano dodatkowe dwa mody o energiach wiązania $E_w = 51,54$ [eV] oraz $E_w = 56,5$ [eV] odpowiadający wiązaniom Se-Se [169]. Całkowitemu zanikowi uległ mod pochodzący dla wiązań Se-O. Wartości przesunięć chemicznych dla $t_s = 6$ [min.] wynoszą: $\Delta E_w = -0,19$ [eV] dla $Se3d_{5/2}$ oraz $\Delta E_w = +0,14$ [eV] dla stanu $Se3d_{3/2}$, a dla $t_s = 256$ [min.]: $\Delta E_w = -0,15$ [eV] dla $Se3d_{5/2}$ oraz $\Delta E_w = +0,16$ [eV] dla stanu $Se3d_{3/2}$. Na podstawie tych wartości (podobnie jak w przypadku układu w RT),

określono przesunięcie chemiczne stanu $Se3d_{\frac{5}{2}}$ w kierunku niższych wartości oraz przeciwnie dla stanu $Se3d_{\frac{3}{2}}$. Wartości te wykazują większą stabilność w funkcji głębokości niż dla analizowanego stanu w układzie $Pd_{10}/PtSe_2$, co wskazuje na ustabilizowanie się warstwy. Wyznaczone wartości nie potwierdzają istnienia innych związków niż $PtSe_2$ oraz $PdSe_2$. Analiza intensywności znormalizowanej modów wykazuje dominację stanu $Se3d_{\frac{5}{2}}$ nad modelem $Se3d_{\frac{3}{2}}$. Mod ten jest również modelem dominującym dla stanu $Se3d$ zarówno w przypadku kryształu Se oraz wyników wykazanych dla kryształu objętościowego $PtSe_2$. Wyznaczona wartość średnia separacji spin-orbita stanu $Se3d$ wynosi $S_{S-O}=0,85 \pm 0,10$ [eV]. Wartość ta pokrywa się z separacją dla kryształu Se, wskazując na niewielką ilość niesparowanych elektronów walencyjnych pochodzących od Se [164, 165]. Potwierdza wnioski o współlistnieniu $PtSe_2$ i $PdSe_2$ w układzie.

Podsumowując wyniki dla układu $Pd_{10}/PtSe_2$, wykazano wysoką niestabilność układu oraz tendencje do spontanicznego powstawania różnych związków chemicznych w układzie (m.in. $PdSeO_3$, $PdSe_2$, $PtSe_2$). Wygrzewanie zwiększa stabilność chemiczną oraz zmniejsza ilość wiązań w układzie. Wyniki sugerują, powstawanie równocześnie dwóch stabilnych materiałów z grupy TMD ($PtSe_2$ i $PdSe_2$) oraz $PdSeO_3$ dla układu przed wygrzaniem.

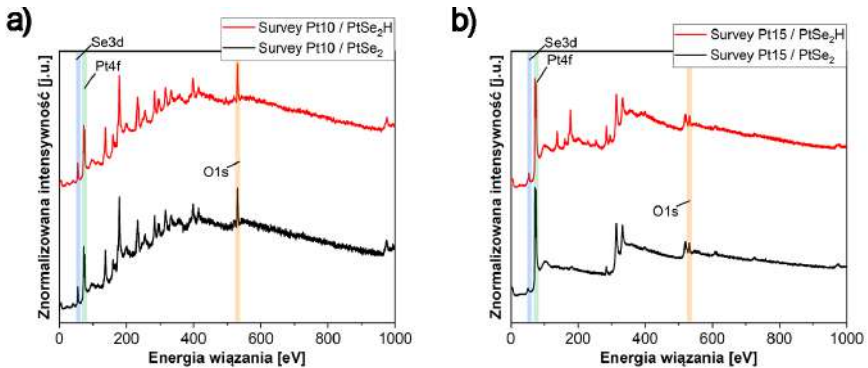
Wyniki HR XPS dla stanu $Se3d$ w układzie $Pd_{15}/PtSe_2$, przedstawiono na Rys. 5.22c oraz w Tab. 10.8c. W badanym układzie stan $Se3d$ zaobserwowano dla wartości $t_s > 56$ [min.]. W uzyskanych widmach wyodrębniono mod stanu $Pt5p$ oraz dwa mody pochodzące od stanu $Se3d$. Dodatkowo dla $t_s = 56-106$ [min.], zaobserwowano obecność modu odpowiadającego wiązaniom Se-Se o $E_w = 56$ [eV]. Równocześnie w całym badanym zakresie nie obserwowano modu charakterystycznego dla wiązania Se-O. Wyznaczone wartości przesunięć chemicznych dla $t_s = 56$ [min.], wynoszą: $\Delta E_w = -0,12$ [eV] dla $Se3d_{\frac{5}{2}}$ oraz $\Delta E_w = +0,09$ [eV] dla stanu $Se3d_{\frac{3}{2}}$, a dla $t_s = 256$ [min.]: $\Delta E_w = -0,11$ [eV] dla $Se3d_{\frac{5}{2}}$ oraz $\Delta E_w = +0,27$ [eV] dla stanu $Se3d_{\frac{3}{2}}$. Widoczne przesunięcie w kierunku wyższych wartości energii wiązania, w funkcji głębokości, wskazuje na oddziaływanie atomów Se z atomami o wyższej elektronegatywności od atomów Pt. Brak widocznych wiązań Se-O (oraz obecność wiązań Se-Se) sugeruje powstawanie wytrąceń Se w objętości układu. Analiza zależności w intensywności znormalizowanej układu nie wykazuje istotnych różnic w funkcji głębokości, potwierdzając jednorodność układu. Uzyskane wartości przesunięć chemicznych, wskazują na obecność w układzie wytrąceń $PtSe_2$ i $PdSe_2$ dla warstw przypowierzchniowych oraz wytrąceń Se-Se w głębi układu. Wartość średnia separacji spin-orbita układu wynosi $S_{S-O} = 0,89 \pm 0,06$ [eV]. Wartość ta jest zgodna z danymi literaturowymi, wskazując na niską koncentrację niezwiązanych chemicznie atomów Se w układzie [164, 165].

Wyniki HR XPS w zakresie energii stanu $Se3d$ w układzie $Pd_{15}/PtSe_2H$, przedstawiono na Rys. 5.22d. W widmie zidentyfikowano mod stanu $Pt5p$ oraz dwa mody stanu $Se3d$. Dodatkowo dla $t_s = 6-56$ [min.] zaobserwowano dwa dodatkowe mody w zakresie energii $E_w = 56-58$ [eV], z których jeden odpowiada wiązaniu Se-Se, drugi natomiast ma nie-

znane pochodzenie. Wartości przesunięcia chemicznego modów stanu Se3d dla $t_s=6$ [min.], wynoszą odpowiednio: $\Delta E_w=-0,17$ [eV] dla Se3d $_{\frac{5}{2}}$ oraz $\Delta E_w=+0,09$ [eV] dla stanu Se3d $_{\frac{3}{2}}$, a dla $t_s=256$ [min.]: $\Delta E_w=-0,02$ [eV] dla Se3d $_{\frac{5}{2}}$ oraz $\Delta E_w=+0,28$ [eV] dla stanu Se3d $_{\frac{3}{2}}$. Przesunięcia chemiczne przyjmują wartości zbliżone do danych dla kryształu $PtSe_2$, a przesunięcie w stronę wyższych wartości energii wiązania wskazuje na powstanie wiązań Se-Se dla głębszych warstw układu. Analizując zależności intensywności znormalizowanych dyskutowanych stanów, zarejestrowano stałą wartość stosunku $I \text{ Se3d}_{\frac{5}{2}} / I \text{ Se3d}_{\frac{3}{2}}$ w objętości. Uzyskane wyniki, nie pozwalają określić procentowej zawartości zarówno $PdSe_2$, $PtSe_2$ oraz wytrąceń Se występujących w układzie. Wartość średnia separacji spin-orbita wynosi $S_{S-O}=0,88 \pm 0,03$ [eV], nie wykazując wzrostu koncentracji niesparowanych elektronów stanu 3d [164, 165]. Uzyskane wyniki wskazują na reaktywność chemiczną układu oraz powstawanie związków chemicznych w objętości. Bazując na wszystkich stanach atomowych, zaobserwowano wzrost homogeniczności układu w funkcji głębokości. Również zwiększenie grubości warstwy Pd ogranicza dyfuzję tlenu atomowego w głąb układu i jego wiązanie się z atomami Se.

5.2.5 Układy Pt / $PtSe_2$

Pomiary powierzchniowe typu Survey układu Pt10 / $PtSe_2$ (H) przedstawiono na Rys. 5.23a. W wynikach nie zaobserwowano obecności innych stanów atomowych niż należących do atomów Pt, Se oraz O. Zarówno przed jak i po wygrzewaniu, zarejestrowano sygnały stanu Se3d oraz stanów LMM atomów Se, co sugeruje obecność atomów Se na powierzchni. Dla układu Pt15 / $PtSe_2$ (H) (Rys. 5.23b) zaobserwowano ograniczenie dyfuzji atomów Se, na skutek zwiększenia grubości warstwy metalicznej. Widoczne zmniejszenie intensywności sygnału pochodzącego od stanu O1s, wskazuje na ograniczenie stopnia utlenienia powierzchni układu w odniesieniu do układów Pt10 / $PtSe_2$ (H). Nie zaobserwowano również stanów pochodzących od innych atomów niż Pt, Se oraz O.



Rysunek 5.23: Wykres typu Survey dla układów a) Pt10 / $PtSe_2$ (H) b) Pt15 / $PtSe_2$ (H)

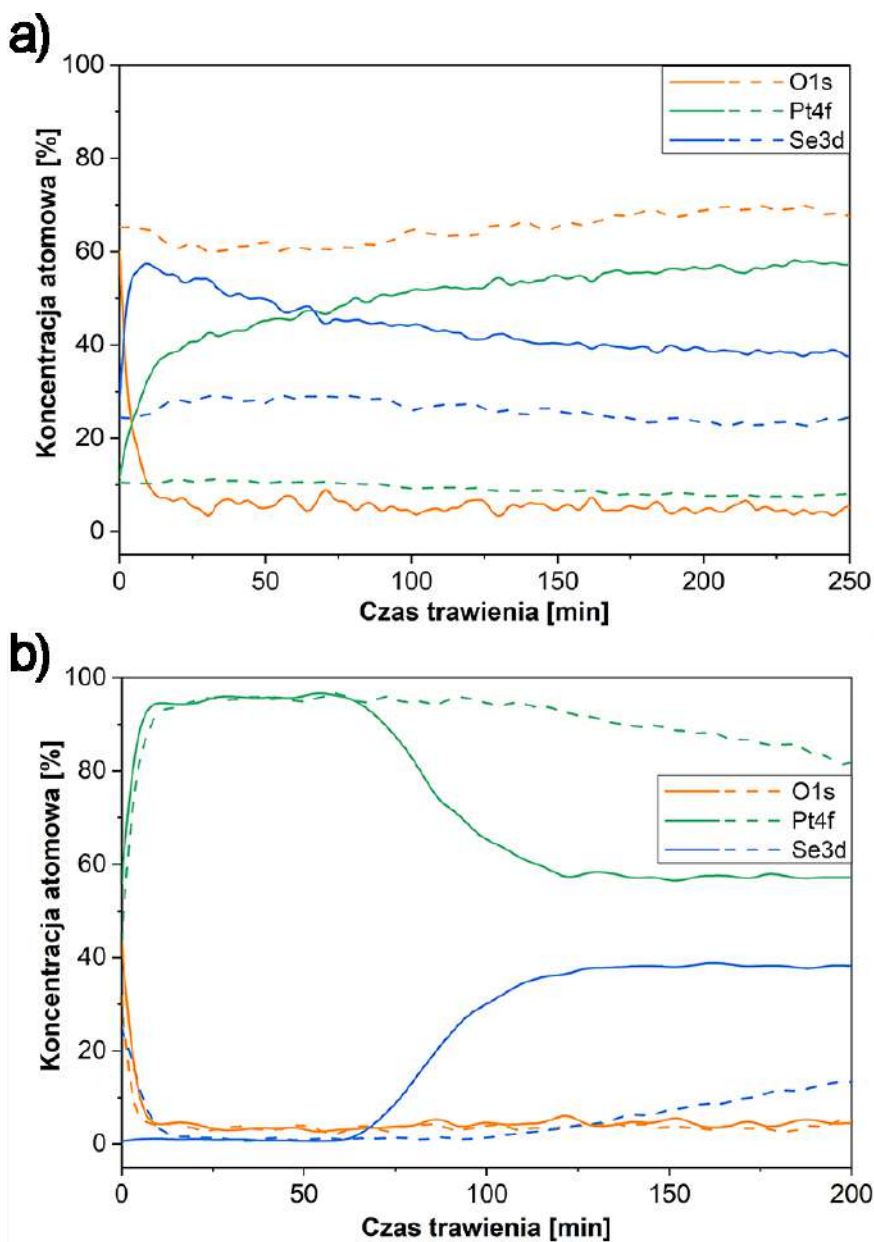
Wyznaczone krzywe dyfuzji dla układów Pt / $PtSe_2$ przedstawiono na Rys. 5.24. W przypadku układu Pt10 / $PtSe_2$ (Rys. 5.24a), wyznaczona koncentracja atomów Se na powierzchni układu wynosi ok. 60 %. Wskazuje to na intensywną dyfuzję do warstwy metalicznej w efekcie depozycji warstwy Pt. Dla końcowej głębokości pomiaru zaobserwowano zmniejszenie koncentracji atomowej Se w układzie do wartości ok. 40 %. W przypadku atomów Pt, ich koncentracja na powierzchni wynosi ok. 30 %, wraz z wzrostem w końcowej głębokości do wartości ok. 60 %. Obserwacje te sugerują silną tendencję do spontanicznej dyfuzji atomów Se na powierzchnię układu oraz jednoczesną dyfuzję atomów Pt w głąb kryształu $PtSe_2$. Stosunki stechiometryczne atomów Pt:Se dla warstw przypowierzchniowych układu wynoszą odpowiednio 1:2, a dla końcowej głębokości 1,5:1. Pozwala to wnioskować o spontanicznym tworzeniu warstwy $PtSe_2$ na powierzchni badanego układu. Koncentracja atomów O przyjmuje stałą wartość w całej objętości wynosząca ok. 5 %.

Dla układu Pt10 / $PtSe_2H$ zaobserwowano stałą wartość koncentracji atomowej Se, w całej głębokości, wynoszącą ok. 20 %. Podobna zależność widoczna jest dla atomów Pt, z koncentracją wynoszącą ok. 10 %. W badanej objętości zaobserwowano stałą wartość koncentracji O, o wartości w zakresie 60–65 %. Wysoki stopień utlenienia układu może wskazywać na powstawanie w objętości jednorodnej warstwy tlenków SeO_2 lub SeO_3 , mimo zachowanego stosunku stechiometrycznego Pt:Se [182].

Wyniki krzywych dyfuzji dla układów Pt15 / $PtSe_2(H)$ przedstawiono na Rys. 5.24b. W układzie Pt15 / $PtSe_2$ nie zaobserwowano obecności atomów Se w warstwach przypowierzchniowych, dla wartości $t_s < 50$ [min.] Po tym czasie następuje stopniowy wzrost koncentracji Se do wartości maksymalnej wynoszącej ok. 35 %. Analizując koncentrację atomów Pt zaobserwowano, w warstwach przypowierzchniowych układu, koncentrację wynoszącą 90 %. Dla $t_s > 50$ [min.] następuje stopniowy spadek koncentracji Pt do wartości ~ 60 %. W wypadku koncentracji atomów O w całym badanym zakresie wynosi ona ok. 5 %.

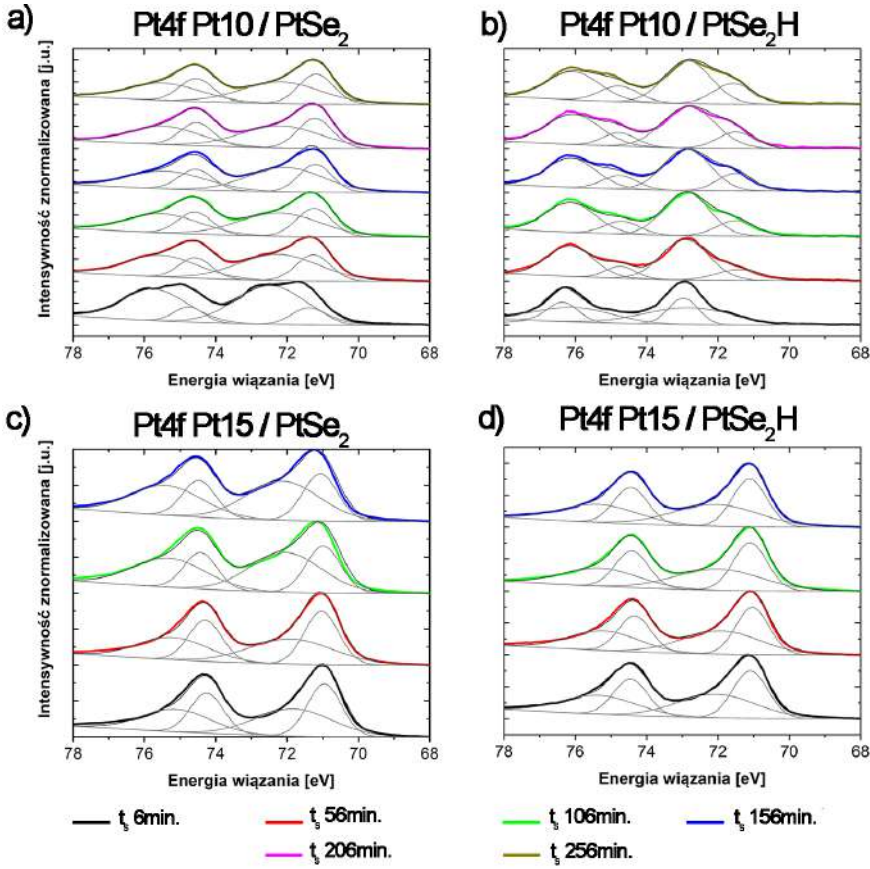
Wyniki pomiarów układu Pt15 / $PtSe_2H$ nie wykazują istotnych zmian w rozkładzie atomów O w układzie, która wynosi ok. 5 %. W przypadku atomów Se zarejestrowano znaczne zmniejszenie ich koncentracji w układzie. Dla $t_s < 100$ [min.] koncentracja względna atomów Se wynosi ok. 0 %, powyżej tej głębokości wzrasta do wartości ok. 10 %. Koncentracja atomów Pt dla warstw przypowierzchniowych odpowiada układowi po depozycji. Dla $t_s > 50$ [min.] nie jest jednak obserwowany spadek wartości, która w całym zakresie wynosi ok. 80 %. Przeprowadzone pomiary pokazują znaczne zmniejszenie koncentracji atomów Se w badanej objętości układu i wykazują wzrost czystości warstwy metalicznej Pt po procesie wygrzewania. Dla układu Pt15 / $PtSe_2H$ nie zaobserwowano idealnej stechiometrii dla $PtSe_2$, sugerując niestabilność chemiczną układów Pt / $PtSe_2$.

Wyniki pomiarów HR XPS w zakresie energii stanu Pt4f dla układów Pt / $PtSe_2$ przedstawiono na Rys. 5.25. W przypadku układu Pt10 / $PtSe_2$,



Rysunek 5.24: Krzywe dyfuzji interfejsu dla układu a) Pt10 / PtSe₂ b) Pt15 / PtSe₂ (linia ciągła bezpośrednio po depozycji metalu; linia przerywana po wygrzaniu do 673 [K])

przedstawionego na Rys. 5.25a (oraz w Tab. 10.9a), zaobserwowano obecność czterech modów składowych stanu Pt4f. Dla $t_s=6$ [min.], wyznaczone wartości przesunięcia chemicznego, względem kryształu PtSe₂, wynoszą: $\Delta E_w=+0,15$ [eV] dla Pt4f_{7/2}⁰ oraz $\Delta E_w=+0,17$ [eV] dla Pt4f_{5/2}⁰, a w przy-



Rysunek 5.25: Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Pt4f a) Pt10 / $PtSe_2$ b) Pt10 / $PtSe_2H$; c) Pt15 / $PtSe_2$ d) Pt15 / $PtSe_2H$

padku stanów biwalencyjnych $\Delta E_w = -0,48$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w = -0,62$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{5}{2}}$. Przesunięcie chemiczne w stronę niższych energii wiązania w odniesieniu do kryształu $PtSe_2$ wskazuje na oddziaływanie atomów Pt z pierwiastkiem o niższej wartości elektroujemności względem Se. W analizowanym układzie jedynym takim pierwiastkiem jest Pt, co sugeruje obecność wiązań Pt-Pt. Wniosek ten potwierdza (dla $t_s = 6$ min.) obserwowany nadmiar atomów Pt, widoczny w pomiarach dyfuzji (Rys. 5.24a). Wyznaczone wartości przesunięć chemicznych dla stanów podstawowych, w głębokości odpowiadającej $t_s = 256$ [min.] $\Delta E_w = +0,05$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w = -0,04$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{5}{2}}$, a dla stanów biwalencyjnych: $\Delta E_w = -1,12$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w = -0,90$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{5}{2}}$. Wartości te sugerują, że mimo wzrostu koncentracji atomów Se w funkcji głębokości, w układzie dominują wiązania Pt-Pt. Wniosek ten, potwierdza intensywność sygnału stanu biwalencyjnego układu dla $t_s = 6$ [min.] (0,88 [j.u.] dla $Pt4f^{2+\frac{7}{2}}$ oraz 0,71 [j.u.] dla $Pt4f^{2+\frac{5}{2}}$), w porównaniu do modów stanu podstawowego (0,39 [j.u.] dla

$Pt4f^{0\frac{7}{2}}$ oraz 0,35 [j.u.] dla $Pt4f^{0\frac{5}{2}}$). Wraz z wzrostem głębokości, widoczne jest odwrócenie tendencji i wzrost sygnału intensywności stanu podstawowego $Pt4f$. Potwierdza to wnioski o powstawaniu powierzchniowej warstwy $PtSe_2$ oraz formowaniu się warstwy metalicznej Pt w głębi układu. Wyznaczona wartość średnia separacji spin-orbita wynosi $S_{S-O}=3,32 \pm 0,02$ [eV]. Wartość ta jest zgodna z wartościami literaturowymi dla metalicznej Pt, co dodatkowo potwierdza przeważające oddziaływanie Pt-Pt w układzie [125].

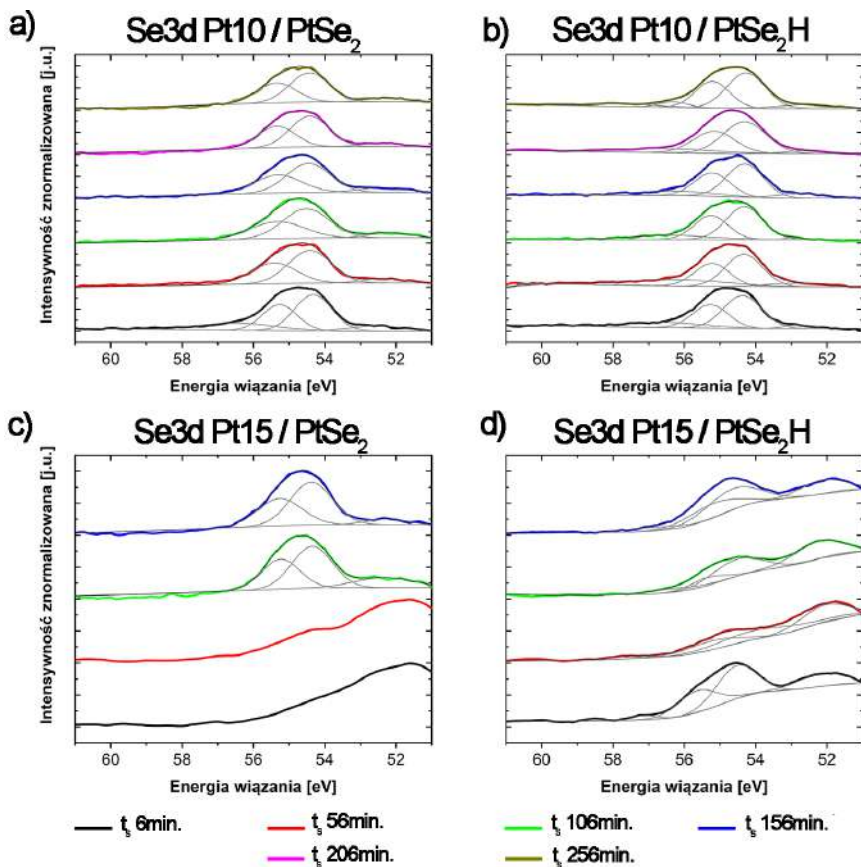
Wyniki pomiarów HR XPS dla układu $Pt10 / PtSe_2H$, w zakresie energii satnu $Pt4f$, przedstawiono na Rys. 5.25b. Wartości przesunięć chemicznych, wyznaczone dla $t_s=6$ [min.], wykazują przesunięcie w kierunku wyższych energii wiązania, w porównaniu do układu $Pt10 / PtSe_2$. Wartości energii wiązania modów stanu podstawowego wynoszą: $\Delta E_w=+1,69$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w=+1,47$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{5}{2}}$, a dla stanów biwalencyjnych $\Delta E_w=-0,07$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w=-0,01$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{5}{2}}$. Uzyskane wartości wykazują wysokie przesunięcie stanu podstawowego, przy stałej wartości stanu biwalencyjnego odpowiadającego za wiązania atomowe Pt z innymi pierwiastkami. Zmiana ta odpowiada za powstanie warstwy metalicznej Pt, jednakże nie potwierdza tego literaturowa wartość energii wiązania wynosząca $E_w=71$ [eV] [160]. Widoczne zmiany dla stanu podstawowego sugerują oddziaływanie atomów Pt z atomami O w postaci wytrąceń tlenkowych o energii wiązania $E_w=72,4$ [eV] [160]. Dla $t_s=256$ [min.], przesunięcie chemiczne wynosi $\Delta E_w=+0,49$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w=-0,01$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{5}{2}}$, a dla stanów biwalencyjnych $\Delta E_w=-0,20$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w=-0,30$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{5}{2}}$. Uzyskane wartości wskazują na zwiększenie koncentracji wiązań Pt-Se w funkcji głębokości, w porównaniu do warstw przypowierzchniowych. Wyznaczona wartość średnia separacji spin-orbita układu po wygrzewaniu wynosi $S_{S-O}=3,23 \pm 0,05$ [eV], zgadzając się w granicach niepewności z wartością literaturową dla stanu $Pt4f$ [125].

Wyniki pomiarów HR XPS stanu $Pt4f$ uzyskane dla układu $Pt15 / PtSe_2$ przedstawiono na Rys. 5.25c oraz w Tab. 10.10a. Podobnie jak w przypadku układów $Pt10 / PtSe_2(H)$, zarejestrowano cztery mody składowe. Uzyskane wartości przesunięcia chemicznego dla stanu podstawowego w $t_s=6$ [min.] wynoszą: $\Delta E_w=-0,18$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w=-0,23$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{5}{2}}$, a dla stanu biwalencyjnego $\Delta E_w=-1,23$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w=-1,15$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{5}{2}}$. Analogicznie jak w przypadku układu $Pt10 / PtSe_2$, zaobserwowano wysokie wartości przesunięcia chemicznego stanów biwalencyjnych w kierunku niższych energii wiązania, przy jednocześnie niewielkiej zmianie energii wiązania stanu podstawowego. Bazując na elektronegatywności występujących w układzie atomów (Pt, Se oraz O), ponownie jedynym wyjaśnieniem jest powstawanie wiązań Pt-Pt. Dla stanu podstawowego, w głębokości odpowiadającej $t_s=156$ [min.], wyznaczone przesunięcia chemiczne wynoszą odpowiednio $\sim \Delta E_w=-0,06$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{7}{2}}$ oraz $\sim \Delta E_w=-0,11$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{5}{2}}$, a dla stanu biwalencyjnego $Pt4f$ $\sim \Delta E_w=-0,92$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{7}{2}}$ oraz $\sim \Delta E_w=-0,97$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{5}{2}}$. Ponownie wyznaczone wartości, dla stanów biwalencyjnych $Pt4f$, sugerują zanik energii pochodzących od tego stanu i powrót do metalicznej formy Pt. Dla każdej

z analizowanych głębokości, zaobserwowano także wysokie wartości intensywności znormalizowanych stanów podstawowych w porównaniu do stanów biwalencyjnych (stosunek intensywności w zakresie 1,1–1,7), co potwierdza powstawanie wiązań Pt-Pt w układzie. Wartość średnia separacji spin-orbita układu wynosi $S_{S-O}=3,32 \pm 0,07$ [eV], co jest zgodne z wartością literaturową dla Pt i nie wykazuje wzrostu koncentracji niesparowanych elektronów Pt w odniesieniu do układu Pt10 / $PtSe_2$ [125].

Wyniki pomiarów HR XPS stanu Pt4f układu Pt15 / $PtSe_2$ H, przedstawiono na Rys. 5.25d. Wyznaczone wartości przesunięć chemicznych energii wiązania dla stanu podstawowego Pt4f dla $t_s=6$ [min.] wynoszą: $\Delta E_w=-0,04$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w=-0,13$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{5}{2}}$, a dla stanu biwalencyjnego $\Delta E_w=-1,00$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w=-1,02$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{5}{2}}$. Podobnie jak w przypadku układu Pt15 / $PtSe_2$, obserwowane jest przesunięcie modów biwalencyjnych w kierunku niższych wartości energii wiązania. Mniejsza wartość przesunięcia chemicznego wskazuje na szczątkowe oddziaływanie z atomami Se o wyższej elektronegatywności. W przypadku wartości przesunięcia chemicznego stanów podstawowych dla $t_s=156$ [min.], wyznaczone wartości wynoszą: $\Delta E_w=-0,02$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w=-0,14$ [eV] dla $Pt4f^{0\frac{5}{2}}$, a dla stanu biwalencyjnego $\Delta E_w=-0,99$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{7}{2}}$ oraz $\Delta E_w=-1,00$ [eV] dla $Pt4f^{2+\frac{5}{2}}$. Nie zaobserwowano wpływu głębokości na zmiany parametrów energii wiązania oraz w porównaniu do analogicznego t_s dla układu Pt15 / $PtSe_2$, nie zarejestrowano istotnego wpływu wygrzewania na położenie modów stanu Pt4f. Intensywność znormalizowana poszczególnych modów w funkcji głębokości wykazuje wartość stałą wszystkich modów w granicy niepewności statystycznej $\pm 0,02$ [j.u.]. Jednakże odnosząc uzyskane wartości do układu Pt15 / $PtSe_2$, widoczny jest spadek intensywności sygnału stanów biwalencyjnych w całym badanym zakresie głębokości przy jednoczesnym wzroście sygnału stanu podstawowego. Wyniki te potwierdzają powstawanie w układzie metalicznej Pt oraz rozpad wiązań Pt-Se. Wartość średnia oddziaływania spin-orbita stanu Pt4f, wynosi $S_{S-O}=3,33 \pm 0,03$ [eV] pokrywając się z danymi literaturowymi dla stanu Pt4f [125].

Uzyskane wyniki HR XPS stanu Se3d dla układów Pt / $PtSe_2$ przedstawiono na Rys. 5.26. W układzie Pt10 / $PtSe_2$ zaobserwowano stan Se3d w całej badanej głębokości układu (Rys. 5.26a oraz Tab. 10.9b). Dla $t_s=6$ [min.], w rozważanym zakresie energii, występowały dwa stany atomowe w postaci Pt5p oraz Se3d. W procesie dekonwolucji stan Se3d rozłożono na dwa mody składowe w postaci $Se3d^{\frac{5}{2}}$ oraz $Se3d^{\frac{3}{2}}$. Dla $t_s=6$ [min.], wyznaczono również dodatkowy mod odpowiadający wiązaniom Se-Se o energii wiązania wynoszącej $E_w=56,44$ [eV] (nieobserwowany zarówno dla pozostałych t_s omawianego układu oraz kryształu $PtSe_2$). Dla rozważanych głębokości nie zaobserwowano modu o energii odpowiadającej wiązaniom Se-O. Wyznaczona wartość przesunięcia chemicznego modów stanu Se3d, dla $t_s=6$ [min.], wynosi: $\Delta E_w=-0,29$ [eV] dla $Se3d^{\frac{5}{2}}$ oraz $\Delta E_w=+0,05$ [eV] dla stanu $Se3d^{\frac{3}{2}}$. Analogicznie, dla głębokości odpowiadającej $t_s=256$ [min.], wartości przesunięcia chemicznego wynoszą: $\Delta E_w=-0,18$ [eV] dla $Se3d^{\frac{5}{2}}$ oraz $\Delta E_w=+0,15$ [eV] dla stanu $Se3d^{\frac{3}{2}}$. Wartości te wykazują przesunięcie w kie-



Rysunek 5.26: Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Se3d a) Pt10 / $PtSe_2$ b) Pt10 / $PtSe_2H$; c) Pt15 / $PtSe_2$ d) Pt15 / $PtSe_2H$

runku wyższych wartości energii wiązania w funkcji głębokości pomiaru. Pozwala to wnioskować o powstawaniu wiązań Se-Se na granicy interfejsu. Wartości przesunięcia chemicznego, rejestrowane dla przypowierzchniowych warstw układu, mogą sugerować oddziaływanie z atomem o niższej elektro-negatywności od atomów Se. Jedynym takim atomem w układzie jest Pt, jednakże nie tłumaczy to niezgodności z energią wiązania kryształu $PtSe_2$. Możliwym wytłumaczeniem jest tworzenie innych form związków Pt-Se lub powstawanie nieciągłej warstwy $PtSe_2$. Na podstawie analizy zmian intensywności znormalizowanych stanów występujących w układzie, intensywność stanu $Se3d_{5/2}^5$ wynosi 0,70 [j.u.] dla $t_s < 206$ [min.], następnie wzrasta do poziomu 0,8 [j.u.]. Podobnie intensywność stanu $Se3d_{3/2}^3$, która początkowo wynosi 0,5 [j.u.] i wzrasta do poziomu 0,61 [j.u.] przy $t_s = 256$ [min.]. Wskazuje to wzrost populacji wiązań Se-Pt-Se dla większych głębokości. Wartość średnia separacji spin-orbita układu wynosi $S_{S-O} = 0,91 \pm 0,07$ [eV], odpowiadając wartości literaturowej [164, 165]. Może to jednak wskazywać na nieznacz-

ny wzrost niezwiązanych chemicznie elektronów stanu $Se3d$, w porównaniu do czystego Se oraz kryształu $PtSe_2$. Wnioski te wspierają hipotezę odnośnie formowania się innych typów związków Pt-Se (niż $PtSe_2$) w badanym układzie oraz powstawanie niezwiązanych chemicznie wytrąceń atomów Se w całej badanej głębokości układu.

Wpływ obróbki termicznej na stan $Se3d$ układu $Pt10 / PtSe_2H$ przedstawiono na Rys. 5.26b. Wartości przesunięcia chemicznego dla $t_s=6$ [min.] wynoszą: $\Delta E_w = -0,24$ [eV] dla $Se3d_{\frac{5}{2}}$ oraz $\Delta E_w = +0,05$ [eV] dla stanu $Se3d_{\frac{3}{2}}$, natomiast dla $t_s=256$ [min.]: $\Delta E_w = -0,34$ [eV] dla $Se3d_{\frac{5}{2}}$ oraz $\Delta E_w = 0$ [eV] dla stanu $Se3d_{\frac{3}{2}}$. Wyznaczone wartości przesunięć chemicznych dla dyskutowanych t_s , wskazują na brak oddziaływania atomów Se z atomami innymi niż Pt. Dla układu $Pt10 / PtSe_2H$ zaobserwowano mod pochodzący od wiązań Se-Se (jak dla $t_s=6$ [min.] w układzie $Pt10 / PtSe_2$). Przesunięcie chemiczne tego modu względem układu w RT wynosi $\Delta E_w = +0,15$ [eV] dla $t_s=6$ [min.] oraz $\Delta E_w = -0,14$ [eV] dla $t_s=256$ [min.]. Równocześnie, dla $t_s=256$ [min.], zarejestrowano dodatkowy mod o energii wiązania $E_w = 57,73$ [eV], który może pochodzić od stanów biwalencyjnych atomów Se w taki sposób, że mod o energii $E_w = 56$ [eV] pochodzi od stanu $Se3d_{\frac{5}{2}}^{2+}$ (zamiast wiązań Se-Se), natomiast mod o energii $E_w = 57$ [eV] od stanu $Se3d_{\frac{3}{2}}^{2+}$. Wartość separacji spin-orbita obu tych modów koresponduje z wartościami literaturowymi dla $Se3d$ [164, 165]. Dla badanych głębokości, stosunki intensywności modów $Se3d_{\frac{5}{2}}$ oraz $Se3d_{\frac{3}{2}}$, są wartością stałą. Jedynie dla $t_s=256$ [min.] zaobserwowano wzrost intensywności znormalizowanej tych modów o ok. 0,10 [j.u.], która wynika ze zwiększenia koncentracji atomów Se. Wartość średnia separacji spin-orbita wynosi $S_{S-O} = 0,90 \pm 0,03$ [eV]. Wartość ta odpowiada danym literaturowym [164, 165].

Wyniki HR XPS stanu $Se3d$ dla układu $Pt15 / PtSe_2$ przedstawiono na Rys. 5.26c oraz w Tab. 10.10b. Dla układu zarejestrowano obecność stanu $Se3d$ jedynie dla $t_s > 106$ [min.]. Dla $t_s = 6-56$ [min.], uzyskane wyniki wskazują na wzrost intensywności oraz wartości FWHM stanu $Pt5p$. Wartości przesunięć chemicznych modów stanu $Se3d$ dla $t_s = 106$ [min.] wynoszą: $\Delta E_w = -0,26$ [eV] dla $Se3d_{\frac{5}{2}}$ oraz $\Delta E_w = +0,02$ [eV] dla stanu $Se3d_{\frac{3}{2}}$, a w przypadku $t_s = 156$ [min.], $\Delta E_w = -0,23$ [eV] dla $Se3d_{\frac{5}{2}}$ oraz $\Delta E_w = +0,05$ [eV] dla stanu $Se3d_{\frac{3}{2}}$. Wartość przesunięcia chemicznego, w przypadku stanu $Se3d_{\frac{5}{2}}$, sugeruje na oddziaływanie z atomem o niższej od Pt elektroujemności. Bardziej prawdopodobne jest tworzenie w objętości innych typów związków Pt-Se. Obserwowany brak zmian energii wiązania modu $Se3d_{\frac{3}{2}}$ wyklucza inne oddziaływanie niż Pt-Se. Wartość stosunku intensywności znormalizowanej stanów $Se3d_{\frac{5}{2}}:Se3d_{\frac{3}{2}}$ wynosi 0,7:0,4 [j.u.] i jest stała w całej badanej głębokości. Średnia separacja spin-orbita układu wynosi $S_{S-O} = 0,88 \pm 0$ [eV], co jest zgodne z danymi literaturowymi [164, 165]. Zmniejszenie wartości separacji, w porównaniu z układem $Pt10 / PtSe_2$, wskazuje na zmniejszenie ilości niezwiązanych chemicznie elektronów stanu $3d$ w układzie.

Wyniki HR XPS stanu $Se3d$ uzyskane dla układu $Pt15 / PtSe_2H$ zostały przedstawione na Rys. 5.26d. Dla każdej analizowanej głębokości po-

twierdzono obecność modu pochodzącego od stanu atomowego Pt5p, cechującego się wysoką wartością intensywności znormalizowanej w porównaniu do innych układów Pt / $PtSe_2$ (wzrost wartości średniej z 0,1 do wartości 0,2–0,3 [j.u.]). Dodatkowo, dla każdego z dyskutowanych czasów, wyznaczono obecność modu odpowiadającego wiązaniom Se-Se o energii wiązania w zakresie $E_w=56\text{--}57$ [eV], który może pochodzić od stanów biwalencyjnych atomów Se. Dla $t_s=6$ [min.] zaobserwowano także mod pochodzący od wiązania Se-O, wskazując na powierzchniową obecność tlenków. Wyznaczone wartości przesunięć chemicznych modów stanu Se3d względem kryształu $PtSe_2$, dla $t_s=6$ [min.] wynoszą: $\Delta E_w=-0,06$ [eV] dla Se3d $_{\frac{5}{2}}$ oraz $\Delta E_w=+0,42$ [eV] dla Se3d $_{\frac{3}{2}}$, a dla $t_s=156$ [min.]: $\Delta E_w=+0,06$ [eV] dla Se3d $_{\frac{5}{2}}$ oraz $\Delta E_w=+0,01$ [eV] dla Se3d $_{\frac{3}{2}}$. Wyznaczone wartości przesunięć chemicznych dla przypowierzchniowych warstw układu wskazują na wzrost populacji wiązań Se-Se lub Se-O, co potwierdza obecność modu wiązań pochodzącego od związków tlenkowych selenu. Zaobserwowane wartości energii wiązania, dla modów Se3d w objętości układu, odpowiadają wartościom dla kryształu $PtSe_2$, co potwierdza obecność warstwy $PtSe_2$ w głębi układu Pt15 / $PtSe_2$ H. Wartość średnia separacji spin-orbita wynosi $S_{S-O}=0,95 \pm 0,32$ [eV]. Wartość średnia dla całego układu odpowiada danym literaturowym dla stanu Se3d [164, 165]. Jednocześnie w przypadku warstw przypowierzchniowych, separacja spin-orbita wynosi $S_{S-O}=1,1\text{--}1,3$ [eV], a dla $t_s=256$ [min.] $S_{S-O}=0,55$ [eV]. Wysoki rozrzut pomiarowy wartości S_{S-O} wskazuje na wysoką reaktywność atomów Se w układzie. Zestawiając wyznaczone wartości separacji spin-orbita z krzywymi dyfuzji można wnioskować o powstawaniu powierzchniowych wytrąceń atomów Se na skutek dyfuzji z głębszych warstw układu.

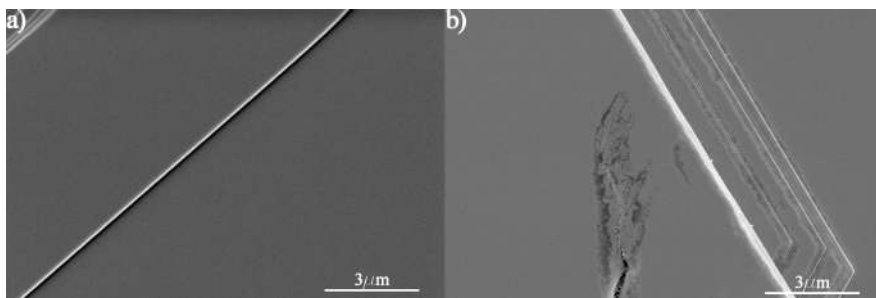
Podsumowując analizę układów Pt / $PtSe_2$ wykazano niestabilność chemiczną układu, która wynika z dyfuzji atomowej pierwiastków składowych układu. Układ wykazuje silną podatność na wygrzewanie, wykazując powstawanie wytrąceń Pt-Pt oraz Se-Se.

5.3 Wyniki AFM oraz SEM

W niniejszym podrozdziale przedstawiono porównawczą analizę morfologii powierzchni obserwowanej w badanych układach metal / $PtSe_2$. W tym celu wykorzystano obrazowanie z wykorzystaniem mikroskopii: AFM oraz SEM. Wyniki tych prac badawczych dostarczają informacji o stabilności chemicznej powierzchni a w szczególności o morfologii powierzchni układów metal / $PtSe_2$.

Wyniki obrazowania SEM układów Ti10 / $PtSe_2$ i Ti10 / $PtSe_2$ (H) przedstawiono na Rys. 5.27. Analizę morfologii powierzchni układu po depozycji przedstawiono na Rys. 5.27a. Uzyskane obrazy pozwalają stwierdzić wysoką jednorodność oraz ciągłość warstwy metalicznej, bez widocznych wytrąceń powierzchniowych. Uzyskane pokrycie warstwą metaliczną wykazuje odwzorowanie powierzchni kryształu $PtSe_2$. Reprezentatywny obraz powierzchni układu Ti10 / $PtSe_2$ H przedstawiono na Rys. 5.27b. W omawia-

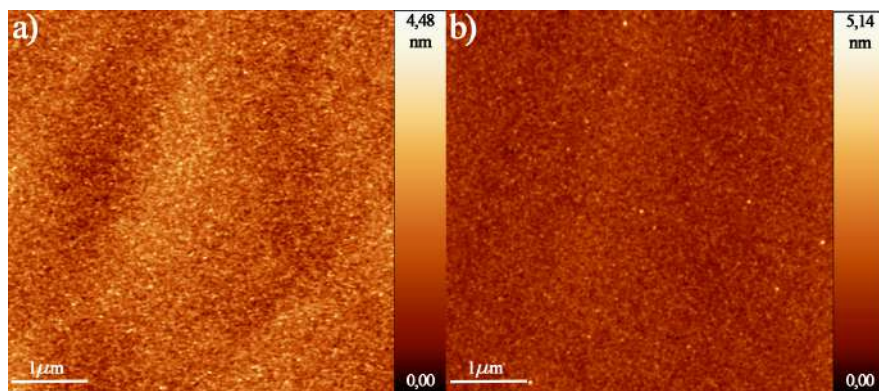
nym przypadku zaobserwowano nieciągłości warstwy metalicznej i powstawanie wytrąceń w pobliżu spękań oraz tarasów atomowych kryształu $PtSe_2$. Charakterystyczne makrostruktury, obserwowane po wygrzaniu, świadczą o lokalnym zmniejszeniu się grubości Ti lub o zwiększonej koncentracji związków Ti-O (których obecność wykazały badania XPS). Zaobserwowane zmiany sugerują preferencyjny wzrost struktur powierzchniowych na defektach oraz uskokach $PtSe_2$. Jednocześnie powierzchnie atomowo płaskie kryształu objętościowego $PtSe_2$ pozostają wolne od dodatkowych struktur, co świadczy o ich stabilności w procesie osadzania oraz wygrzewania.



Rysunek 5.27: Obrazy mikroskopii SEM dla układu a) Ti10 / $PtSe_2$ b) Ti10 / $PtSe_2$ H

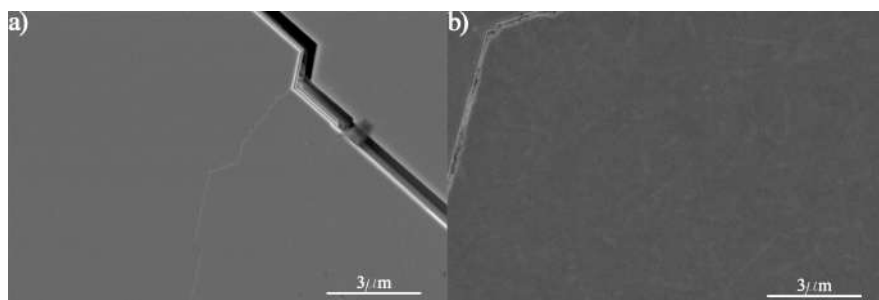
Uzyskane obrazy AFM o obszarze $5 \times 5 \text{ } [\mu\text{m}^2]$ dla układów Ti10 / $PtSe_2$ (H) przedstawiono na Rys. 5.28. Analiza powierzchni układu Ti10 / $PtSe_2$, przedstawiona na Rys. 5.28a, wykazuje powstawanie klastrow metalicznych, niewidocznych w obrazowaniu SEM. Zróżnicowanie skali Z w badanym obszarze wynosi 4,48 [nm], a parametr RMS (w obrazowanym obszarze) przyjmuje wartość 0,20 [nm]. Wpływ obróbki termicznej na morfologię powierzchni układu Ti10 / $PtSe_2$ przedstawiono na Rys. 5.28, zarejestrowano podobną strukturę klastrową powierzchni jak dla układu w RT. Zakres skali Z w badanym obszarze przyjmuje wartość 5,14 [nm], a parametr RMS układu wyznaczono na poziomie 0,21 [nm]. Podsumowując, nie wykazano wpływu obróbki termicznej na zmiany w morfologii powierzchni zarówno w przypadku pomiarów z wykorzystaniem mikroskopii SEM oraz AFM. Ewentualne powstające makro- i mikrostruktury natomiast powiązane są z defektami powierzchni kryształu $PtSe_2$. Wszystkie te obserwacje potwierdzają wysoką stabilność powierzchni badanego układu w funkcji temperatury.

Obrazy SEM powierzchni układu Ti15 / $PtSe_2$ (H) przedstawiono na Rys. 5.29. W przypadku układów Ti15 / $PtSe_2$ (Rys. 5.29a) zaobserwowano warstwę ciągłą, odwzorowującą strukturę kryształu $PtSe_2$. Przykładowy wynik obrazowania układu Ti15 / $PtSe_2$ H przedstawiono na Rys. 5.29b. Podobnie jak w przypadku układu Ti10 / $PtSe_2$ H, na krawędziach tarasów $PtSe_2$ zaobserwowano obecność niejednorodności w strukturze warstwy metalicznej. Dodatkowo, na powierzchni widoczne są liczne obszary o charakterze struktury klastrow, które mogą wynikać z dyfuzji Se do warstw powierzchniowych układu lub z formowania się związków Ti-Se oraz Se-O,



Rysunek 5.28: Obrazy AFM dla układów a) Ti10 / $PtSe_2$ b) Ti10 / $PtSe_2H$

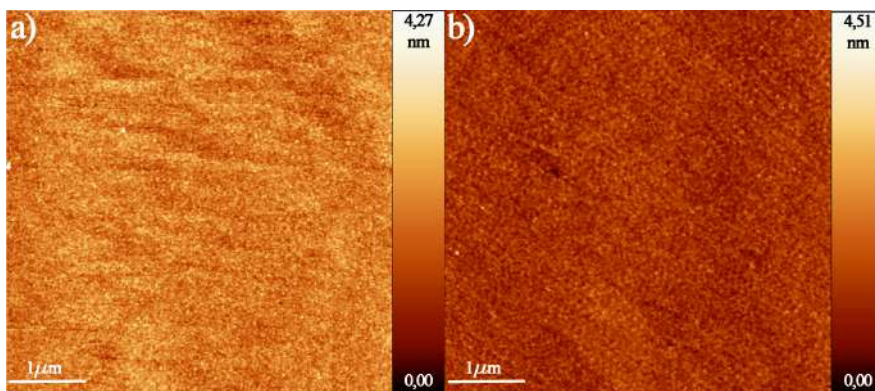
co zostało potwierdzone w pomiarach XPS.



Rysunek 5.29: Obrazy mikroskopii SEM dla układu a) Ti15 / $PtSe_2$ b) Ti15 / $PtSe_2H$

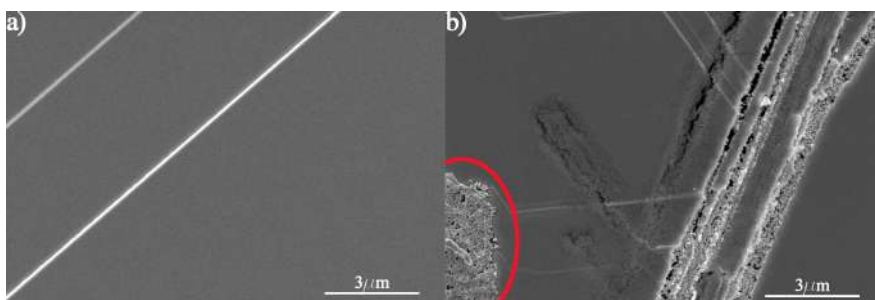
Obrazowanie układu Ti15 / $PtSe_2(H)$, z wykorzystaniem mikroskopii AFM, przedstawiono na Rys. 5.30. Analizując układ Ti15 / $PtSe_2$ pokazany na Rys. 5.30a, podobnie jak w przypadku układu Ti10 / $PtSe_2$, zaobserwowano powstawanie klastrów metalicznych pokrywających równomiernie analizowany obszar. Zakres skali Z w badanym obszarze wynosi 4,27 [nm] a parametr RMS 0,21 [nm]. Obrazowanie AFM wpływu wygrzewania na powierzchnię tego układu, przedstawiono na Rys. 5.30b. Na powierzchni nie zaobserwowano makrostruktur innych niż klastry metaliczne odpowiadające widocznym dla układu Ti15 / $PtSe_2$. Maksymalny zakres skali Z dla tego obrazu wynosi 4,51 [nm], a parametrem RMS 0,43 [nm]. W porównaniu do układów Ti15 / $PtSe_2$ i Ti10 / $PtSe_2(H)$, wykazano wzrost zarówno zakresu wysokości struktur oraz średniej chropowatości powierzchni. Zestawiając uzyskane wartości z danymi pochodzącymi z pomiarów XPS, zmiana ta wynikać może z formowania się warstwy zawierającej $PtTiO_2$, która to nie występuje w innych układach zawierających warstwę metaliczną Ti. Wykonane pomiary, z wykorzystaniem mikroskopii, wskazują na powierzchnię o dużej gładkości oraz wysoką stabilność termiczną omawianego układu.

Obrazowanie SEM układów Cr10 / $PtSe_2(H)$ przedstawiono na



Rysunek 5.30: Obrazy AFM dla układów a) Ti15 / $PtSe_2$ b) Ti15 / $PtSe_2H$

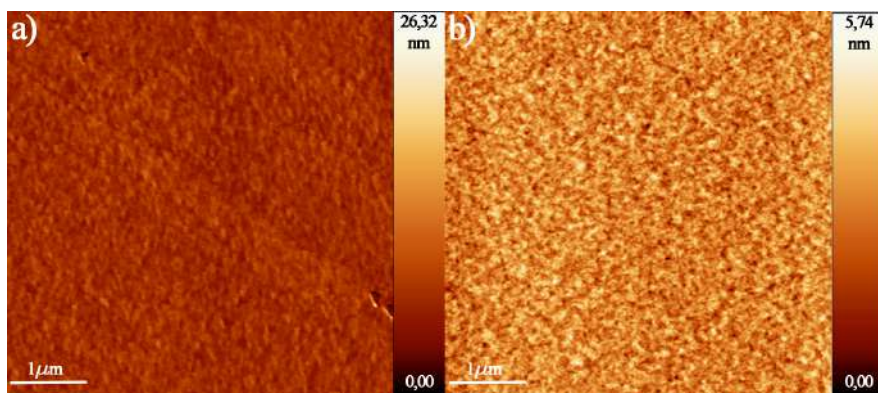
Rys. 5.31. Analizując obrazy SEM dla układu Cr10 / $PtSe_2$ (Rys. 5.31a), nie zaobserwowano obecności mikro- i makrostruktur powstałych podczas depozycji warstwy metalicznej, która ma charakter ciągły, odwzorowujący powierzchnię kryształu $PtSe_2$. Nie stwierdzono również obecności spękań ani zmian w chropowatości, pojawiających się na lokalnych uskokach $PtSe_2$, ani wytrąceń powierzchniowych w badanych obszarach. Obrazowanie powierzchni układu Cr10 / $PtSe_2H$ przedstawiono na Rys. 5.31b. W tym przypadku na powierzchni widoczne są liczne nieciągłości warstwy metalicznej. Zaobserwowano także rozległe obszary o wysokiej chropowatości, szczególnie w lewym dolnym rogu omawianego panelu (zaznaczone czerwonym okręgiem) oraz w centralnej części, na uskokach warstwowych. Obszary te cechują się wysoką niejednorodnością oraz obecnością wytrąceń powierzchniowych z warstwy metalicznej. Ponadto widoczne są defekty w postaci spękań warstwy metalicznej Cr oraz powstawania ubytków powierzchniowych, skutkujących nieciągłością warstwy, które układają się prostopadle do uskoków $PtSe_2$. Struktury te mogą powstawać na skutek naprężeń powierzchniowych generowanych w procesie wygrzewania lub w wyniku tworzenia się powierzchniowych wytrąceń związków Cr-Pt, co potwierdzają pomiary XPS.



Rysunek 5.31: Obrazy mikroskopii SEM dla układu a) Cr10 / $PtSe_2$ b) Cr10 / $PtSe_2H$

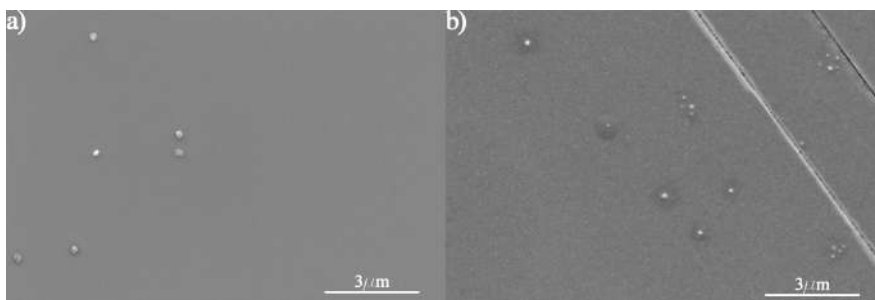
Uzyskane wyniki obrazowania AFM dla układu Cr10 / $PtSe_2(H)$

przedstawiono na Rys. 5.32. W przypadku układu Cr10 / $PtSe_2$ (Rys. 5.32a) zaobserwowano charakterystyczną dla warstw metalicznych strukturę klastrów na powierzchni. Powstałe warstwy cechują się wysoką jednorodnością, a maksymalny zakres skali Z dla badanego obszaru ($5 \times 5 \text{ } [\mu\text{m}^2]$) wynosi 26,32 [nm], przy wartości parametru RMS równej 1,10 [nm]. Wysoka wartość skali Z wynika głównie z obecności mikropłatków $PtSe_2$, powstałych w wyniku eksfoliacji powierzchni kryształu przed depozycją warstwy metalicznej. Reprezentatywne wyniki AFM dla układu Cr10 / $PtSe_2$ H przedstawiono na Rys. 5.32b. Uzyskane obrazy wskazują na ciągłość warstwy metalicznej, o strukturze klastrowej, w badanych obszarach. Równocześnie nie zaobserwowano struktur widocznych w obrazowaniu SEM, co sugeruje, że mają one charakter lokalny. Parametr RMS wyznaczony dla wygrzewanego układu wynosi 0,42 [nm], natomiast zakres skali Z wynosi 5,74 [nm]. Wartości te wskazują na wzrost jednorodności oraz zmniejszenie chropowatości warstwy. Obserwowane zmiany morfologii są powiązane ze zmianą charakteru warstwy wierzchniej układu na skutek dyfuzji atomów Se na powierzchnię w wyniku procesu wygrzewania.



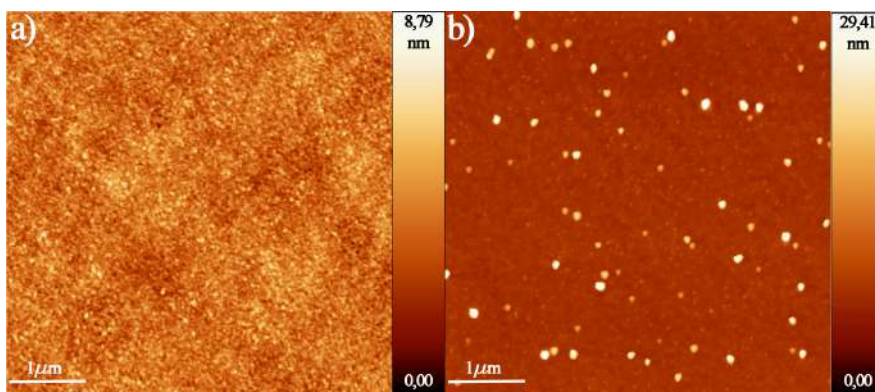
Rysunek 5.32: Obrazy mikroskopii AFM dla układu a) Cr10 / $PtSe_2$ b) Cr10 / $PtSe_2$ H

Na Rys. 5.33 przedstawiono reprezentatywne obrazy SEM dla układów Cr15 / $PtSe_2$ (H). W przypadku układu Cr15 / $PtSe_2$ (Rys. 5.33a), widoczne są wytrącenia powierzchniowe, które prawdopodobnie stanowią pozostałości po procesie eksfoliacji w postaci mikropłatków $PtSe_2$. Odzworowanie powierzchni kryształu $PtSe_2$ przez warstwę metaliczną Cr ma charakter ciągły i nie wykazuje obecności innych defektów powierzchniowych. Podobne struktury powierzchniowe zaobserwowano dla układu po procesie wygrzewania, co przedstawiono na Rys. 5.33b. Jednakże charakter morfologii powierzchni w ich otoczeniu wskazuje na obecność wytrąceń pochodzących z warstwy metalicznej. Obrazowana warstwa ma strukturę ciągłą, o charakterze klastrowym, odwzorowującą powierzchnię $PtSe_2$. Równocześnie zaobserwowano formowanie się defektów, widocznych również w układzie Cr10 / $PtSe_2$, w postaci spękań na uskokach kryształu $PtSe_2$. Obserwowane struktury, bazując na wynikach przedstawionych w Rozdz. 5.2, mogą stanowić wtrącenia atomów Cr lub Cr-Se na powierzchni.



Rysunek 5.33: Obrazy SEM dla układów a) Cr15 / $PtSe_2$ b) Cr15 / $PtSe_2H$

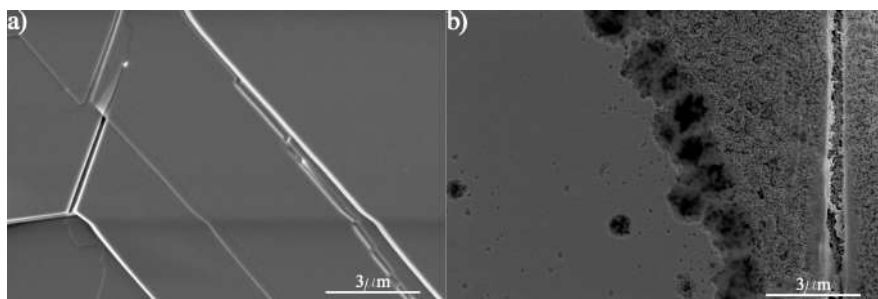
Przykładowe obrazy mikroskopii AFM dla układów Cr15 / $PtSe_2(H)$ przedstawiono na Rys. 5.34. Na powierzchni układu po depozycji (Rys. 5.34a) nie zaobserwowano zmian w widocznej strukturze klastrowej w porównaniu do układu Cr10 / $PtSe_2$. Wartość parametru RMS, wyznaczona dla badanego obszaru, wynosi 0,93[nm], co sugeruje jej mniejszą wartość w porównaniu do układu Cr10 / $PtSe_2$. Maksymalny zakres skali Z w badanym obszarze wynosi 8,79[nm]. Wpływ obróbki termicznej na morfologię powierzchni układu przedstawiono na Rys. 5.34b. Na powierzchni zaobserwowano formowanie się licznych makrostruktur (widocznych również w obrazach SEM), które wykazują przypadkowe rozmieszczenie na badanym obszarze. Profil wytrąceń wskazuje na średnicę wynoszącą około $\pm 0,5$ [nm] oraz wysokość w zakresie 5–30 [nm]. Obecność tych struktur powoduje wzrost parametru RMS dla badanego obszaru do wartości 4,13 [nm], natomiast zakres skali Z zwiększa się do 30,41 [nm]. Na podstawie wyników XPS można przypuszczać, że struktury te zawierają konglomeraty Cr-Se. Podsumowując, obróbka termiczna prowadzi do istotnych zmian morfologii powierzchni, powodując formowanie się licznych struktur powierzchniowych o potencjalnie złożonej budowie chemicznej.



Rysunek 5.34: Obrazy mikroskopii AFM dla układu a) Cr15 / $PtSe_2$ b) Cr15 / $PtSe_2H$

Reprezentatywne wyniki obrazowania SEM układów Ni10 / $PtSe_2(H)$

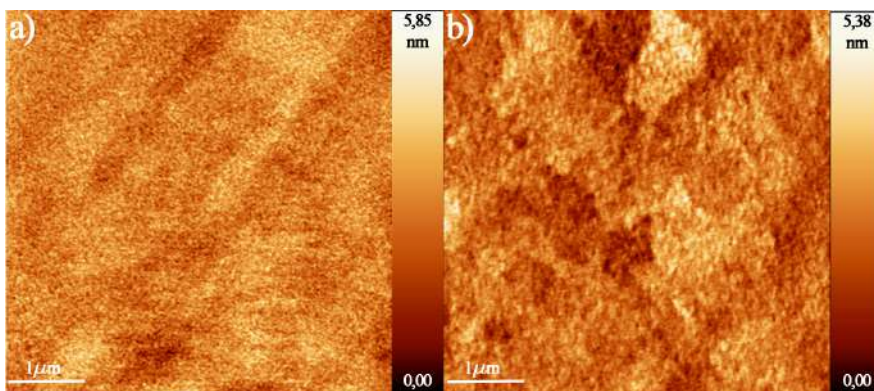
przedstawiono na Rys. 5.35. W przypadku układu po depozycji (Rys. 5.35a) zaobserwowano strukturę odwzorowującą powierzchnię kryształu $PtSe_2$. W pobliżu defektów powierzchniowych, takich jak uskoki $PtSe_2$ oraz lokalne nieciągłości, nie stwierdzono powstawania dodatkowych struktur. Analizując wpływ procesu wygrzewania na badany układ (Rys. 5.35b), zaobserwowano formowanie się struktur powierzchniowych, wykazujących obecność wytrąceń metalicznych w obrębie nieciągłości kryształu $PtSe_2$. Widoczne są również meandryczne struktury o wysokiej chropowatości, prawdopodobnie związane z fazą mieszaną Ni-Se, zlokalizowaną w bezpośrednim sąsiedztwie nieciągłości powierzchniowych $PtSe_2$.



Rysunek 5.35: Obrazy mikroskopii SEM dla układu a) Ni10 / $PtSe_2$ b) Ni10 / $PtSe_2H$

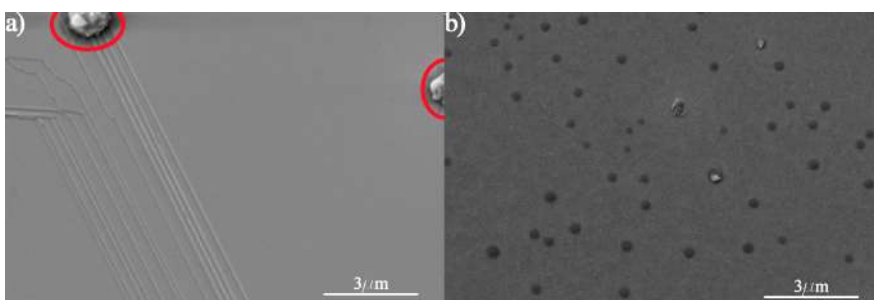
Wyniki AFM dla układów Ni10 / $PtSe_2(H)$ przedstawiono na Rys. 5.36. Analizując morfologię powierzchni układu przed wygrzewaniem (Rys. 5.36a), widoczna jest ciągła warstwa metaliczna składająca się z klastrów Ni. W badanych obszarach nie zarejestrowano obecności makrostruktur powierzchniowych. Zakres skali Z w badanym obszarze wynosi 5,85[nm], a parametr RMS układu to 0,23 [nm]. Wpływ wygrzewania na strukturę powierzchni układu dla reprezentatywnego obszaru $5 \times 5 \mu m^2$ przedstawiono na Rys. 5.36b. Zaobserwowano występowanie klastrów metalicznych Ni, jednak nie stwierdzono formowania się struktur o większych rozmiarach poprzecznych. Zakres skali Z dla badanego obszaru wynosi 5,38[nm], a parametr RMS wzrósł do 0,50 [nm]. Widoczna na powierzchni po wygrzewaniu struktura klastrowa może wynikać z powstawania wytrąceń fazy Se-O, co potwierdzono w pomiarach XPS.

Przykładowe wyniki pomiarów powierzchni wykonane techniką SEM uzyskane dla układu Ni15 / $PtSe_2$, przedstawiono na Rys. 5.37. Dla powierzchni układu po depozycji (Rys 5.37a), zaobserwowano obecność makrostruktur powierzchniowych o dużych rozmiarach lateralnych (zaznaczonych czerwonymi okręgami). Pozostałe obszary charakteryzują się ciągłością warstwy metalicznej, w której nie zaobserwowano obecności spękań i nieciągłości. Wpływ wygrzewania na strukturę powierzchni przedstawiono na Rys. 5.37b. Na analizowanym obszarze widoczny jest wzrost ilości obserwowanych wytrąceń powierzchniowych o mniejszych wymiarach poprzecznych. Zarejestrowano również obszary o odmiennej gęstości ładunków od pozostałej warstwy. Obszary te mogą stanowić wytrącenia atomów Se na po-



Rysunek 5.36: Obrazy AFM dla układów a) Ni10 / $PtSe_2$ b) Ni10 / $PtSe_2H$

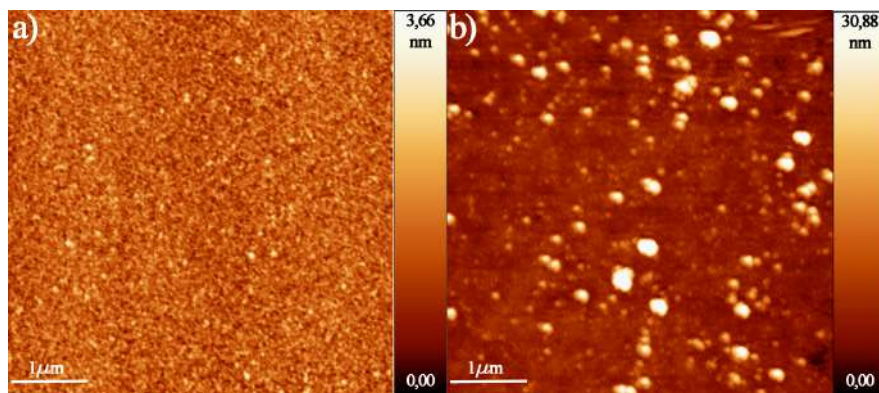
wierzchnię, zaobserwowane podczas pomiarów XPS. Widoczne jest również powstawanie struktury klastrowej w obszarze warstwy ciągłej Ni.



Rysunek 5.37: Obrazy mikroskopii SEM dla układu a) Ni15 / $PtSe_2$ b) Ni15 / $PtSe_2H$

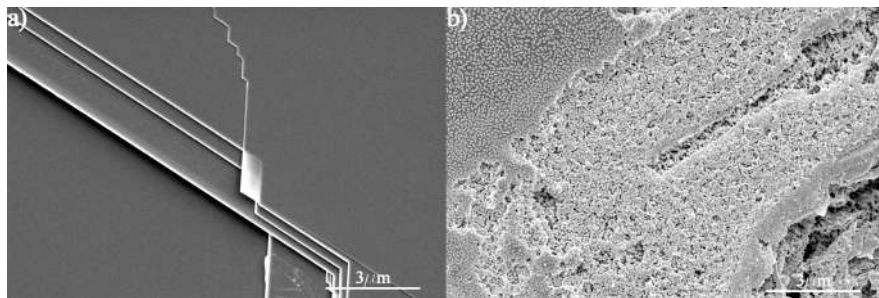
Na Rys. 5.38 przedstawiono obrazy AFM morfologii powierzchni dla układów Ni15 / $PtSe_2(H)$. Dla układu po depozycji warstwy metalicznej (Rys. 5.38a) zaobserwowano obecność struktury klastrowej w warstwie metalicznej. Maksymalny zakres skali Z wynosi 3,66 [nm], a parametr RMS wynosi 0,42 [nm] dla obszaru $5 \times 5 [\mu m^2]$. Wpływ obróbki termicznej na morfologię powierzchni przedstawiono na Rys. 5.38b. Na powierzchni widoczne są liczne, przypadkowo rozłożone struktury o poprzecznym przekroju wynoszącym $0,5 \pm 0,1 [nm]$ oraz wysokości w zakresie $30 \pm 5 [nm]$. Zakres skali Z dla badanego obszaru wynosi 30,88 [nm], a parametr RMS 4,05 [nm], co wskazuje na wzrost chropowatości układu w wyniku wygrzewania. Bazując na pomiarach XPS, wysoce prawdopodobnym źródłem obecności wspomnianych wytrąceń są klastry atomów Se.

Wyniki pomiarów SEM dla układów Pd10 / $PtSe_2(H)$ przedstawiono na Rys. 5.39. Dla układu Pd10 / $PtSe_2$ (Rys. 5.39a) zaobserwowano ciągłą warstwę metaliczną, odwzorowującą powierzchnię kryształu $PtSe_2$, wraz z widocznym uskokiem. Po wygrzewaniu układu Pd10 / $PtSe_2$ (Rys. 5.39b) zaobserwowano wymuszoną termicznie reorganizację powierzchni, wskazującą



Rysunek 5.38: Obrazy AFM dla układów a) Ni15 / $PtSe_2$ b) Ni15 / $PtSe_2H$

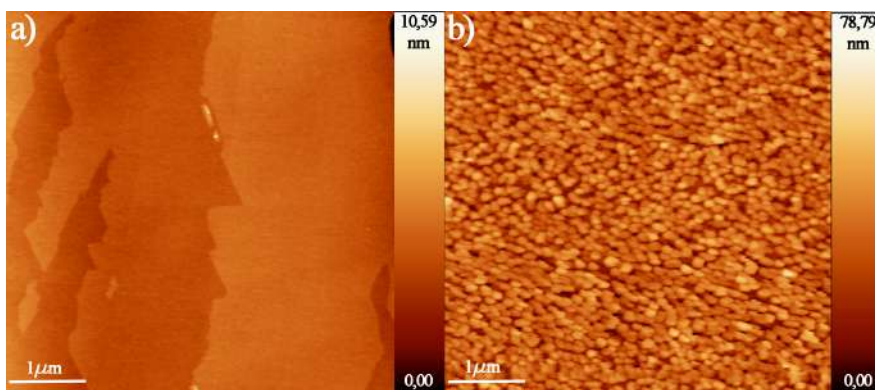
ca na występowanie dwóch obszarów o różnym charakterze warstwy metalicznej Pd. W obszarze pierwszym, widocznym w górnym lewym rogu Rys. 5.39b, zaobserwowano tworzenie się sferycznych oraz podłużnych struktur powierzchniowych. Struktury te, na podstawie pomiarów XPS, mogą być konglomeratami atomów Pd oraz Se. W drugim obszarze zaobserwowano powstawanie ubytków powierzchniowych w warstwie metalicznej, cechujących się wysoką niejednorodnością analizowanej powierzchni. Na podstawie pomiarów XPS możliwe jest tworzenie wytrąceń $PdSe_2$, powstałych na skutek procesu wygrzewania. Wszystkie omawiane typy zmian w morfologii powierzchni wskazują na wysoką niestabilność termiczną układu Pd10 / $PtSe_2$.



Rysunek 5.39: Obrazy mikroskopii SEM dla układu a) Pd10 / $PtSe_2$ b) Pd10 / $PtSe_2H$

Morfologię powierzchni, obrazowaną z wykorzystaniem mikroskopii AFM, dla układów Pd10 / $PtSe_2$ przed i po wygrzewaniu przedstawiono na Rys. 5.40. Dla układu Pd10 / $PtSe_2$ (Rys. 5.40a) zaobserwowano ciągłą warstwę metaliczną, bez powstających wytrąceń powierzchniowych, co jest zgodne z obserwowanymi wynikami mikroskopii SEM. W porównaniu z innymi badanymi metalami, na badanym obszarze nie zaobserwowano formowania się klastrów metalicznych Pd. Zakres skali Z dla badanego obszaru wynosi 10,59 [nm], a parametr RMS 0,34 [nm] dla obszaru $5 \times 5 [\mu m^2]$. Wpływ wygrzewania struktury na morfologię powierzchni przedstawiono na

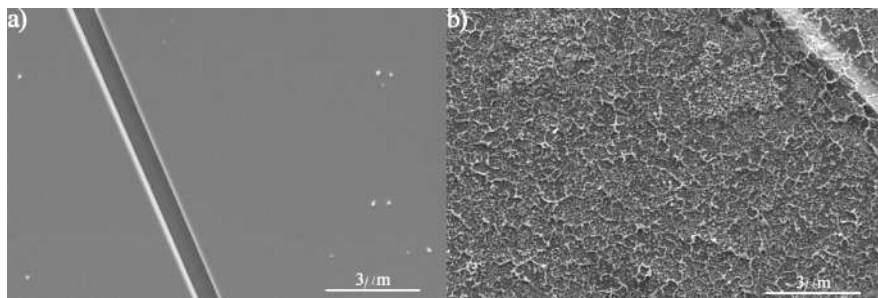
Rys. 5.40b. Widoczne jest powstawanie sferycznych struktur na powierzchni, o równomiernym rozkładzie w całym badanym obszarze. Maksymalny zakres skali Z dla badanego obszaru wynosi 78,79[nm], a wartość parametru RMS wynosi 7,38 [nm]. Wyrzutowanie układu prowadzi do znacznej korugacji powierzchni oraz powstawania struktur o złożonej fazie chemicznej. Na podstawie wyników XPS wynika to z formowania się związków Pd-Se oraz Pd-Se-O dla warstw przypowierzchniowych.



Rysunek 5.40: Obrazy AFM dla układów a) Pd10 / $PtSe_2$ b) Pd10 / $PtSe_2$ H

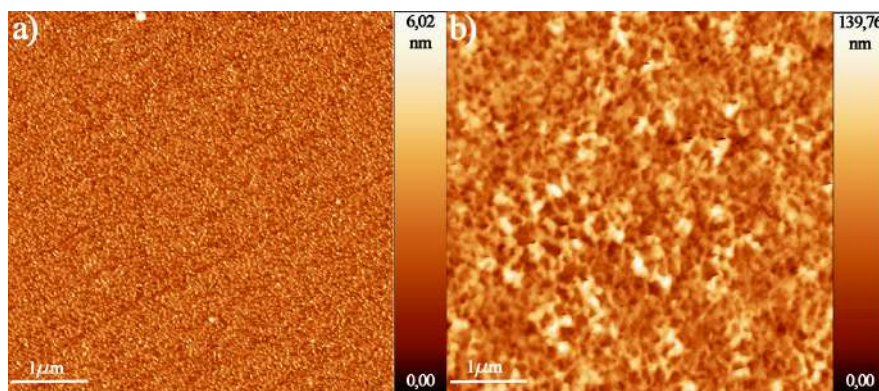
Wyniki obrazowania SEM dla układów Pd15 / $PtSe_2$ (H) przedstawiono na Rys. 5.41. W przypadku układu Pd15 / $PtSe_2$ (Rys. 5.41a), zaobserwowano ciągłą warstwę metaliczną na powierzchni układu. Widoczne wytrącenia na powierzchni, podobnie jak dla układu Cr15 / $PtSe_2$, mogą pochodzić od pozostałości po procesie eksfoliacji mechanicznej płatków $PtSe_2$, i nie wynikać z depozycji warstwy metalicznej. Obrazowany obszar układu nie wskazuje na powstawanie innych defektów powierzchniowych (spękań, stopów powierzchniowych itp.). Efekt wpływu wygrzewania na omawiany układ Pd15 / $PtSe_2$ H przedstawiono na Rys. 5.41b. W tym wypadku zaobserwowano całkowitą transformację warstwy metalicznej. Na całej powierzchni próbki zaobserwowano obecność makroskopowych struktur, przyjmujących postać wydłużonych form meandrycznych, zachowujących ciągłość w poprzeczkach struktur tarasowych $PtSe_2$. Widoczna struktura powierzchni sugeruje formowanie niejednorodnego stopu powierzchniowego o zróżnicowanej budowie chemicznej. Bazując na wynikach XPS, możliwym wytłumaczeniem jest równoczesna obecność niezwiązanych atomów Pd oraz Se, a także (podobnie jak w przypadku układu Pd10 / $PtSe_2$) występowanie wytrąceń $PdSe_2$ lub $PdSeO_3$ [180, 181]. Istnienie kilku różnych związków na powierzchni tłumaczy różnorodność obserwowanych struktur. Podsumowując, układ Pd15/ $PtSe_2$ wykazuje wysoką złożoność chemiczną oraz tendencje do tworzenia złożonych chemicznie struktur w podwyższonej temperaturze.

Przykłady obrazów AFM powierzchni układów Pd15 / $PtSe_2$ (H) przedstawiono na Rys. 5.42. Analiza powierzchni dla układu po depozycji



Rysunek 5.41: Obrazy mikroskopii SEM dla układu a) Pd15 / $PtSe_2$ b) Pd15 / $PtSe_2H$

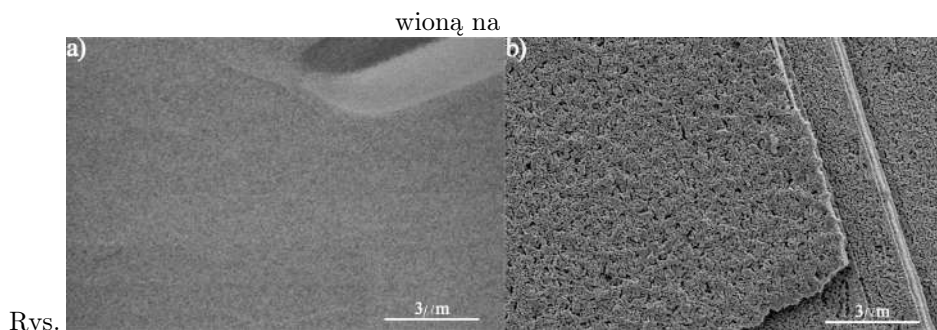
(Rys. 5.42a) wykazuje obecność ciągłej warstwy złożonej z klastków metalicznych Pd. Zakres skali Z dla badanego obszaru wynosi 6,02 [nm], a parametr RMS 0,42 [nm], co wykazuje wzrost w porównaniu do układu Pd10 / $PtSe_2$. Dla obrazowania układu poddanego wygrzewaniu (Rys. 5.42b), widoczne jest powstawanie złożonej struktury powierzchni o znacznym zróżnicowaniu wysokości. Struktury te cechują się tworzeniem wydłużonych, meandrycznych form powierzchniowych. Zakres skali Z wynosi 139,76 [nm], a parametr RMS osiąga wartość 17,8 [nm], co stanowi ponad dwukrotny wzrost chropowatości układu w porównaniu z układem Pd10 / $PtSe_2H$. Na podstawie pomiarów XPS można wnioskować o powstawaniu pod wpływem temperatury stabilnej chemicznie fazy mieszanej zawierającej związki Pd, Pt oraz Se.



Rysunek 5.42: Obrazy AFM dla układów a) Pd15 / $PtSe_2$ b) Pd15 / $PtSe_2H$

Wyniki obrazowania powierzchni układów Pt10 / $PtSe_2(H)$, z wykorzystaniem techniki SEM, przedstawiono na Rys. 5.43. Analizując morfologię powierzchni układu Pt10 / $PtSe_2$ (Rys. 5.43a), zaobserwowano ciągłą warstwę klastków metalicznych na całym badanym obszarze. Wpływ obróbki termicznej na powierzchnię układu przedstawiono na Rys. 5.43b. W zobrazowanym obszarze zaobserwowano ciągłą warstwę porowatych struktur powierzchniowych. Obecność tarasów atomowych $PtSe_2$ nie wpływa na ich wymiary poprzeczne ani ciągłość, co sugeruje dużą powierzchnię czynną na

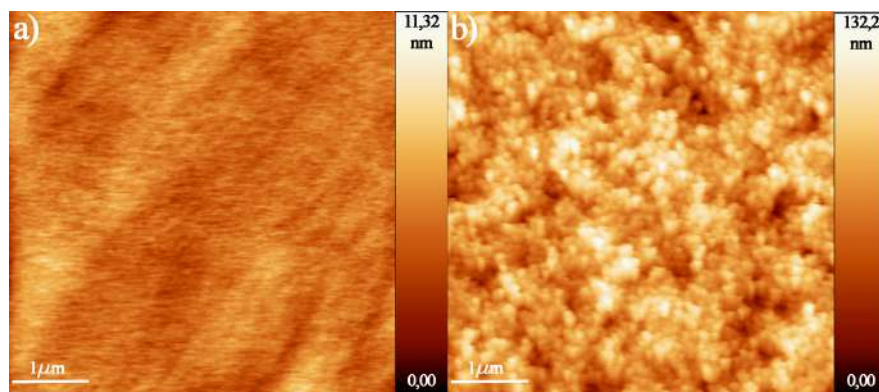
adsorpcję atomów obcych. Uwzględniając wyniki pomiarów XPS, widoczne zmiany mogą wynikać z adsorpcji atomów O i powstawania związków Se-O.



Rys.

Rysunek 5.43: Obrazy mikroskopii SEM dla układu a) $Pt_{10} / PtSe_2$ b) $Pt_{10} / PtSe_2H$

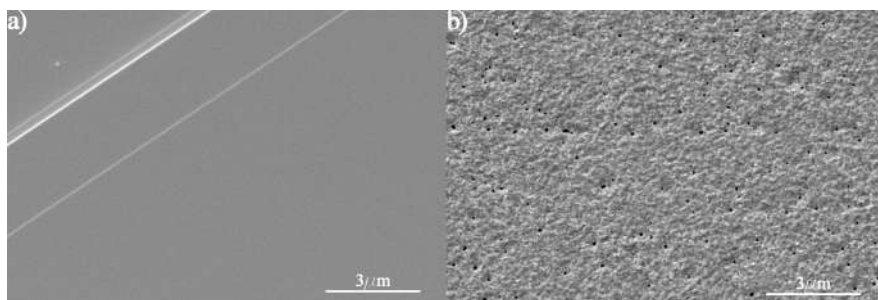
Obrazowanie morfologii powierzchni układu $Pt_{10} / PtSe_2(H)$, za pomocą mikroskopii AFM, przedstawiono na Rys. 5.44. Dla układu przed wygrzewaniem (Rys. 5.44a) zaobserwowano ciągłą warstwę nanometrycznych klastrow metalicznych. Zakres skali Z dla widocznego obszaru wynosi 11,32[nm], a parametr RMS przyjmuje wartość 0,69 [nm]. Na powierzchni układu poddanemu wygrzewaniu (Rys. 5.44b) zaobserwowano powstanie podobnej struktury, charakteryzującej się znacznym zróżnicowaniem pod względem wysokości wytrąceń. Zakres skali Z dla tego obszaru wynosi 132,2[nm], a parametr RMS 17,09 [nm]. Widoczny wzrost wartości parametru RMS (25×) wskazuje na całkowitą transformację powierzchni w badanym obszarze, co sugeruje intensywną dyfuzję atomów z głębszych warstw układu. Bazując na pomiarach z wykorzystaniem spektroskopii XPS, uzyskane struktury są wytrąceniami związków SeO_2 , podobnie jak w przypadku układów $Pd / PtSe_2$.



Rysunek 5.44: Obrazy AFM dla układów a) $Pt_{10} / PtSe_2$ b) $Pt_{10} / PtSe_2H$

Efekt obrazowania SEM układu $Pt_{15} / PtSe_2(H)$ przedstawiono na Rys. 5.45. W przypadku układu $Pt_{15} / PtSe_2$ (Rys. 5.45a), zaobserwowa-

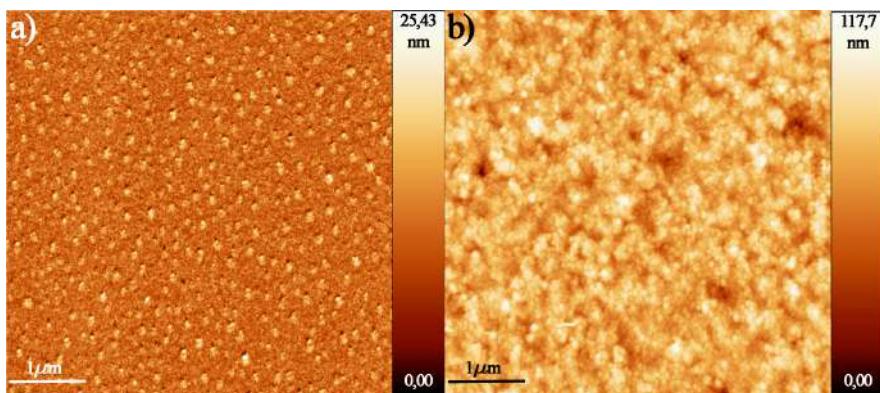
no obecność ciągłej warstwy odwzorowującej strukturę krystaliczną $PtSe_2$. Warstwa metaliczna nie wykazuje w badanym obszarze wytrąceń powierzchniowych ani defektów, które mogłyby wpływać na jakość wytworzonego kontaktu. Dla układu poddanego wygrzewaniu (Rys. 5.45b) zaobserwowano powstawanie chropowatej struktury klastrow metalicznych z licznymi porami powierzchniowymi. Analiza XPS wykazała, że widoczne klastry są wytrąceniami związków Pt-O lub metalicznego Pt na powierzchni układu.



Rysunek 5.45: Obrazy mikroskopii SEM dla układu a) $Pt15 / PtSe_2$ b) $Pt15 / PtSe_2H$

Obrazowanie powierzchni układów $Pt15 / PtSe_2(H)$, z wykorzystaniem mikroskopii AFM, przedstawiono na Rys. 5.46. Na badanej powierzchni układu w RT (Rys. 5.46a) zaobserwowano obecność struktur zbudowanych z klastrow atomów Pt, cechujących się równomiernym rozmieszczeniem w całym badanym zakresie. Struktury te wykazują sferyczną naturę o średnicy poniżej $0,25[\mu m]$ i wysokości względnej $\sim 5 [nm]$. Zakres skali Z w badanym obszarze wynosi $25,43 [nm]$. Uwzględniając obserwowane struktury, parametr RMS dla obszaru $5 \times 5 [\mu m^2]$ wynosi $2,65 [nm]$, co wskazuje na najwyższą chropowatość spośród wszystkich analizowanych układów bezpośrednio po depozycji warstwy metalicznej. Wpływ wygrzewania na powierzchnię układu (Rys. 5.46b) wskazuje na dalszy wzrost wymiarów poprzecznych klastrow Pt. Zakres skali Z w badanym obszarze wynosi $117,7 [nm]$, a parametr RMS przyjmuje wartość $11,8 [nm]$.

Podsumowując wyniki uzyskane metodami SEM i AFM, we wszystkich badanych układach zaobserwowano charakterystyczne zmiany w morfologii powierzchni. W przypadku warstw zawierających Ti nie stwierdzono obecności struktur powierzchniowych innych niż klastry metaliczne Ti lub Ti-O. Proces wygrzewania nie miał istotnego wpływu na obserwowane struktury. Dla układów z warstwą Cr oraz Ni, mimo odwzorowania powierzchni $PtSe_2$, zaobserwowano wytrącenia powierzchniowe pochodzące z warstwy metalicznej. Proces wygrzewania prowadził do wzrostu liczby wytrąceń, zwiększenia stopnia zdefektowania warstwy lub częściowej transformacji powierzchni. Jednakże zwiększenie grubości warstwy metalicznej (z 10 do 15 [nm]) skutkowało redukcją defektów oraz zmianą charakteru obserwowanych struktur, co w połączeniu z wynikami XPS wskazuje na wysoką stabilność tych układów. W przypadku warstw Pd i Pt zaobserwowano całkowitą transformację powierzchni oraz liczne wytrącenia pochodzące z war-



Rysunek 5.46: Obrazy mikroskopii AFM dla układu a) Pt15 / $PtSe_2$ b) Pt15 / $PtSe_2H$

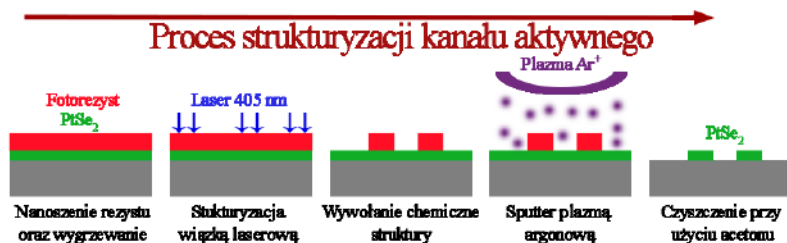
stwy metalicznej, zarówno przed, jak i po procesie wygrzewania. Zwiększenie grubości warstwy Pd i Pt z 10 do 15 [nm] prowadziło jedynie do zmiany charakteru powierzchni, nie ograniczając jednak stopnia jej transformacji ani liczby powstających wytrąceń, jak miało to miejsce w układach z Cr i Ni.

Rozdział 6

Strukturyzacja warstw $PtSe_2$

Uwzględniając wyniki uzyskane w Rozdz. 4 i 5, możliwe było zaproponowanie procedury wytwarzania struktur planarnych, umożliwiającej wykonanie prostego urządzenia elektronowego bazującego na warstwie $PtSe_2$. Urządzenie takie może zostać wykonane wykorzystując warstwy materiału TMD wytworzonego metodą eksfoliacji z kryształu objętościowego [183–187]. Metoda eksfoliacji mechanicznej, pozwala uzyskać monomolekularne warstwy, jednakże w tym wypadku trudno jest kontrolować uzyskany kształt, grubość oraz ciągłość warstwy [31–33]. Alternatywną możliwością jest strukturyzacja warstw ciągłych o zdefiniowanej grubości na podłożu izolującym, które scharakteryzowano w Rozdz. 4. Wykorzystanie takich układów na podłożu krzemowym pozwala na integrację materiałów 2D z istniejącą technologią CMOS, wykorzystywaną przy produkcji urządzeń półprzewodnikowych na skalę przemysłową. W przypadku takiej procedury niezbędne jest zoptymalizowanie technologii tworzenia kanałów aktywnych oraz kontaktów elektrycznych do kanałów aktywnych [188, 189]. Często wykorzystywanym procesem do trawienia warstw ciągłych i formowania kanału aktywnego jest działło jonowe (Ar^+) [92]. Alternatywną metodą, którą zastosowano i omówiono w tym rozdziale jest wykorzystanie w tym celu trawienia plazmowego Ar^+ [75, 190, 191]. Poza możliwością trawienia warstw ciągłych, plazma daje również dodatkowe możliwości w postaci: kontrolowanego domieszkowania układu lub usuwania organicznych pozostałości post-procesowych np. resztkowych ilości emulsji wykorzystywanej w fotolitografii [192–197]. Na Rys. 6.1 oraz 6.4 przedstawiono proponowaną procedurę strukturyzacji urządzeń elektronowych z wykorzystaniem trawienia plazmą argonową Ar^+ , podzieloną na dwa etapy. W etapie pierwszym, przedstawionym na Rys. 6.1, realizowany jest proces formowania kanału aktywnego z warstwy materiału TMD osadzonego na podłożu izolującym.

W ramach pracy podjęto próbę wykonania struktur TLM wykorzy-

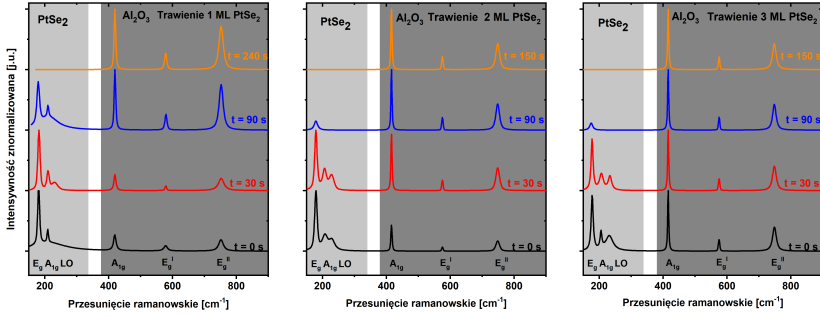


Rysunek 6.1: Pierwszy etap strukturyzacji urządzeń o architekturze planarnej z wykorzystaniem plazmy Ar^+ - procedura przygotowania kanału aktywnego

stując układy 1ML–3ML $PtSe_2$ / Al_2O_3 . Parametry techniczne przeprowadzanych procesów oraz aparaturę opisano w podrozdziale 3.5. Pierwszym krokiem tego etapu strukturyzacji jest nałożenie warstwy emulsji światłoczułej. Tak przygotowane podłoże poddano procesowi litografii optycznej w celu zdefiniowania kanału aktywnego na powierzchni. Ponieważ stosowano emulsję pozytywową, naświetlone obszary próbki po procesie litografii zostają odsłonięte i w konsekwencji poddane dekompozycji w procesie trawienia plazmą argonową Ar^+ . Emulsja pełni rolę ochronną, na osłoniętych strukturach kanałów aktywnych, przed działaniem plazmy.

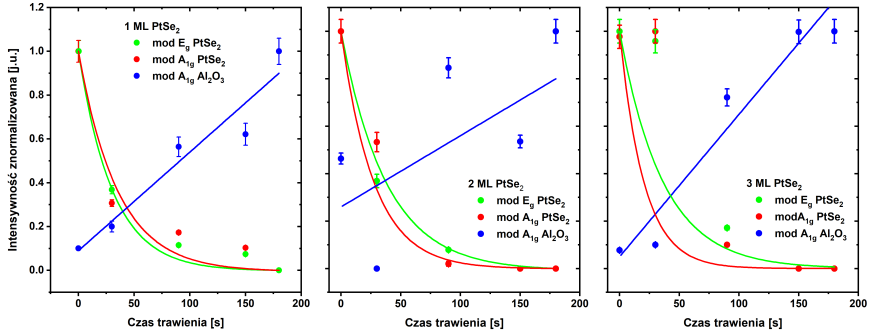
Wykorzystanie plazmy Ar^+ w procesie strukturyzacji pozwala na kontrolowaną degradację warstw. W celu uniknięcia uszkodzenia kanałów aktywnych, proces ten wymaga kontroli warunków, w tym czasu ekspozycji na działanie plazmy. Jest on kluczowym parametrem tego procesu (przy stałej mocy), który pozwala na zachowanie ciągłości warstwy emulsji światłoczułej, ale prowadzący do całkowitej dekompozycji warstwy w obszarach nieosłoniętych. Jako generator plazmy argonowej wykorzystano plasma cleaner Harrick Plasma PDC-002 z możliwością regulacji przepływu gazu oraz mocy. Ciśnienie robocze dozowanego gazu Ar wynosiło 2,1 [mbar], a moc generatora plazma 30 [W]. Próbkę została umieszczona w odległości 7,6 [cm] od źródła plazmy. Jednym z możliwych sposobów kontroli procesu w czasie rzeczywistym jest pomiar sekwencyjny (w następujących po sobie przedziałach czasu) metodą RS i analiza wzajemnych stosunków intensywności modów charakterystycznych dla $PtSe_2$ oraz podłoża Al_2O_3 w funkcji czasu trawienia. Na Rys. 6.2 przedstawiono widma ramanowskie badanych próbek, o grubościach w zakresie 1ML–3ML, po kolejnych interwałach czasu trawienia.

Analizując przedstawione na Rys. 6.2 zmiany intensywności, obserwowany jest stopniowy zanik modów charakterystycznych dla $PtSe_2$ (E_g oraz A_{1g}) w kolejnych interwałach czasów trawienia wynoszących: 30 [s], 90 [s] i 150 [s], aż do całkowitego zaniku. Równocześnie widoczny jest wzrost intensywności modów podłoża Al_2O_3 (E_g oraz A_{1g}). Dla próbki 1ML $PtSe_2$ wydłużono czas procesu trawienia do 240 [s], z uwagi na występowanie modów charakterystycznych $PtSe_2$ po 150 [s]. Spowodowane to było znacznym stopniem kontaminacji powierzchni widocznym podczas obrazowania AFM w Rozdz. 4. Uzyskane wyniki pozwoliły na wyznaczenie: dynamiki degra-



Rysunek 6.2: Widma ramanowskie układów 1ML–3ML $PtSe_2/Al_2O_3$ po kolejnych interwałach trawienia plazmą [76]

dacji warstwy ciągłej $PtSe_2$ dla stałych parametrów trawienia plazmą Ar^+ oraz optymalnych czasów ekspozycji dla każdego z układów. Podsumowując efektywność trawienia dla układów 2ML–3ML była porównywalna, a w przypadku próbki zawierającej 1ML konieczne było jego wydłużenie.



Rysunek 6.3: Zależności czasowe intensywności znormalizowanych wybranych modów Ramana dla układów $PtSe_2/Al_2O_3$ o zdefiniowanych grubościach warstwy w funkcji czasu trawienia [76]

Wyznaczone wartości na (Rys.6.3) dopasowano do funkcji eksponencjalnej danej równaniem:

$$I_\tau = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (6.1)$$

gdzie: I_0 to intensywność modu przed procesem trawienia [j.u.], t to czas trawienia plazmą Ar^+ [s], I_t intensywność modu po danym czasie trawienia, a wartości τ to dopasowane stałe czasowe degradacji warstwy $PtSe_2$. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tab. 6.1.

Wyznaczono również zależności czasowe zaniku modów Ramana warstw względem podłoża poprzez określenie stałych czasowych zaniku stosunków intensywności modów $PtSe_2$ do modu A_{1g} pochodzącego od Al_2O_3 . Intensywność modu podłoża szafirowego wzrasta liniowo w funkcji czasu trawienia. Dla każdego z układów wyznaczono stałą czasową degradacji warstwy

Tabela 6.1: Parametry dopasowania krzywych eksponencjalnych zaniku modów $PtSe_2$ dla rozpatrywanych grubości warstwy $PtSe_2$ oraz współczynniki liniowe wzrostu intensywności modów A_{1g} podłoża [76]

Próbka	Mod drgań	Dopasowane parametry			
		I_0	τ [s]	a	b [1/s]
1ML	$E_g PtSe_2$	1,00	31	-	-
	$A_{1g} PtSe_2$	0,84	22	-	-
	$A_{1g} Al_2O_3$	-	-	0,09	0,005
2ML	$E_g PtSe_2$	1,00	38	-	-
	$A_{1g} PtSe_2$	1,00	27	-	-
	$A_{1g} Al_2O_3$	-	-	0,14	0,005
3ML	$E_g PtSe_2$	1,00	36	-	-
	$A_{1g} PtSe_2$	1,00	20	-	-
	$A_{1g} Al_2O_3$	-	-	0,05	0,006

wynikającą z stosunków intensywności. Badane układy cechują się różnymi wartościami stałych czasowymi w zależności od kierunku propagacji drgań. Analiza danych przedstawionych w Tab. 6.2 wskazuje na wyższą prędkość zaniku modu E_g (drgania w płaszczyźnie) dla próbek 1ML i 3ML $PtSe_2$ w porównaniu do A_{1g} . W przeciwieństwie do próbki 2ML $PtSe_2$, dla której dłuższy czas zaniku wyznaczono dla modu poprzecznego A_{1g} . Potencjalnymi źródłami tego zjawiska mogą być: występujące zanieczyszczenia powierzchniowe ekranujące warstwę lub występowanie obszarów o różnych grubościach warstw $PtSe_2$.

W przypadku danych dla modu A_{1g} podłoża punkty pomiarowe w funkcji czasu dopasowano do równania prostej:

$$I_\tau = at + b. \quad (6.2)$$

Podobne dopasowania wykonano dla charakterystycznych modów $PtSe_2$ do zależności eksponencjalnej, a uzyskane wartości przedstawiono w Tab. 6.2.

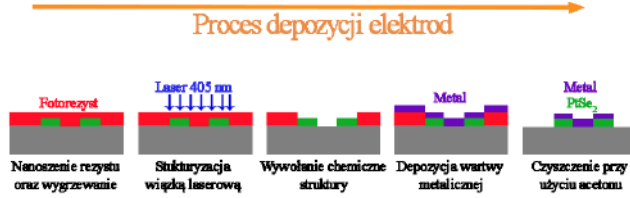
Wyznaczone zależności pozwalają na oszacowanie czasu trawienia potrzebnego do całkowitej defragmentacji warstw $PtSe_2$. Pomiaru RS wykonane na kanale aktywnym, po usunięciu warstwy rezystu, nie wykazały istotnych różnic parametrów spektralnych w porównaniu do parametrów początkowych. W obszarach poddanych trawieniu obserwowano jedynie obecność modów pochodzących od Al_2O_3 .

Drugim etapem procedury strukturyzacji jest proces depozycji elektrod, który przedstawiono schematycznie Rys. 6.4. Etap ten zawiera procesy: litografii optycznej oraz depozycji warstw metalicznych z wykorzysta-

Tabela 6.2: Parametry czasowe degradacji warstwy $PtSe_2$ wyznaczone na podstawie wykresów stosunków intensywności modów warstwy do intensywności modu podłoża Al_2O_3 [76]

Próbka	Stosunek intensywności	Dopasowane parametry zaniku		
		$I_{0PtSe_2}/I_{0Al_2O_3}$	τ [s]	R
1ML	$E_g PtSe_2/A_{1g} Al_2O_3$	3,78(0,07)	14,7(0,9)	0,998
	$A_{1g} PtSe_2/A_{1g} Al_2O_3$	1,36(0,04)	12,9(1,5)	0,997
2ML	$E_g PtSe_2/A_{1g} Al_2O_3$	2,23(0,08)	37,7(3,4)	0,996
	$A_{1g} PtSe_2/A_{1g} Al_2O_3$	0,58(0,04)	66(14)	0,982
3ML	$E_g PtSe_2/A_{1g} Al_2O_3$	1,1(0,03)	80(60)	0,836
	$A_{1g} PtSe_2/A_{1g} Al_2O_3$	0,27(0,02)	63(6)	0,518

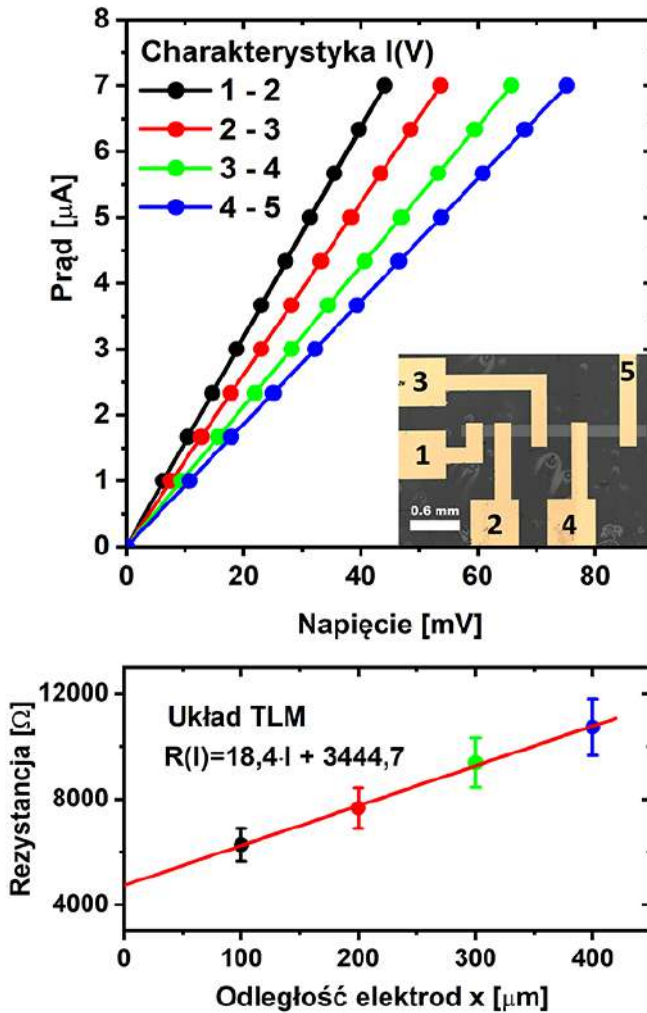
niem źródła magnetroneowego. Zaprojektowane elektrody zostały zdefiniowane względem wytworzonego kanału aktywnego, uwzględniając jego położenie przestrzenne na próbce oraz wymiary powierzchniowe.



Rysunek 6.4: Drugi etap procedury strukturyzacji urządzeń o architekturze planarnej z wykorzystaniem plazmy Ar^+ - depozycja elektrod metalicznych

Na podstawie wyników przedstawionych w Rozdz. 5, zdecydowano się zastosować elektrody składające się z: warstwy buforowej Ni 40 [nm] i warstwy wierzchniej elektrody Au o grubości 60 [nm]. Na Rys. 6.5 przedstawiono końcowy etap strukturyzacji dla próbki 3ML $PtSe_2$. Na rysunku widoczny jest ciągły kanał aktywny wykonany z $PtSe_2$ oraz metaliczne elektrody pomiarowe w zwiększających się odległościach w zakresie od 1 do 5 l.

W celu weryfikacji wykonanej struktury wyznaczono: charakterystyki $I(V)$ oraz wartości rezystancji pomiędzy sąsiednimi elektrodami w układzie (Rys. 6.5). Pomiary $I(V)$ przeprowadzono w zakresie wartości natężenia prądu elektrycznego od 0 do 7 [μA]. Liniowe zależności przedstawione na zależności $I(V)$ potwierdzają metaliczny charakter dla badanej struktury zawierającej 3ML $PtSe_2$ [60, 68]. Zgodnie z przewidywaniami, wraz ze wzrostem długości kanału aktywnego, widoczny jest wzrost rezystancji. Pomijając rezystancję metalu, pozwala to na wyznaczenie wartości rezystancji w połączeniach: elektroda-warstwa-elektroda.



Rysunek 6.5: Wykonana struktura TLM z zastosowaniem opisanej metody strukturyzacji dla układu 3ML $PtSe_2$. Krzywe I(V) zmierzone między odpowiednimi elektrodami oznaczonymi na rysunku. Dopasowana do zależności liniowej zależność wyznaczonych rezystancji w funkcji odległości elektrod w strukturze TLM Al_2O_3 [76]

Na podstawie uśrednionych wartości rezystancji, dla kolejnych odległości pomiędzy elektrodami, wyznaczono liniową zależność rezystancji w funkcji ich odległości, przedstawioną na Rys. 6.5 (dolny panel). Jak opisano w Rozdz. 3.5) wartości współczynników dopasowania liniowego umożliwią wyznaczenie wartości: rezystancji kontaktu ρ_c , rezystancji warstwy R_s oraz L_t , stanowiącej wypadkową długość transferu ładunku dla struktury.

Uzyskane wartości parametrów elektrycznych przedstawione

Tabela 6.3: Wyznaczone parametry elektryczne wytworzonej struktury TLM wykorzystującej kanał aktywny 3ML $PtSe_2$ (niepewności przypadkowe podano w nawiasach) [76]

ρ_c [Ωm^2]	R_k [Ω]	R_s [Ω/sq]	L_t [μm]
$2,4 \times 10^{-5}$	1710	2800	92
$(1,2 \times 10^{-5})$	(250)	(400)	(32)

w Tab. 6.3 wskazują na niższą, o rząd wielkości, rezystancję powierzchniową R_s , w porównaniu z wartościami uzyskanymi we wcześniejszych pracach dla układów $PtSe_2$ na podłożu izolującym [68, 198]. Uzyskane parametry potwierdzają równocześnie możliwość wykonywania bardziej złożonych urządzeń opartych na $PtSe_2$ z zastosowaniem opracowanej procedury.

Rozdział 7

Podsumowanie

Główną motywacją niniejszej rozprawy doktorskiej było eksperymentalne określenie właściwości fizycznych układów zawierających diselenek platyny ($PtSe_2$). W ramach przeprowadzonych badań scharakteryzowano właściwości kryształu $PtSe_2$, w postaci komercyjnie dostępnych układów warstwowych o grubościach od 1 do 10 ML $PtSe_2$, osadzonych na podłożu Al_2O_3 oraz cienkowarstwowych interfejsów metal / kryształ $PtSe_2$, w których zastosowano metale typowo wykorzystywane w funkcjonalnych elementach elektronicznych (Ti, Cr, Ni, Pd, Pt). Prace eksperymentalne obejmowały standardowe techniki analizy fizyki powierzchni, takie jak spektroskopia Ramana, spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich, mikroskopia sił atomowych oraz skaningowa mikroskopia elektronowa. Warto podkreślić, że część badań związanych z pomiarami XPS została przeprowadzona w trakcie zagranicznego stażu badawczego (IHP GmbH - Leibniz Institute for High Performance Microelectronics, Frankfurt/Oder, Germany). Zastosowanie tych metod umożliwiło kompleksową analizę badanych układów, obejmującą: identyfikację wiązań chemicznych, określenie lokalnego otoczenia chemicznego, analizę składu stechiometrycznego oraz morfologii powierzchni. Uzyskane wyniki dostarczają nowych informacji na temat zależności między strukturą warstw $PtSe_2$, a jej właściwościami fizykochemicznymi, co stanowi istotny wkład w rozwój technologii bazujących na materiałach 2D. Scharakteryzowane interfejsy metal / $PtSe_2$ mogą znaleźć zastosowanie w urządzeniach elektronicznych, takich jak tranzystory polowe, detektory, czy elementy fotoniczne. Dalsze prace badawcze mogą skupiać się: optymalizacji procesów osadzania warstw metalicznych na ultracienkich warstwach $PtSe_2$, strukturyzacji bardziej skomplikowanych urządzeń elektronicznych (np. czujników pola magnetycznego) oraz procesów integracji tego materiału z istniejącą technologią CMOS.

Rozdział 4 zawiera wyniki badań eksperymentalnych, dotyczące analizy porównawczej układów warstwowych o grubości od 1 do 10ML $PtSe_2/Al_2O_3$ oraz niezmodyfikowanego kryształu objętościowego. W badanych widmach RS zaobserwowano charakterystyczne dla materiału mody:

drgań poprzecznych (E_g) i drgań prostopadłych (A_{1g}) oraz, dla próbek o grubości od 1 do 5 ML, mod złożony (LO). Dla wszystkich próbek wyznaczono parametry spektralne modów występujących w widmach, w temperaturze pokojowej. Stosując bazę statystyczną wykorzystującą 121 krzywych zarejestrowanych w trakcie przestrzennego mapowania powierzchni za pomocą RS wynoszącą $20 \times 20 [\mu m^2]$ przeanalizowano parametry spektralne w kontekście zależności od grubości warstwy. Zaobserwowano efekt przesunięcia położenia energetycznego modów w kierunku czerwieni wraz ze wzrostem grubości warstwy $PtSe_2$. Zaobserwowano także wzrost intensywności modu A_{1g} z grubością warstwy, szczególnie widoczny dla próbek o grubości $>5ML$ $PtSe_2$. Wykonane mapowanie położenia modów E_g i A_{1g} oraz stosunków ich intensywności integralnych potwierdza wcześniejsze obserwacje oparte na wartościach średnich. Porównanie rozkładów parametrów spektralnych potwierdziło, że próbki warstwowe cechują się znacznie większą jednorodnością w porównaniu do próbek krystalicznych, których powierzchnie przygotowano metodą eksfoliacji mechanicznej.

Rozdział ten zawiera również wyniki dotyczące czystości chemicznej próbek krystalicznych. Badanie powierzchni kryształu oraz próbki wielowarstwowej (płatka) potwierdziło skład pierwiastkowy, zgodny z teoretyczną stechiometrią wynikającą ze wzoru chemicznego. Na podstawie krzywych dyfuzji, stosunek atomów Pt:Se w objętości kryształu wynosi 30:64 %, a koncentracja atomów O osiąga wartości około 6 %. W przypadku płatka skład chemiczny potwierdzono techniką EDX, uzyskując stosunek atomów Pt:Se 30:70 %. W analizie EDX poza atomami O zaobserwowano także wysoką koncentrację atomów C, co jest efektem użycia taśmy węglowej do mocowania próbki oraz depozycji gazów reszkowych (CO i CO_2). Ponadto obecność atomów Si wynika z zastosowania utlenionego podłoża krzemowego, na powierzchni którego osadzano płatki. Przeanalizowano także morfologię powierzchni omawianych próbek. W przypadku powierzchni krystalicznych, widoczne są atomowo płaskie tarasy oddzielone uskokami o różnych wysokościach wraz z lokalnymi uniesieniami warstw powierzchniowych. Powierzchnia płatka jest w większym stopniu zdefektowana w skali globalnej, w porównaniu do powierzchni kryształu, co wynika z wielokrotnej eksfoliacji. Dla płatka można zaobserwować płaskie obszary w skali kilkudziesięciu - kilkuset nanometrów. W przeciwieństwie do próbek krystalicznych, próbki warstwowe są generalnie płaskie, a wyznaczone parametry RMS w pomiarach AFM, dla reprezentatywnych obszarów $5 \times 5 [\mu m^2]$, mieszczą się w zakresie 0,2–1,3 [nm]. Na powierzchni próbek warstwowych znajdują się przypadkowo rozłożone lokalne kontaminacje o rozmiarach nanometrycznych, które powstały w procesie wzrostu lub transferu warstw na podłoże szafirowe. Korzystając z techniki litografii optycznej, trawienia plazmą Ar^+ i techniki AFM potwierdzono grubości warstw TMD deklarowane przez producenta.

Uzupełnieniem rozdziału 4 są analiza zależności termicznych parametrów spektralnych podstawowych modów Ramana, w zakresie temperatur od RT do 523 [K] oraz jakościowa analiza efektów związanych z naprężeniem i domieszkowaniem warstw. Na podstawie zależności położenia ener-

tycznych modów, wyznaczono temperaturowe współczynniki χ pierwszego i drugiego rzędu. Zaobserwowano również skokowe zmiany intensywności modów w zakresie temperatur od 382 do 397 [K], zwiększające intensywność o ok. 30 %. Analiza diagramów korelacyjnych położenia modów wykazała, w funkcji wzrostu temperatury, względny wzrost koncentracji ładunków ujemnych oraz względną zmianę naprężeń osiowych odpowiadającą ściskaniu w warstwach. Efekty te wyjaśniono zmianami oddziaływań warstwa-podłoże, wynikającymi z różnic we współczynnikach rozszerzalności liniowej oraz desorpcją fizycznie zaadsorbowanych gazów z powierzchni warstw. Wszystkie omówione wyniki pozwalają na pełniejsze określenie właściwości fizykochemicznych warstw i kryształu oraz stanowią punkt wyjścia do określania właściwości cienkowarstwowych interfejsów metal/ $PtSe_2$. Podsumowując wyniki zawarte w rozdziale 4, w ramach pracy znacząco zwiększono ilość dostępnych danych pomiarowych dla układów warstwowych w szerokim zakresie liczby monowarstw $PtSe_2$, głównie w kontekście techniki RS. Stanowi to oryginalne osiągnięcie pracy w porównaniu dostępnych danych dla innych materiałów z grupy TMD. Potwierdzono także użyteczność próbek dostępnych komercyjnie (ujawniając szczerą zanieczyszczenia powierzchni warstw) oraz możliwość zastosowania makrometrycznych płatków uzyskanych w procesie eksfoliacji jako ekwiwalentu kryształu objętościowego.

Funkcjonalne urządzenia planarne, oprócz półprzewodnikowego kanału aktywnego, wymagają wytworzenia niskoomowych, stabilnych elektrycznych kontaktów. Niska wartość rezystancji kontaktowej ogranicza straty energetyczne oraz zwiększa częstotliwość pracy urządzeń elektronicznych. Kontakty eklektryczne składają się zazwyczaj z dwóch warstw metalicznych: warstwy buforowej, która zapewnia stabilność mechaniczną oraz zewnętrznej warstwy materiału chemicznie stabilnego, najczęściej złota (Au). Warstwa buforowa pełni kluczową rolę w zapewnieniu efektywnego kontaktu elektrycznego pomiędzy elektrodą, a kanałem aktywnym. W związku z tym konieczne jest szczegółowe określenie właściwości fizykochemicznych interfejsów metal / $PtSe_2$ w różnych konfiguracjach. Rozdział 5 przedstawia kluczowe wyniki eksperymentalne dotyczące interfejsów z wykorzystaniem metali powszechnie stosowanych w warstwach buforowych (Ti, Cr, Ni, Pd, Pt), dla dwóch przyjętych grubości: 10 i 15 [nm].

Wyniki spektroskopii Ramana dla badanych interfejsów wykazują obecność charakterystycznych modów E_g i A_{1g} dla $PtSe_2$. Depozycja warstw metalicznych nie wpływa na położenie modów charakterystycznych w widmach Ramana, a wartości położenia (wyznaczone w oparciu o 121 niezależnych pomiarów jak w rozdziale 4) mieszczą się w granicach niepewności systematycznej dla wartości wyznaczonych dla kryształu. Warto zauważyć, że mapowanie przestrzenne (za pomocą RS) powierzchni warstw metalicznych wskazuje na wysoką jednorodność położenia energetycznego modów na obszarach 10×10 [μm^2], z mniejszym zakresem zmienności niż w przypadku powierzchni niezmodyfikowanego kryształu. Z kolei większe różnice, w porównaniu z kryształem, widoczne są w wartościach stosunku intensywności integralnej modów $I_{E_g} / I_{A_{1g}}$, zarówno dla średnich wartości, jak

i rozkładów przestrzennych. Obserwowane zmniejszenie szerokości połówkowej (FWHM) modów wynika ze zwiększonego tłumienia drgań w układzie z warstwą zewnętrzną. Warto podkreślić, że w widmach Ramana nie zaobserwowano dodatkowych modów, które wskazywałyby na powstanie dodatkowych wiązań w obszarze interfejsów, co wyklucza powstawanie nowych faz o znaczącej zawartości procentowej.

Wyniki pomiarów XPS w objętości układów są złożone, a ich szczegółowa analiza znajduje się w treści rozdziału 5. W podsumowaniu przedstawione zostaną jedynie ogólne wnioski dotyczące tych pomiarów. Na podstawie analizy krzywych Survey można stwierdzić, że dla wszystkich próbek występują jedynie pierwiastki wynikające ze struktury $PtSe_2$ (Pt i Se), atomy osadzonej warstwy metalicznej, a także atomy tlenu (O) i węgla (C). Nie stwierdzono zatem niezamierzonych zanieczyszczeń próbek w trakcie ich przygotowania i transportu. W większości przypadków interfejs metal / $PtSe_2$ jest dobrze zdefiniowany w zależności koncentracji atomowych, w funkcji głębokości, szczególnie przed procesem wygrzewania. Na podstawie otrzymanych krzywych dyfuzji można zauważyć, że proces osadzania warstw metalicznych metodą magnetronową prowadzi do: wprowadzenia znacznych ilości atomów O do objętości układu (na poziomie wartości 80 %) oraz znacznego niedoboru atomów Se w strukturze $PtSe_2$ (o koncentracji zbliżonej do ilości Pt w objętości kryształu). Efekty te potwierdza porównanie wyników z krzywymi dyfuzji dla kryształu objętościowego po eksfoliacji, w którym zachowany jest stechiometryczny stosunek koncentracji atomów, a ilość tlenu wynosi około 6 %. Dla układów zawierających metale Ti, Ni oraz Pd (o grubości 15 [nm]), tlen pozostaje głównie związany w warstwie metalicznej, podczas gdy w przypadku Cr i Pt atomy tlenu dyfundują w całą badaną objętość układu. Z kolei atomy Se intensywnie dyfundują w warstwy metaliczne dla układów z Cr, Ti oraz Pd. Efekt ten jest szczególnie widoczny po procesie wygrzewania, po którym koncentracja Se w układzie zmniejsza się ze względu na jego niską prężność par. Rejestrowane wartości przesunięć chemicznych potwierdzają powstawanie tlenków (w tym tlenków metali w warstwach przypowierzchniowych oraz Se-O w głębszych warstwach układu), a także bardziej złożonych związków chemicznych (np. Pt_2TiO_4 oraz wytrąceń selenków metalicznych). Niemniej jednak ich obecność ma charakter lokalny i nie stanowi fazy dominującej. Wyjątek stanowią układy Pd / $PtSe_2$, dla których pomiary XPS potwierdzają pojawianie się wiązań Pd-Se, co sugeruje możliwość powstawania lokalnych wtrąceń fazy $PdSe_2$ w objętości. Pomiary morfologii warstw metalicznych na powierzchni $PtSe_2$ wykazują powstanie jednorodnej warstwy, która odwzorowuje strukturę powierzchni, łącznie z jej defektami (np. tarasami wielowarstwowymi). Bezpośrednio po depozycji warstwy metaliczne mają strukturę nanometrycznych klastrów o ciągłym rozkładzie. Proces wygrzewania prowadzi do amorfizacji powierzchni oraz wzrostu wartości parametru RMS, szczególnie w przypadku warstw Pd i Pt, dla których widoczne jest powstawanie powierzchniowych faz mieszanych. Podsumowując, wyniki przedstawione w rozdziale 5 potwierdzają one stabilność chemiczną powierzchni kryształu $PtSe_2$, w warstwach metalicznych dominują oddziaływania metal-metal. Lokalnie w układach powstają wiązania

sugerujące formowanie się faz mieszanych, co jest wynikiem zerwania wiązań Pt-Se podczas depozycji metalu. Wykazano również wysoką reaktywność układów Pd / $PtSe_2$ oraz Pt / $PtSe_2$, która prowadzi do przeorganizowania powierzchni i powstawania nowych związków chemicznych. Z punktu widzenia zastosowań najbardziej obiecujące dla cienkich warstw $PtSe_2$ wydają się metale Cr oraz Ni, ponieważ cechują się one niską zawartością faz mieszanych o potencjalnie ograniczonej przewodności. Pomiary potwierdzają także wysoką koncentrację defektów powierzchniowych i obecność znacznej liczby atomów gazów resztkowych, co sugeruje konieczność optymalizacji procesu osadzania warstw (np. poprzez zmniejszenie energii magnetronu lub zastosowanie źródła typu e-beam). Proces wygrzewania w stosowanym zakresie temperatur nie wykazuje istotnego wpływu na obserwowane wartości energii wiązań atomowych, lecz modyfikuje koncentracje atomowe w obszarze interfejsów.

W rozdziale 6 przedstawiono zaproponowaną modyfikację procedury wytwarzania urządzeń elektronowych o architekturze planarnej, wcześniej stosowanej w Zakładzie Fizyki Powierzchni i Nantoechnologii do produkcji struktur bazujących na grafenie. Modyfikacja polegała na zastąpieniu procesu rozpylania jonowego (Ar^+) trawieniem plazmowym. Zmiana ta umożliwia precyzyjniejszą kontrolę procesu, który nie wymaga stosowania próżni wysokiej. W celu optymalizacji przeprowadzono charakteryzację procesu trawienia plazmowego, koncentrując się na dynamice defragmentacji warstw $PtSe_2$ oraz zachowaniu ciągłości warstwy zabezpieczającej formowany kanał aktywny z warstwy ciągłej TMD. W tym celu zastosowano sekwencyjne pomiary metodą spektroskopii Ramana, analizując zanikanie charakterystycznych modów $PtSe_2$ skorelowane ze wzrostem intensywności modów podłoża Al_2O_3 . Stosując zmodyfikowaną procedurę, wytworzono strukturę TLM na kanale aktywnym zawierającym 3ML $PtSe_2$ o szerokości 150 μm , z kontaktami elektrycznymi w konfiguracji: warstwa buforowa Ni o grubości 20 [nm] i elektroda Au o grubości 40 [nm]. Wykonane pomiary elektryczne wykazały liniową zależność $I(V)$, a także liniową zależność rezystancji pomiędzy elektrodami w odległościach wynoszących 150, 250, 300 i 400 μm . Uzyskane wyniki eksperymentalne w pełni potwierdzają możliwość zastosowania procedury do wytwarzania bardziej skomplikowanych struktur. W szczególności, uzyskane wartości rezystancji kontaktowej $(2,4 \pm 1,2) \times 10^{-5} [\Omega \times m^2]$ pozostają w granicach tolerancji uzyskanych w literaturze wartości dla innych materiałów 2D, w tym grafenu i innych materiałów z grupy TMD. Zaproponowane podejście umożliwia łatwą modyfikację procesu, co może stanowić ważny krok w kierunku dalszego rozwoju technologii wytwarzania układów elektronicznych opartych na $PtSe_2$.

Uzyskane wyniki wskazują, że z uwagi na swoje unikalne właściwości elektronowe (jak wysoka ruchliwość nośników ładunku i szeroki zakres pasma energetycznego) $PtSe_2$ ma potencjał do wytwarzania nowoczesnych urządzeń pracujących w wysokich częstotliwościach oraz przy niskim zużyciu energii. W kontekście rozwoju fotoniki, $PtSe_2$ wykazuje obiecujące właściwości szczególnie w zakresie fotodetekcji promieniowania ze spektrum podczer-

wieni dla 1ML. Pomimo wyzwań związanych z kontrolą procesu wytwarzania, struktury oparte na $PtSe_2$ mogą stanowić konkurencyjne rozwiązanie w zastosowaniach nowoczesnej elektroniki, w tym w produkcji fotodetektorów czy czujników pola magnetycznego. Proponowane modyfikacje procesów osadzania warstw, jak i wprowadzenie nowych materiałów kontaktowych, stanowią istotny krok w rozwoju technologii opartych na materiałach 2D, zapewniając solidną podstawę do ich szerokiego zastosowania w przyszłych urządzeniach elektronowych.

Rozdział 8

Osiągnięcia naukowe

8.1 Wykształcenie

Magister inżynier

08.2019

Politechnika Poznańska

Poznań, Polska

Wydział Fizyki Technicznej

Temat pracy: *“Badanie możliwości pułapkowania mikrocząstek oraz warunków ich obserwacji optycznej w pułapce liniowej o zaburzonej symetrii środkowej z zachowaniem symetrii liniowej”*

Inżynier

02.2018

Politechnika Poznańska

Poznań, Polska

Wydział Fizyki Technicznej

Temat pracy: *“Prototyp regulowanej mechanicznie płytki spiralnej do wytwarzania wirów optycznych do potencjalnych zastosowań w manipulowaniu cząstkami naładowanymi uwięzionymi w pułapce Paula”*

8.2 Staże naukowe

1. 4-miesięczny staż w Leibniz Institute for High Performance Microelectronics, Frankfurt nad Odrą, Niemcy

04 - 08.2023

8.3 Publikacje

1. K.Kwiecień, **J.Raczyński**, A.Puchalska, E.Nowak, E.Chłopocka, D.Kot, M.Szybowicz, L.Jurczyszyn, W.Koczorowski, *The effects of short-term air exposure of the monocrystal HfSe₂ surface*, Applied Surface Science, 690, 162546-1, 2025, IF: 6,3

2. J.Raczyński, E.Nowak, M.Nowicki, S.El-Ahmar, M.Szybowski, W.Koczorowski, *Studies of temperature-dependent Raman spectra of thin PtSe₂ layers on Al₂O₃ substrate*, Materials Science & Engineering B, 297, 116728, 2023, IF: 3,9

3. W.Koczorowski, **J.Raczyński**, S.El-Ahmar, M. Nowicki, M. Szybowski, R.Czajka, *Processing of PtSe₂ ultra-thin layers using Ar plasma*, Materials Science in Semiconductor Processing, 167, 107814, 2023, IF: 4,2

4. S.El-Ahmar, J.Jankowski, P.Czaja, W.Reddig, M.Przychodnia, **J.Raczyński**, W.Koczorowski, *Magnetic Field Sensor Operating From Cryogenics to Elevated Temperatures*, IEEE Sensors Letters, 7, 8, 2501904, 2023, IF: 2,2

Sumaryczny IF: 16,6

8.4 Wystąpienia konferencyjne

Autorstwo wystąpień, prezentacja osobista (6 pozycji)

1. J.Raczyński, W.Koczorowski,
Comparison of different metal/PtSe₂ systems (wystąpienie ustne)

European Conference on Surface Science (IWSP 2024), 23-26 Września 2024, Niemcza, Polska

2. J.Raczyński, J.Nowaczyk, W.Koczorowski,
Thermal evolution of the metal/PtSe₂ systems studied by Raman Spectroscopy (wystąpienie ustne)

10th International Workshop on Surface Physics (ECOSS 37), 17-22 Czerwca 2024, Harrogate, Wielka Brytania

3. J.Raczyński, I.Costina, D.Spirito, W.Koczorowski,
Properties of the metal/PtSe₂ thin layer interfaces (wystąpienie ustne)

European Conference on Surface Science (ECOSS 36), 28 Sierpnia - 1 Września 2023, Łódź, Polska

4. W.Koczorowski, **J.Raczyński**, S.El-Ahmar, E.Nowak, M.Nowicki, M.Szybowski, R.Czajka,
Właściwości układów warstwowych zawierających PtSe₂ (wystąpienie ustne)

XII Konferencja Techniki Próżni, 19-21 Kwietnia 2023, Ryn, Polska

5. J.Raczyński, E.Nowak, M.Szybowski, W.Koczorowski,
Investigation of Temperature-Dependent Raman Spectroscopy on

Thin PtSe₂ Layers on Al₂O₃ Substrate (wystąpienie ustne)
European Conference on Surface Science (ECOSS 35), 29 Sierpnia - 2 Września 2022, Luxemburg, Luxemburg

6. J.Raczyński, S.El-Ahmar, P.Kałuźiak, J.Dembowskiak, R.Czajka, W.Koczorowski,
Charakterystyka elektryczna mechanicznie exfoliowanych płatków Bi₂Se₃ (wystąpienie ustne)
VIII Kongres Polskiego Towarzystwa Próżniowego, 6-7 Lipca 2022, Kraków, Polska

Współautorstwo wystąpień, bez udziału osobistego (10 pozycji)

7. P.Kałuźiak, **J.Raczyński**, S.El-Ahmar, W.Koczorowski
Study of fabrication of InSb thin films on GaAs substrate in potential application for IoT (wystąpienie posterowe)
1st Scientific Conference PUT STEM Day 2025, 10 Stycznia 2025, Poznań, Polska

8. S.El-Ahmar, J.Jankowski, P.Czaja, W.Reddig, M.Przychodnia, **J.Raczyński**, W.Koczorowski
Magnetic diagnostics in extreme temperature conditions (wystąpienie ustne)
The XIV European Magnetic Sensors and Actuators Conference, 24-27 Czerwca 2024, Košice, Slovakia

9. W.Koczorowski, **J.Raczyński**,
Comparative investigation of PtSe₂-based system from 1ML to bulk (wystąpienie ustne)
European Conference on Surface Science (IWSP 2024), 23-26 Września 2024, Niemcza, Polska

10. K.Kwiecień, **J.Raczyński**, A.Puchalska, E.Nowak, E.Chłopocka, D.Kot, M.Szybowicz, L.Jurczyszyn W.Koczorowski,
The effects of short-term air exposure of monocrystal HfSe₂ surface (wystąpienie ustne)
European Conference on Surface Science (IWSP 2024), 23-26 Września 2024, Niemcza, Polska

11. P.Kałuźiak, **J.Raczyński**, S.El-Ahmar, W.Koczorowski,
Fabrication of Thin-layer InSb-based Planar Devices (wystąpienie ustne)

European Conference on Surface Science (ECOSS 37), 17-22 Czerwca, Harrogate, Wielka Brytania

12.J.Raczyński, S.El-Ahmar, E.Nowak, M.Nowicki, R.Czajka, M.Szybowicz, W.Koczorowski,
Processing of PtSe₂ ultra-thin layers using Ar plasma for applications in planar devices

XII Workshop on Applications of Scanning Probe Microscopy – STM/AFM 2023, 29 Listopada - 3 Grudnia 2023, Zakopane, Polska

13. S.El-Ahmar, J.Jankowski, P.Czaja, W.Reddig, M.Przychodnia, **J.Raczyński**, W.Koczorowski,
Magnetic Field Sensor Operating From Cryogenics to Elevated Temperatures

IEEE SENSORS 2023, 29 Października - 2 Listopada 2023, Vienna, Austria

14. S.El-Ahmar, P.Czaja, W.Reddig, M.Przychodnia, **J.Raczyński**, W.Koczorowski,
Two-dimensional and thin-film active layers for magnetic field detection in extreme temperature range (wystąpienie ustne)

European Conference on Surface Science (ECOSS 36), 28 Sierpnia - 1 Września 2023, Łódź, Polska

15. K.Kwiecień, **J.Raczyński**, E.Nowak, M.Weiss, M.Szybowicz, W.Koczorowski,
Charakteryzacja wpływu metod oczyszczania na morfologię powierzchni PtSe₂ (wystąpienie ustne)

XI Workshop on Applications of Scanning Probe Microscopy - STM/AFM, 30 Listopada - 4 Grudnia 2022, Zakopane, Polska

16. K.Kwiecień, T.Grzela, **J.Raczyński**, E.Nowak, M.Szybowicz, W.Koczorowski, M.Bazarnik,
Morphology and electric properties of oxidized HfSe₂ surface (wystąpienie posterowe)

European Conference on Surface Science (ECOSS 36), 28 Sierpnia - 1 Września 2023, Łódź, Polska

8.5 Patenty naukowe

1. Zgłoszenie patentowe: P.450839, 24.12.2024, Polska, tytuł patentu: *Czujnik pola magnetycznego do pracy w zakresie temperatur od -196°C do 350°C*, autorzy: S.El-Ahmar, J.Jankowski,

M.Przychodnia, P.Czaja, W.Reddig, P.Kałuźiak, **J.Raczyński**

8.6 Granty naukowe

1. „ZAGRANICZNE STAŻE DOKTORSKIE NAWA BIS 1, POLISH NATIONAL AGENCY FOR ACADEMIC EXCHANGE”
2023

Projekt nr **PPN/STA/2021/1/00043**

Narodowa Agencja Wymiany Akademickiej

Kierownik projektu

2. „Określenie funkcjonalności przestrzennych struktur magnetorezystancyjnych wykorzystujących warstwę InSb ”
2024-2025

Projekt **0512/SBAD/6217**

Grant wewnętrzny SBAD Młoda Kadra

Kierownik projektu

3. „Badanie dynamiki utleniania HfSe_2 oraz jej wpływu na właściwości elektronowe interfejsów metal/ HfSe_2 ”
2023-2024

Projekt **0512/SBAD/6215**

Grant wewnętrzny SBAD Młoda Kadra

Wykonawca

4. „Studies on the physical properties of the thin-film metal/ PtSe_2 interfaces”
2020-2025

Projekt nr **2019/35/O/ST5/01940**

Narodowe Centrum Nauki

Wykonawca

Podziękowania

*"Żyjemy na spokojnej wyspie ignorancji pośród czarnych mórz
nieświadomości i wcale nie jest powiedziane, że w swej podróży
zawędrujemy daleko."*

– Zew Cthulhu, H.P. Lovecraft

Cieężko jest podsumować pięć lat swojego życia naukowego w jednej książce, nawet tak obszernej. Mimo szczerych chęci, by uczynić ją jak najbardziej zwięzłą, sam mam świadomość, że moje wrodzone wodolejstwo i gadulstwo wygrały. Tak więc, jeśli dotarłeś tu po przeczytaniu całości, mogę jedynie przeprosić; jeśli nie, wróć tutaj, gdy skończysz czytać.

Przez te kilka lat zebrało się sporo osób, którym chciałbym w tym miejscu serdecznie podziękować, zarówno za wsparcie merytoryczne, pomiarowe, jak i co najważniejsze – emocjonalne.

Na pierwszym miejscu chciałbym podziękować mojemu wspaniąlemu promotorowi, Wojtkowi Koczorowskiemu. Przez te pięć lat, które minęły od początku mojej drogi, byłeś dla mnie nieocenionym wsparciem. Niezależnie od tego, czy przychodziłem z problemem naukowym, czy osobistym, zawsze dawałeś mi wsparcie, pomoc i zrozumienie, na które często, w swojej ocenie, nie zasługiwałem. Okazywałeś przy tym niebywałą cierpliwość. Motywowałeś mnie do ciągłego rozwoju, nie tylko przez rzucanie wyzwań, ale także przez wspieranie mnie w ich pokonywaniu i zachęcanie do samodzielnego szukania rozwiązań. Dziękuję Ci za to. Mimo że brzmi to pusto, myślę, że nic, co mogę napisać, nie odda mojej wdzięczności.

Kolejne podziękowania kieruję do mojego najlepszego promotora pomocniczego, Semira El-Ahmara. Dziękuję Ci za bycie wsparciem, cierpliwą pomoc w wielu aspektach pracy, zarówno

laboratoryjnej, jak i organizacyjnej. Dziękuję, że zawsze mogłem na Ciebie liczyć. I jak Cię znam, pewnie masz kilka historii w zanadrzu o tym, jak miałeś ze mną ciężko i źle, więc tym bardziej dziękuję za wszystko. Gdyby nie Ty, te pięć lat byłyby nie tylko trudniejsze, ale co gorsza – o wiele bardziej nudne.

Dziękuję Adriannie Nawrot, za wsparcie, wyrozumiałość i cierpliwość w tym jakże długim procesie. Wiem, że bez Twojego wsparcia byłoby mi niezwykle ciężko dokończyć tę drogę. Dziękuję za te wszystkie rzeczy małe i duże, za ciepłe słowa i za te mniej ciepłe, motywujące i zachęcające do cięższej pracy, kiedy miałem już dość i kiedy nie potrafiłem samemu się zmotywować.

Dziękuję również wszystkim osobom, które w mniejszy lub większy sposób przyczyniły się do powstania tej pracy. Dziękuję Markowi Nowickiemu, Markowi Weissowi, Ewelinie Nowickiej, Ariadnie Nowickiej, Ani Piechowiak, Dawidowi Kotowi, prof. Czajce, prof. Szybowiczowi, prof. Dudkowiak, Marcie Przychodniej i Edycie Chłopockiej. Jeśli kogoś pominąłem, nie było to intencjonalnie. A wam wszystkim raz jeszcze dziękuję za każdy aspekt wsparcia, jaki od Was otrzymałem.

I na samym końcu dziękuję przyjaciom i rodzinie. Dziękuję po prostu za to, że jesteście.

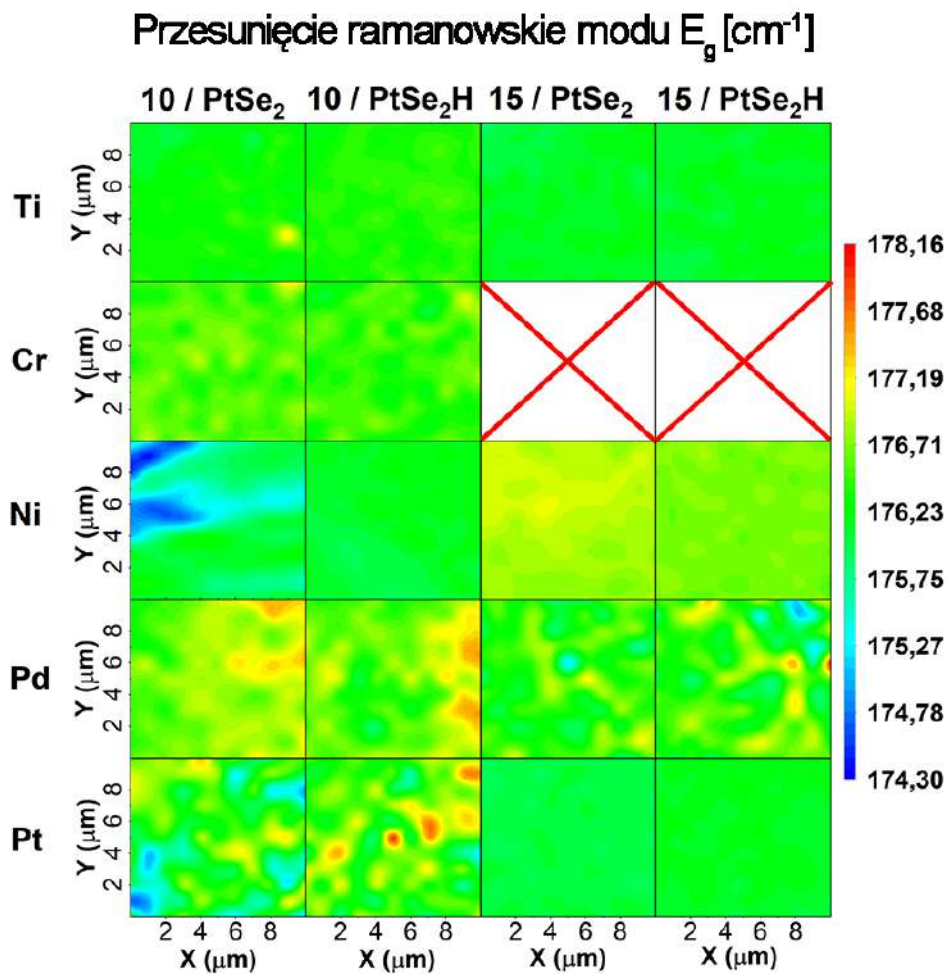
Rozdział 9

Rozdział uzupełniający I - Mapy RS układów metal / $PtSe_2$

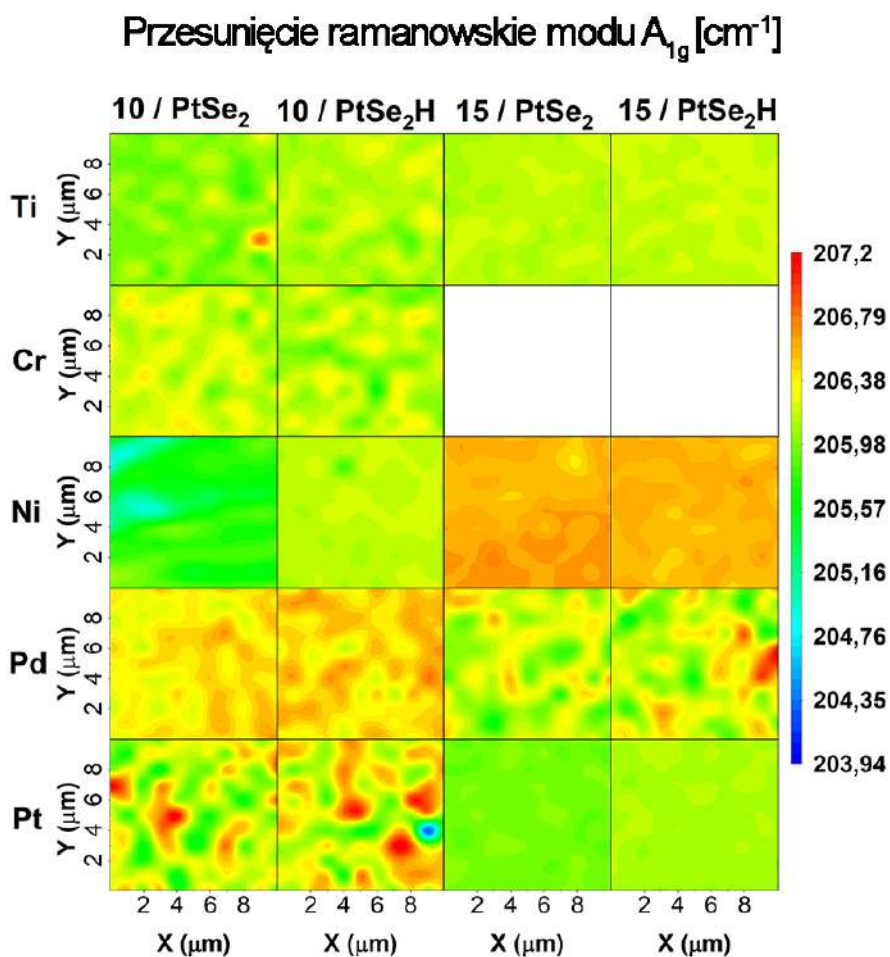
W niniejszym rozdziale uzupełniającym przedstawiono mapy ramanowskie układów metal / $PtSe_2$ o obszarze 10×10 [μm], omawiane w Rozdz. 5.1. Wyznaczone rozkłady przestrzenne parametrów spektralnych podzielono na trzy osobne rysunki, co umożliwia łatwiejszą analizę zmian w zależności od:

- rodzaju osadzonego metalu,
- jego grubości,
- wpływu wygrzewania na rejestrowane parametry.

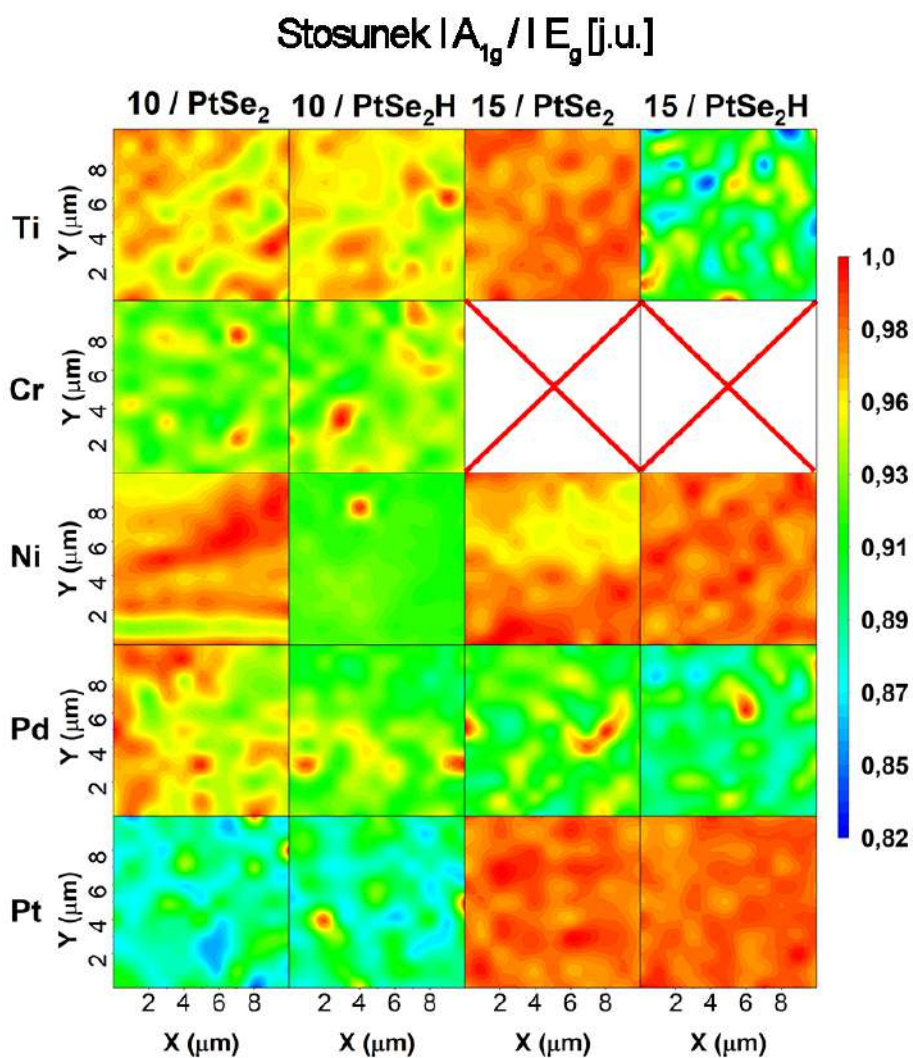
Na Rys. 9.1 przedstawiono rozkład przestrzenny modu E_g , natomiast na Rys. 9.2 zaprezentowano zmiany położenia modu A_{1g} . Ostatni z prezentowanych rysunków ilustruje rozkład przestrzenny zmian stosunku intensywności modów, wyrażanego jako $I_{A_{1g}}/I_{E_g}$ (Rys. 9.3).



Rysunek 9.1: Mapy RS przesunięcia ramanowskiego modu E_g układów metal / $PtSe_2$ w RT oraz po wygrzewaniu



Rysunek 9.2: Mapy RS przesunięcia ramanowskiego modu A_{1g} układów metal / PtSe_2 w RT oraz po wygrzewaniu



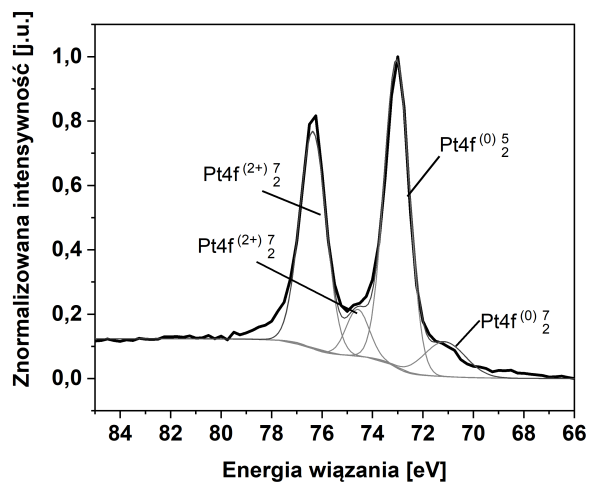
Rysunek 9.3: Mapy RS stosunku intensywności integralnej modów A_{1g} / E_g układów metal / $PtSe_2$ w RT oraz po wygrzewaniu

Rozdział 10

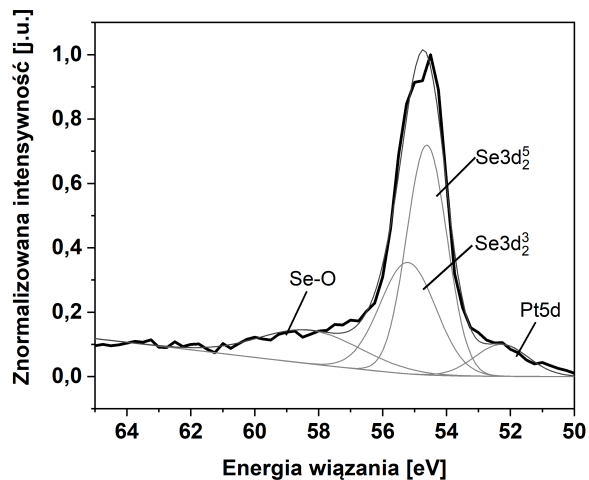
Rozdział uzupełniający II - Tabele parametrów spektralnych widm XPS dla układów metal / $PtSe_2$

W niniejszym rozdziale uzupełniającym przedstawiono tabele parametrów spektralnych dopasowanych do stanów atomowych badanych pierwiastków (Ti2p, Cr2p, Ni2p, Pd3d, Pt4f, Se3d). Każda tabela zawiera kompletną analizę spektralną w funkcji czasu (t_s) dla wybranego układu metal / $PtSe_2$ uwzględniając wartości energii wiązania (E_w), intensywności znormalizowanej (I.z.) oraz szerokości połówkowej (FWHM) obserwowanych modów.

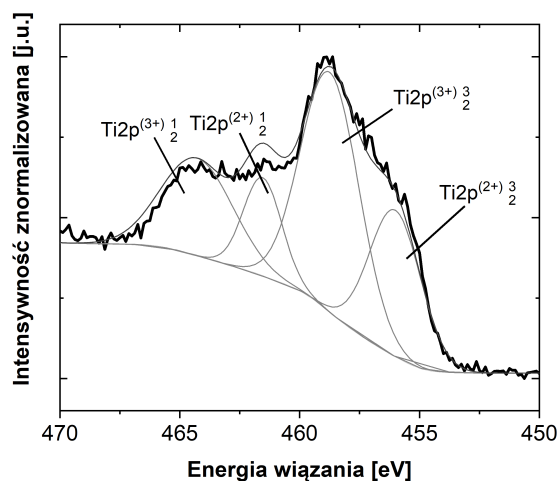
Dodatkowo dla każdego analizowanego stanu przedstawiono przykładowe widmo z oznaczeniem poszczególnych modów. Widma dla stanów Pt4f oraz Se3d zamieszczono na początku rozdziału, natomiast widma odpowiadające stanom pochodzącym z warstwy metalicznej znajdują się odpowiednio przed pierwszą tabelą zawierającą dany stan.



Rysunek 10.1: Przykładowe widmo HR XPS stanu Pt4f z oznaczeniem dopasowanych modów



Rysunek 10.2: Przykładowe widmo HR XPS stanu Se3d z oznaczeniem dopasowanych modów



Rysunek 10.3: Przykładowe widmo HR XPS stanu Ti2p z oznaczeniem dopasowanych modów

Tabela 10.1: Dekonwolucja modów pochodzących od układu Ti10 / $PtSe_2(H)$.
Ti10 / $PtSe_2$ / **Ti10** / **$PtSe_2H$**

a) Ti2p (Rys.5.5a,b)[154, 155]

CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	$Ti2p_{\frac{3}{2}}^{3+}$	457,46/ 457,61	0,47/ 0,32	3,00/ 3,99
	$Ti2p_{\frac{3}{2}}^{4+}$	459,37/ 459,30	0,72/ 0,70	2,85/ 2,24
	$Ti2p_{\frac{1}{2}}^{3+}$	462,91/ 462,79	0,28/ 0,25	2,50/ 2,56
	$Ti2p_{\frac{1}{2}}^{4+}$	465,07/ 465,06	0,33/ 0,31	3,16/ 2,51
56	$Ti2p_{\frac{3}{2}}^{2+}$	455,77/ 455,49	0,78/ 0,43	2,52/ 1,57
	$Ti2p_{\frac{3}{2}}^{3+}$	458,16/ 458,39	0,51/ 0,80	2,23/ 4,16
	$Ti2p_{\frac{1}{2}}^{2+}$	460,44/ 461,96	0,31/ 0,17	3,13/ 2,01
	$Ti2p_{\frac{1}{2}}^{3+}$	463,17/ 464,31	0,17/ 0,37	3,44/ 4,52
106	-	-/-	-/-	-/-
156	-	-/-	-/-	-/-

b)Pt4f (Rys.5.6a,b)				
CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	Pt $4f_{7/2}^0$	-/ 71,61	-/ 0,76	-/ 1,48
	Pt $4f_{7/2}^{2+}$	-/ 72,91	-/ 0,66	-/ 1,21
	Pt $4f_{5/2}^0$	-/ 74,81	-/ 0,57	-/ 1,48
	Pt $4f_{5/2}^{2+}$	-/ 76,17	-/ 0,47	-/ 1,28
56	Pt $4f_{7/2}^0$	71,62/ 71,24	0,92/ 0,59	1,57/ 1,15
	Pt $4f_{7/2}^{2+}$	72,92/ 72,07	0,59/ 0,46	1,08/ 2,71
	Pt $4f_{5/2}^0$	74,84/ 74,59	0,69/ 0,47	1,56/ 1,10
	Pt $4f_{5/2}^{2+}$	76,22/ 75,45	0,34/ 0,37	1,42/ 2,53
106	Pt $4f_{7/2}^0$	71,18/ 71,14	0,65/ 0,70	1,17/ 1,15
	Pt $4f_{7/2}^{2+}$	72,11/ 72,15	0,44/ 0,44	2,77/ 2,49
	Pt $4f_{5/2}^0$	74,54/ 74,51	0,51/ 0,51	1,12/ 1,17
	Pt $4f_{5/2}^{2+}$	75,51/ 75,48	0,35/ 0,31	2,62/ 2,66
156	Pt $4f_{7/2}^0$	71,19/ 71,13	0,68/ 0,68	1,19/ 1,15
	Pt $4f_{7/2}^{2+}$	72,15/ 72,01	0,39/ 0,41	2,94/ 2,60
	Pt $4f_{5/2}^0$	74,54/ 74,42	0,53/ 0,53	1,14/ 1,11
	Pt $4f_{5/2}^{2+}$	75,58/ 75,38	0,31/ 0,34	2,73/ 2,37

c)Se3d (Rys.5.7a,b)[161]				
CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	Pt $5p_{5/2}$	-/ 51,94	-/ 0,08	-/ 2,13
	Se $3d_{5/2}$	-/ 54,34	-/ 0,64	-/ 1,14
	Se $3d_{3/2}$	-/ 55,29	-/ 0,43	-/ 1,15
		-/ 60,55	-/ 0,11	-/ 0,32
	Pt $5p_{5/2}$	-/ 52,27	-/ 0,24	-/ 2,39

	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,05/ 54,38	0,53/ 0,72	2,17/ 1,52
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	54,78/ 55,22	0,43/ 0,39	1,82/ 1,88
		59,95/-	0,07/-	2,29/-
106	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	51,99/ 51,94	0,21/ 0,10	1,94/ 0,90
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,33/ 54,37	0,68/ 0,64	1,57/ 1,28
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,30/ 55,26	0,46/ 0,43	1,54/ 1,27
	SeO ₂	58,01/ 55,11	0,06/-	4,41/-
156	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,05/ 52,12	0,26/ 0,14	2,18/ 1,61
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,42/ 54,39	0,73/ 0,59	1,57/ 1,47
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,41/ 55,29	0,41/ 0,41	1,89/ 1,43

Tabela 10.2: Dekonwolucja modów pochodzących od układu Ti15 / PtSe₂(H).
Ti15 / PtSe₂ / **Ti15** / **PtSe₂H**

a)Ti2p (Rys.5.5c,d)[154, 155]

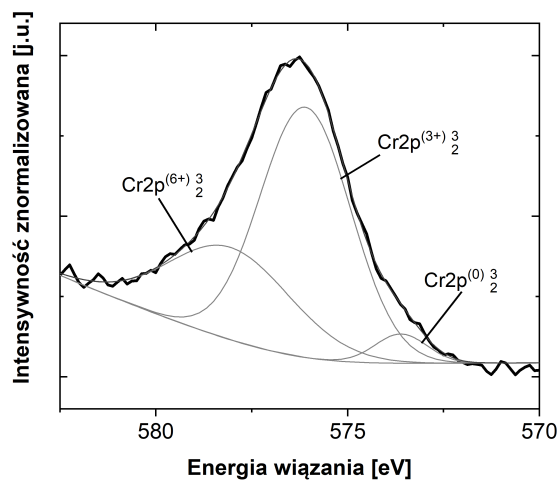
CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	Ti2p $_{\frac{3}{2}}^0$	-/ 454,63	-/ 0,24	-/ 1,84
	Ti2p $_{\frac{3}{2}}^{3+}$	457,04/ 457,11	0,19/ 0,92	2,76/ 2,44
	Ti2p $_{\frac{3}{2}}^{4+}$	459,21/ 457,11	0,88/-	2,51/-
	Ti2p $_{\frac{1}{2}}^0$	-/ 460,05	-/ 0,14	-/ 1,65
	Ti2p $_{\frac{1}{2}}^{3+}$	462,55/ 462,61	0,14/ 0,35	1,88/ 3,23
	Ti2p $_{\frac{1}{2}}^{4+}$	464,84/-	0,36/-	3,09/-
56	Ti2p $_{\frac{3}{2}}^{2+}$	456,01/ 455,80	0,45/ 0,43	2,53/ 2,51
	Ti2p $_{\frac{3}{2}}^{3+}$	458,73/ 458,97	0,75/ 0,89	2,86/ 3,40
	Ti2p $_{\frac{1}{2}}^{2+}$	461,55/ 461,89	0,30/ 0,24	1,88/ 2,29
	Ti2p $_{\frac{1}{2}}^{3+}$	464,28/ 464,55	0,30/ 0,35	3,51/ 4,32
	Ti2p $_{\frac{3}{2}}^{2+}$	456,12/ 455,46	0,61/ 0,32	2,68/ 1,91

	$Ti2p_{\frac{3}{2}}^{3+}$	458,70/ 458,56	0,66/ 0,81	2,50/ 4,79
	$Ti2p_{\frac{1}{2}}^{2+}$	461,55/ 462,55	0,34/ 0,11	2,42/ 2,68
	$Ti2p_{\frac{1}{2}}^{3+}$	464,24/ 464,53	0,29/ 0,37	2,86/ 5,25
156	$Ti2p_{\frac{3}{2}}^{2+}$	455,71/ 456,26	0,33/ 0,31	2,69/ 3,37
	$Ti2p_{\frac{3}{2}}^{3+}$	458,79/ 459,04	0,73/ 0,57	2,40/ 1,65
	$Ti2p_{\frac{1}{2}}^{2+}$	461,66/ 461,47	0,25/ 0,23	1,78/ 2,27
	$Ti2p_{\frac{1}{2}}^{3+}$	464,53/ 464,27	0,26/ 0,25	3,40/ 1,86

b)Pt4f (Rys.5.6c,d)

CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	-/ 69,36	-/ 0,70	-/ 1,30
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	-/ 70,65	-/ 0,67	-/ 2,23
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	-/ 72,72	-/ 0,60	-/ 1,13
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	-/ 73,92	-/ 0,57	-/ 1,97
56	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	-/ 71,31	-/ 0,60	-/ 1,27
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	-/ 72,31	-/ 0,52	-/ 2,76
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	-/ 74,69	-/ 0,49	-/ 1,18
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	-/ 75,69	-/ 0,42	-/ 2,57
106	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	71,64 / 71,35	0,62/ 0,57	1,55/ 1,17
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	73,00/ 72,12	0,77/ 0,48	1,36/ 2,62
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,94/ 74,64	0,53/ 0,46	1,38/ 1,08
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	76,28/ 75,46	0,58/ 0,40	1,37/ 2,38
156	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	71,30 / 71,25	0,56/ 0,68	1,05/ 1,24
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	72,15/ 72,21	0,53/ 0,40	2,74/ 2,69
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,63/ 74,58	0,43/ 0,53	1,02/ 1,19
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,54/ 75,55	0,43/ 0,33	2,54/ 2,48

c)Se3d (Rys.5.7c,d)[161]				
CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	-/ 52,33	-/ 0,61	-/ 1,79
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	-/ 53,14	-/ 0,44	-/ 1,66
		-/ 60,80	-/ 0,41	-/ 4,68
56	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	-/ 52,57	-/ 0,13	-/ 3,31
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	-/ 54,38	-/ 0,69	-/ 1,27
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	-/ 55,34	-/ 0,50	-/ 1,17
106	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,77/ 52,24	0,07/ 0,06	2,21/ 0,93
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,39/ 54,39	0,66/ 0,63	1,40/ 1,66
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,28/ 55,12	0,39/ 0,41	1,60/ 1,70
156	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,01/ 52,12	0,17/ 0,10	2,09/ 1,39
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,45/ 54,38	0,73/ 0,65	1,55/ 1,64
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,36/ 55,28	0,42/ 0,42	1,81/ 1,69



Rysunek 10.4: Przykładowe widmo HR XPS stanu Cr2p z oznaczeniem dopasowanych modów

Tabela 10.3: Dekonwolucja modów pochodzących od układu Cr10 / $PtSe_2$ (H).
Cr10 / $PtSe_2$ / Cr10 / $PtSe_2$ H

a)Cr2p (Rys.5.10a,b)[167]				
CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	Cr2p $_{\frac{3}{2}}$	573,53/ 573,48	0,05/ 0,03	1,95/ 1,12
	Cr2p $_{\frac{3}{2}}^{3+}$	576,21/ 576,64	0,76/ 0,81	2,65/ 2,61
	Cr2p $_{\frac{3}{2}}^{6+}$	578,08/ 578,48	0,30/ 0,29	3,36/ 3,69
56	Cr2p $_{\frac{3}{2}}$	573,61/ 573,57	0,05/ 0,04	1,60/ 1,68
	Cr2p $_{\frac{3}{2}}^{3+}$	576,10/ 576,67	0,60/ 0,77	2,80/ 2,74
	Cr2p $_{\frac{3}{2}}^{6+}$	578,06/ 578,44	0,29/ 0,28	3,79/ 3,73
106	Cr2p $_{\frac{3}{2}}$	573,34/ 573,64	0,10/ 0,04	0,93/ 1,84
	Cr2p $_{\frac{3}{2}}^{3+}$	576,63/ 576,68	0,74/ 0,77	2,63/ 2,77
	Cr2p $_{\frac{3}{2}}^{6+}$	578,47/ 578,52	0,29/ 0,28	3,31/ 3,82
156	Cr2p $_{\frac{3}{2}}$	573,64/ 573,81	0,09/ 0,06	1,05/ 1,65
	Cr2p $_{\frac{3}{2}}^{3+}$	576,58/ 576,61	0,65/ 0,78	3,00/ 2,68
	Cr2p $_{\frac{3}{2}}^{6+}$	577,80/ 578,59	0,25/ 0,30	3,89/ 3,49
b)Pt4f (Rys.5.11a,b)				
CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	Pt 4f $_{\frac{7}{2}}^0$	71,55/ 71,27	0,74/ 0,55	1,58/ 1,58
	Pt 4f $_{\frac{7}{2}}^{2+}$	73,09/ 73,12	0,76/ 0,85	1,63/ 1,74
	Pt 4f $_{\frac{5}{2}}^0$	74,80/ 74,76	0,67/ 0,58	1,31/ 1,11
	Pt 4f $_{\frac{5}{2}}^{2+}$	76,13/ 75,16	0,62/ 0,72	1,50/ 1,53
56	Pt 4f $_{\frac{7}{2}}^0$	71,31/ 71,27	0,82/ 0,70	1,48/ 1,47
	Pt 4f $_{\frac{7}{2}}^{2+}$	72,89/ 72,98	0,61/ 0,66	1,82/ 2,04
	Pt 4f $_{\frac{5}{2}}^0$	74,64/ 74,70	0,70/ 0,64	1,30/ 1,22

	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,94/ 76,02	0,47/ 0,57	1,79/ 1,77
106	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	71,17/ 71,18	0,67/ 0,68	1,11/ 1,22
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	72,13/ 72,43	0,45/ 0,52	2,79/ 2,70
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,48/ 74,50	0,51/ 0,54	1,10/ 1,16
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,36/ 75,58	0,39/ 0,50	2,41/ 2,09
156	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	71,09/ 71,18	0,73/ 0,66	1,13/ 1,22
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	72,04/ 72,25	0,37/ 0,50	2,72/ 2,72
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,40/ 74,47	0,55/ 0,53	1,12/ 1,14
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,29/ 75,48	0,31/ 0,46	2,38/ 2,22

c)Se3d (Rys.5.12a,b)[164]

CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	53,18/ 52,73	0,18/ 11	2,21/ 1,58
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,49/ 54,51	0,67/ 0,69	1,16/ 1,55
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,47/ 55,55	0,47/ 0,39	1,11/ 1,79
		57,12/ 57,80	0,14/ 0,19	2,24/ 2,51
	SeO_2	59,23/ 59,52	0,11/ 0,38	0,85/ 1,65
56	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,72/ 52,77	0,09/ 0,04	1,20/ 0,54
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,58/ 54,51	0,60/ 0,59	1,43/ 1,84
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,39/ 55,43	0,30/ 0,41	1,88/ 1,75
		-/ 57,48	-/ 0,12	-/ 1,12
	SeO_2	-/ 59,27	-/ 0,23	-/ 1,63
106	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,44/ 52,12	0,19/ 0,12	2,04/ 0,74
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,50/ 54,62	0,59/ 0,61	1,37/ 1,76
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,40/ 55,35	0,37/ 0,30	1,47/ 2,36
	SeO_2	-/ 59,18	-/ 0,16	-/ 1,82
156	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,06/ 52,80	0,18/ 0,11	1,50/ 0,72

	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,50/ 54,50	0,45/ 0,61	1,49/ 1,53
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,54/ 55,58	0,27/ 0,34	1,70/ 1,87
	SeO_2	-/ 59,50	-/ 0,11	-/ 1,37

Tabela 10.4: Dekonwolucja modów pochodzących od układu Cr15 / $PtSe_2$ (H).
Cr15 / $PtSe_2$ / **Cr15** / $PtSe_2$ H

a)Cr2p (Rys.5.10c,d)[167]

CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	Cr2p $_{\frac{3}{2}}$	573,58/ 573,55	0,04/ 0,04	1,65/ 1,80
	Cr2p $_{\frac{3}{2}}^{3+}$	576,72/ 576,69	0,83/ 0,81	2,60/ 2,72
	Cr2p $_{\frac{3}{2}}^{6+}$	578,63/ 578,51	0,32/ 0,30	3,45/ 3,59
56	Cr2p $_{\frac{3}{2}}$	573,32/ 574,12	0,07/ 0,06	1,17/ 0,86
	Cr2p $_{\frac{3}{2}}^{3+}$	575,91/ 576,62	0,78/ 0,76	2,90/ 2,95
	Cr2p $_{\frac{3}{2}}^{6+}$	577,79/ 578,44	0,29/ 0,28	3,98/ 3,98
106	Cr2p $_{\frac{3}{2}}$	573,19/ 574,20	0,07/ 0,10	1,75/ 2,35
	Cr2p $_{\frac{3}{2}}^{3+}$	575,90/ 576,58	0,77/ 0,79	2,97/ 2,84
	Cr2p $_{\frac{3}{2}}^{6+}$	577,67/ 578,52	0,28/ 0,31	4,08/ 3,61
156	Cr2p $_{\frac{3}{2}}$	573,78/ 574,03	0,14/ 0,10	2,07/ 1,28
	Cr2p $_{\frac{3}{2}}^{3+}$	575,99/ 576,61	0,77/ 0,73	2,78/ 3,11
	Cr2p $_{\frac{3}{2}}^{6+}$	578,00/ 578,12	0,33/ 0,26	3,26/ 4,29

b)Pt4f (Rys.5.11c,d)

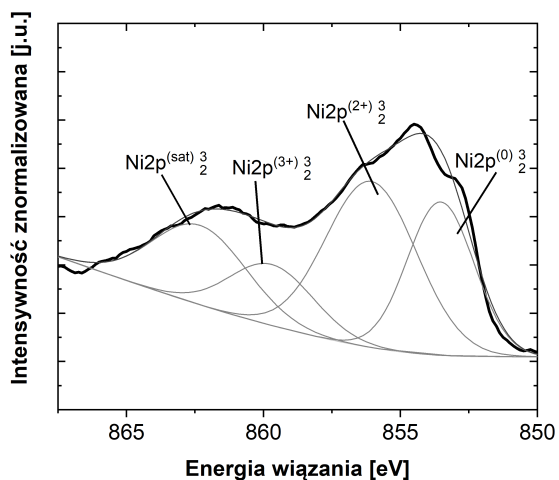
CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6		-/ 69,29	-/ 0,06	-/ 1,50
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	71,38/ 71,48	0,11/ 0,21	1,03/ 1,51
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	73,82/ 72,90	0,30/ 0,66	4,57/ 2,89
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,61/ 74,79	0,08/ 0,27	1,13/ 0,86

	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,58/ 76,20	0,51/ 0,74	1,98/ 1,92
56	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	70,78/ 71,48	0,20/ 0,52	1,38/ 1,29
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	72,50/ 72,40	0,31/ 0,55	4,62/ 2,81
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	73,93/ 74,74	0,13/ 0,43	1,58/ 1,16
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	74,96/ 75,61	0,51/ 0,54	2,09/ 2,13
106	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	70,74/ 71,35	0,41/ 0,59	1,17/ 1,18
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	72,19/ 72,28	0,43/ 0,56	3,89/ 2,60
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,03/ 74,64	0,32/ 0,46	1,11/ 1,12
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,09/ 75,50	0,53/ 0,51	2,35/ 2,14
156	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	70,79/ 71,26	0,65/ 0,60	1,10/ 1,15
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	71,87/ 72,23	0,57/ 0,57	2,59/ 2,47
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,13/ 74,64	0,51/ 0,47	1,05/ 1,12
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,11/ 75,45	0,49/ 0,47	2,28/ 2,26

c)Se3d (Rys.5.12c,d)[164]

CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,19/ 53,20	0,14/ 0,07	0,57/ 2,43
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,15/ 54,45	0,40/ 0,60	1,92/ 1,52
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,13/ 55,40	0,47/ 0,44	1,10/ 1,40
		56,10/ 56,76	0,45/ 0,28	0,79/ 1,56
		57,03/-	0,31/-	1,16/-
		58,13/-	0,22/-	1,09/-
	SeO_2	59,03/ 59,03	0,32/ 0,33	1,65/ 1,84
56	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,32/ 52,82	0,08/ 0,11	0,72/ 1,52
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	53,69/ 54,44	0,56/ 0,73	1,33/ 1,51
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	54,92/ 55,38	0,47/ 0,47	1,06/ 1,57
		56,05/ 56,73	0,33/ 0,13	1,06/ 1,72

		57,28/-	0,29/-	0,80/-
		58,17/-	0,25/-	0,92/-
	SeO_2	59,48/ 58,51	0,15/ 0,12	1,24/ 2,09
106	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	51,52/-	0,09/-	0,59/-
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	53,76/ 54,51	0,58/ 0,66	2,21/ 1,37
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,12/ 55,42	0,46/ 0,44	1,87/ 1,38
		56,83/ 56,77	0,12/ 0,07	0,88/ 0,76
		57,40/-	0,12/-	0,62/-
	SeO_2	58,79/ 58,32	0,25/ 0,06	1,60/ 2,29
156	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	51,87/ 52,16	0,06/ 0,10	1,19/ 1,50
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	53,85/ 54,60	0,71/ 0,64	1,35/ 1,79
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	54,75/ 55,14	0,50/ 0,35	1,29/ 2,19
		56,19/ 57,89	0,06/ 0,04	0,92/ 2,99



Rysunek 10.5: Przykładowe widmo HR XPS stanu Ni2p z oznaczeniem dopasowanych modów

Tabela 10.5: Dekonwolucja modów pochodzących od układu Ni10 / $PtSe_2(H)$.
Ni10 / $PtSe_2$ / **Ni10** / **$PtSe_2H$**

a)Ni2p (Rys.5.15a,b)				[170–172]
CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^0$	854,72/ 854,48	0,74/ 0,78	2,91/ 2,91
	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{2+}$	857,24/ 857,02	0,55/ 0,60	4,04/ 3,54
	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{3+}$	861,14/ 860,82	0,38/ 0,37	2,88/ 3,04
	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{sat}$ PS	863,39/ 861,38	0,27/ 0,30	4,07/ 3,61
56	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^0$	854,33/ 853,53	0,67/ 0,64	3,04/ 2,88
	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{2+}$	856,85/ 856,06	0,60/ 0,69	4,08/ 3,92
	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{3+}$	860,88/ 859,70	0,34/ 0,25	2,99/ 3,61
	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{sat}$ PS	863,08/ 862,33	0,29/ 0,33	4,19/ 4,09
106	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^0$	853,60/ 853,35	0,49/ 0,82	2,58/ 3,19
	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{2+}$	856,02/ 856,15	0,62/ 0,44	4,32/ 2,77
	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{3+}$	860,32/ 859,04	0,19/ 0,36	3,35/ 3,66
	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{sat}$ PS	862,39/ 862,42	0,27/ 0,22	4,95/ 2,79
156	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^0$	853,76/ 853,23	0,61/ 0,54	3,14/ 2,85
	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{2+}$	856,39/ 856,10	0,50/ 0,35	3,42/ 2,27
	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{3+}$	860,30/ 859,02	0,36/ 0,16	2,65/ 4,84
	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{sat}$ PS	863,16/ 861,98	0,23/ 0,15	3,83/ 2,58
206	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^0$	853,67/-	0,58/-	3,55/-
	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{2+}$	856,33/-	0,41/-	3,18/-
	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{3+}$	859,19/-	0,27/-	3,76/-
	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{sat}$ PS	862,28/-	0,18/-	3,67/-
b)Pt4f (Rys.5.16a,b)[172]				

CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	-	-/-	-/-	-/-
56	Pt $4f_{7/2}^0$	71,34/ 71,18	0,74/ 0,83	1,10/ 1,17
	Pt $4f_{7/2}^{2+}$	72,60/ 72,38	0,50/ 0,31	1,73/ 2,20
	Pt $4f_{5/2}^0$	74,62/ 74,51	0,50/ 0,61	1,21/ 1,18
	Pt $4f_{5/2}^{2+}$	75,80/ 75,47	0,36/ 0,25	1,83/ 2,02
106	Pt $4f_{7/2}^0$	71,26/ 71,14	0,62/ 0,71	1,18/ 1,20
	Pt $4f_{7/2}^{2+}$	72,25/ 72,16	0,55/ 0,41	2,50/ 2,55
	Pt $4f_{5/2}^0$	74,57/ 74,46	0,49/ 0,54	1,11/ 1,19
	Pt $4f_{5/2}^{2+}$	75,47/ 75,35	0,46/ 0,34	2,26/ 2,35
156	Pt $4f_{7/2}^0$	71,24/ 71,14	0,73/ 0,70	1,27/ 1,21
	Pt $4f_{7/2}^{2+}$	72,39/ 72,06	0,46/ 0,40	2,39/ 2,69
	Pt $4f_{5/2}^0$	74,57/ 74,44	0,58/ 0,54	1,20/ 1,17
	Pt $4f_{5/2}^{2+}$	75,58/ 75,28	0,38/ 0,35	2,15/ 2,32
206	Pt $4f_{7/2}^0$	71,23/ 71,13	0,70/ 0,70	1,23/ 1,22
	Pt $4f_{7/2}^{2+}$	72,27/ 72,09	0,45/ 0,39	2,51/ 2,66
	Pt $4f_{5/2}^0$	74,55/ 74,45	0,54/ 0,55	1,18/ 1,18
	Pt $4f_{5/2}^{2+}$	75,61/ 75,32	0,39/ 0,33	2,19/ 2,35

c)Se3d (Rys.5.22a,b)[164]

CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	Pt $5p_{5/2}$	52,65/ 51,84	0,07/ 0,06	0,63/ 0,83
	Se $3d_{5/2}$	54,37/ 54,52	0,65/ 0,63	1,58/ 1,67
	Se $3d_{3/2}$	55,26/ 55,28	0,47/ 0,31	1,47/ 2,30
	SeO_2	58,35/ 58,73	0,15/ 0,24	3,76/ 1,22
	Pt $5p_{5/2}$	52,47/ 52,48	0,10/ 0,14	1,27/ 1,89

	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,36/ 54,35	0,69/ 0,68	1,43/ 1,10
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,24/ 55,35	0,46/ 0,50	1,44/ 1,00
	<i>Se – Se</i>	56,74/ 56,10	0,09/ 0,07	3,06/ 0,61
106	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,35/ 52,00	0,11/ 0,12	1,26/ 1,23
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,46/ 54,30	0,72/ 0,57	1,51/ 1,41
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,40/ 55,23	0,43/ 0,41	1,71/ 1,31
156	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,24/ 52,16	0,07/ 0,09	1,26/ 1,27
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,48/ 54,41	0,64/ 0,58	1,53/ 1,16
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,31/ 55,31	0,39/ 0,42	1,69/ 1,09
206	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,26/ 52,09	0,09/ 0,19	1,11/ 1,56
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,41/ 54,35	0,69/ 0,58	1,34/ 1,31
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,36/ 55,28	0,47/ 0,39	1,32/ 1,29

Tabela 10.6: Dekonwolucja modów pochodzących od układu Ni15 / *PtSe₂*(H).
Ni15 / *PtSe₂* / **Ni15** / ***PtSe₂*H**

a)Ni2p (Rys.5.15c,d)[170–172]

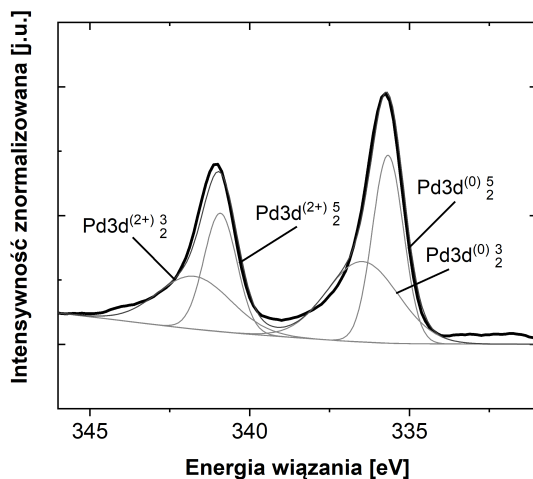
CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	Ni2p $_{\frac{3}{2}}^0$	854,61/ 854,48	0,71/ 0,73	2,60/ 2,61
	Ni2p $_{\frac{3}{2}}^{2+}$	857,03/ 856,85	0,59/ 0,51	4,66/ 3,13
	Ni2p $_{\frac{3}{2}}^{3+}$	861,08/ 860,98	0,36/ 0,28	2,55/ 3,39
	Ni2p $_{\frac{3}{2}}^{sat}$ PS	863,34/ 863,11	0,32/ 0,18	4,32/ 4,39
56	Ni2p $_{\frac{3}{2}}^0$	854,51/ 854,29	0,49/ 0,74	2,38/ 3,38
	Ni2p $_{\frac{3}{2}}^{2+}$	856,55/ 857,07	0,67/ 0,54	5,00/ 3,90
	Ni2p $_{\frac{3}{2}}^{3+}$	861,12/ 860,96	0,24/ 0,36	2,45/ 3,48
	Ni2p $_{\frac{3}{2}}^{sat}$ PS	862,87/ 863,51	0,36/ 0,25	4,70/ 4,16
	Ni2p $_{\frac{3}{2}}^0$	854,34/ 853,07	0,49/ 0,63	2,89/ 2,36

	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{2+}$	856,44/ 855,73	0,63/ 0,79	4,97/ 4,12
	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{3+}$	861,04/ 859,52	0,25/ 0,22	2,82/ 3,31
	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{sat}$ PS	862,89/ 862,32	0,32/ 0,34	4,95/ 4,78
156	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^0$	854,09/-	0,74/-	3,16/-
	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{2+}$	856,60/-	0,38/-	2,60/-
	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{3+}$	860,77/-	0,25/-	4,73/-
	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{sat}$ PS	862,76/-	0,08/-	5,83/-
206	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^0$	853,95/-	0,62/-	2,65/-
	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{2+}$	856,48/-	0,51/-	3,19/-
	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{3+}$	860,64/-	0,28/-	2,89/-
	$Ni2p_{\frac{3}{2}}^{sat}$ PS	863,05-	0,20/-	4,09/-

b)Pt4f (Rys.5.16c,d)

CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	-	-/-	-/-	-/-
56	-	-/-	-/-	-/-
106	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	71,42/ 71,26	0,84/ 0,84	1,16/ 1,21
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	72,76/ 72,64	0,63/ 0,56	1,59/ 1,71
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,79/ 74,58	0,61/ 0,67	1,20/ 1,14
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,98/ 75,83	0,45/ 0,43	1,66/ 1,66
156	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	71,27/ 71,22	0,83/ 0,64	1,25/ 1,06
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	72,61/ 72,14	0,51/ 0,51	2,04/ 2,60
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,60/ 74,52	0,66/ 0,49	1,18/ 1,03
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,77/ 75,38	0,40/ 0,44	1,93/ 2,25
206	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	71,25/ 71,19	0,79/ 0,69	1,22/ 1,10
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	72,47/ 72,17	0,45/ 0,46	2,28/ 2,55

	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,58/ 74,49	0,62/ 0,53	1,15/ 1,10
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,65/ 75,40	0,38/ 0,39	2,05/ 2,22
c)Se3d (Rys.5.17c,d)[164]				
CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	-/ 54,40	-/ 0,35	-/ 1,70
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	-/ 55,07	-/ 0,22	-/ 1,81
	Se – Se	-/ 56,95	-/ 0,15	-/ 1,24
	SeO ₂	-/ 59,12	-/ 0,36	-/ 1,79
56	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,06/ 52,04	0,20/ 0,19	1,48/ 1,08
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,37/ 53,98	0,60/ 0,39	1,14/ 1,85
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,54/ 54,86	0,31/ 0,40	1,50/ 1,21
	Se – Se	-/ 56,06	-/ 0,18	-/ 1,89
	SeO ₂	58,61/ 58,80	0,12/ 0,25	1,67/ 1,48
106	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,24/ 52,20	0,11/ 0,08	1,66/ 1,30
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,47/ 54,51	0,75/ 0,73	1,52/ 1,56
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,31/ 55,21	0,42/ 0,32	1,81/ 2,41
	SeO ₂	58,49/-	0,08/-	3,21/-
156	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,25/ 52,26	0,08/ 0,08	1,33/ 1,24
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,57/ 54,53	0,68/ 0,60	1,54/ 1,60
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,26/ 55,17	0,33/ 0,33	2,11/ 1,93
206	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,31/ 52,22	0,08/ 0,10	1,51/ 1,63
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,46/ 54,36	0,66/ 0,73	1,45/ 1,28
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,31/ 55,35	0,42/ 0,49	1,53/ 1,27



Rysunek 10.6: Przykładowe widmo HR XPS stanu Pd3d z oznaczeniem dopasowanych modów

Tabela 10.7: Dekonwolucja modów pochodzących od układu Pd10 / $PtSe_2$ (H).
Pd10 / $PtSe_2$ / **Pd10** / **$PtSe_2H$**

a)Pd3d (Rys.5.20a,b)

CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	Pd $3d_{5/2}^0$	335,95/ 335,67	0,37/ 0,73	1,22/ 1,14
	Pd $3d_{5/2}^{2+}$	336,76/ 336,47	0,54/ 0,31	1,58/ 2,63
	Pd $3d_{3/2}^0$	341,42/ 340,92	0,23/ 0,46	1,35/ 1,21
	Pd $3d_{3/2}^{2+}$	341,88/ 341,74	0,29/ 0,21	1,98/ 2,59
56		333,11/-	0,63/-	1,90/-
	Pd $3d_{5/2}^0$	335,97/ 335,52	0,39/ 0,76	2,57/ 1,19
	Pd $3d_{5/2}^{2+}$	336,92/ 336,14	0,34/ 0,27	2,34/ 2,94
	Pd $3d_{3/2}^0$	341,19/ 340,80	0,33/ 0,50	2,04/ 1,21
	Pd $3d_{3/2}^{2+}$	341,95/ 341,53	0,11/ 0,18	2,32/ 2,98
		-/ 331,88	-/ 0,11	-/ 2,60
		333,00/-	0,20/-	3,49/-

	Pd $3d_{\frac{5}{2}}^0$	335,92/ 335,49	0,45/ 0,79	2,19/ 1,23
	Pd $3d_{\frac{5}{2}}^{2+}$	336,49/ 336,28	0,46/ 0,22	1,83/ 2,68
	Pd $3d_{\frac{5}{2}}^{4+}$	338,87/-	0,14/-	2,35/-
	Pd $3d_{\frac{3}{2}}^0$	341,09/ 340,75	0,37/ 0,52	1,81/ 1,24
	Pd $3d_{\frac{3}{2}}^{2+}$	342,07/ 341,78	0,35/ 0,16	1,59/ 2,45
	Pd $3d_{\frac{3}{2}}^{4+}$	343,83/-	0,03/-	2,19/-
156		332,27/ 331,90	0,21/ 0,17	1,99/ 2,62
		334,39/-	0,18/-	1,65/-
	Pd $3d_{\frac{5}{2}}^0$	336,18/ 335,35	0,60/ 0,48	2,32/ 1,06
	Pd $3d_{\frac{5}{2}}^{2+}$	336,58/ 335,85	0,23/ 0,36	2,88/ 1,66
	Pd $3d_{\frac{3}{2}}^0$	341,45/ 340,67	0,31/ 0,34	2,27/ 1,01
	Pd $3d_{\frac{3}{2}}^{2+}$	341,80/ 341,32	0,22/ 0,23	1,98 1,74
206		331,88/ 332,07	0,21/ 0,30	2,12/ 2,56
		333,26/-	0,16/-	1,46/-
	Pd $3d_{\frac{5}{2}}^0$	336,01/ 335,50	0,53/ 0,56	2,90/ 1,22
	Pd $3d_{\frac{5}{2}}^{2+}$	336,56/ 336,19	0,32/ 0,22	1,15/ 2,48
	Pd $3d_{\frac{3}{2}}^0$	341,30/ 340,78	0,35/ 0,38	2,93/ 1,20
	Pd $3d_{\frac{3}{2}}^{2+}$	341,84/ 342,06	0,21/ 0,13	1,20/ 2,84
	Pd $3d_{\frac{3}{2}}^{4+}$	343,79/-	0,05/-	0,71/-
256		331,72/ 332,13	0,30/ 0,33	2,24/ 3,03
		333,31/-	0,22/-	1,68/-
	Pd $3d_{\frac{5}{2}}^0$	335,58/ 335,57	0,52/ 0,37	2,44/ 1,19
	Pd $3d_{\frac{5}{2}}^{2+}$	336,62/ 336,13	0,38/ 0,18	1,30/ 2,48
	Pd $3d_{\frac{5}{2}}^{4+}$	337,94/-	0,13/-	2,77/-
	Pd $3d_{\frac{3}{2}}^{2+}$	341,45/ 340,83	0,33/ 0,26	2,54/ 1,13

	Pd $3d_{\frac{3}{2}}^{2+}$	341,93/ 341,91	0,20/ 0,13	1,68/ 2,29
	Pd $3d_{\frac{3}{2}}^{4+}$	344,28/-	0,08/-	1,92/-
b)Pt4f (Rys.5.21a,b)[173, 174]				
CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	-/ 71,39	-/ 0,60	-/ 1,78
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	-/ 72,19	-/ 0,49	-/ 2,66
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	-/ 74,61	-/ 0,45	-/ 1,17
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	-/ 75,43	-/ 0,45	-/ 2,19
56	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	71,31/ 71,14	0,27/ 0,69	1,75/ 1,17
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	72,43/ 72,05	0,80/ 0,43	1,30/ 2,69
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{4+}$	73,51/-	0,47/-	1,14/-
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,47/ 74,45	0,34/ 0,53	1,04/ 1,14
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,59/ 75,29	0,63/ 0,36	1,23/ 2,38
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{4+}$	76,67/-	0,31/-	1,30/-
106	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	71,17/ 71,14	0,17/ 0,68	1,79/ 1,14
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	72,35/ 72,05	0,61/ 0,43	1,49/ 2,67
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{4+}$	73,26/-	0,40/-	2,12/-
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,20/ 74,45	0,16/ 0,52	1,43/ 1,12
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,44/ 75,29	0,50/ 0,37	1,37/ 2,37
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{4+}$	76,36/-	0,43/-	1,48/-
156	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	71,19/ 71,16	0,18/ 0,66	3,16/ 1,10
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	72,33/ 72,05	0,34/ 0,47	1,60/ 2,61
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{4+}$	72,74/-	0,52/-	2,08/-
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,37/ 74,49	0,32/ 0,48	1,35/ 1,14
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,43/ 75,43	0,34/ 0,38	1,20/ 2,43

	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{4+}$	76,18/-	0,49/-	1,65/-
206	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	71,44/ 71,18	0,14/ 0,70	3,06/ 1,06
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	72,38/ 72,08	0,36/ 0,48	1,18/ 2,60
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{4+}$	72,72/-	0,49/-	2,52/-
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,19/ 74,51	0,19/ 0,48	1,70/ 1,15
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,57/ 75,45	0,28/ 0,40	1,13/ 2,31
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{4+}$	76,06/-	0,45/-	2,06/-
256	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	71,11/ 71,21	0,16/ 0,65	2,37/ 1,08
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	72,45/ 72,12	0,47/ 0,48	1,45/ 2,61
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{4+}$	72,85/-	0,42/-	2,50/-
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,26/ 74,52	0,21/ 0,49	1,31/ 1,07
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,48/ 75,35	0,38/ 0,40	1,33/ 2,34
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{4+}$	76,19/-	0,41/-	1,92/-

c)Se3d (Rys.5.22a,b)[164]

CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	-/ 52,67	-/ 0,05	-/ 1,38
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	-/ 54,43	-/ 0,68	-/ 1,23
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	-/ 55,35	-/ 0,50	-/ 1,16
		-/ 56,50	-/ 0,15	-/ 2,74
56	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	53,39/ 52,06	0,12/ 0,12	0,84/ 1,78
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,57/ 54,47	0,26/ 0,65	1,10/ 1,30
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,22/ 55,38	0,30/ 0,48	1,06/ 1,18
		56,67/ 56,66	0,47/ 0,11	0,99/ 2,26
		57,40/-	0,08/-	0,74/-
	SeO_2	58,22/-	0,11/-	1,24/-

		59,34/-	0,07/-	0,58/-
106	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,41/ 52,22	0,18/ 0,10	1,53/ 1,72
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	53,89/ 54,50	0,37/ 0,64	1,29/ 1,28
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,41/ 55,41	0,65/ 0,48	1,40/ 1,14
		56,41/ 56,74	0,43/ 0,08	1,43/ 1,20
	SeO_2	58,29/-	0,05/-	3,34/-
		59,98/-	0,06/-	0,44/-
156		51,54/-	0,07/-	0,54/-
	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,66/ 52,27	0,20/ 0,10	1,78/ 1,19
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,76/ 54,64	0,52/ 0,59	1,83/ 1,53
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	56,03/ 55,31	0,53/ 0,31	1,22/ 1,95
		56,93/-	0,22/-	0,73/-
	SeO_2	57,86/-	0,16/-	1,20/-
206		58,95/-	0,11/-	0,81/-
		-/ 51,63	-/ 0,10	-/ 0,73
	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,03/ 52,58	0,07/ 0,10	1,35/ 0,79
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,56/ 54,55	0,36/ 0,63	2,08/ 1,51
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,73/ 55,33	0,43/ 0,36	1,18/ 1,76
256		56,88/-	0,24/-	1,39/-
		52,03/ 51,95	0,18/ 0,72	1,16/ 1,00
	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,94/ 52,83	0,08/ 0,09	0,77/ 0,68
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,54/ 54,46	0,45/ 0,72	2,56/ 1,28
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,74/ 55,37	0,49/ 0,49	1,57/ 1,25
		56,57/-	0,28/-	1,85/-
	SeO_2	58,74/-	0,12/-	2,77/-

Tabela 10.8: Dekonwolucja modów pochodzących od układu Pd15 / $PtSe_2(H)$.
Pd15 / $PtSe_2$ / **Pd15** / **$PtSe_2H$**

a)Pd3d (Rys.5.20c,d) [173, 174]				
CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	Pd $3d_{5/2}^0$	335,43/ 335,54	0,81/ 0,39	1,75/ 0,95
	Pd $3d_{5/2}^{2+}$	336,99/ 336,19	0,27/ 0,66	3,51/ 1,73
	Pd $3d_{3/2}^0$	340,74/ 340,81	0,53/ 0,26	1,77/ 0,97
	Pd $3d_{3/2}^{2+}$	342,10/ 341,48	0,20/ 0,41	3,11/ 1,83
56	Pd $3d_{5/2}^0$	335,52/ 335,43	0,72/ 0,53	1,62/ 1,14
	Pd $3d_{5/2}^{2+}$	336,64/ 336,09	0,24/ 0,53	3,42/ 2,04
	Pd $3d_{3/2}^0$	340,82/ 340,80	0,48/ 0,36	1,64/ 1,12
	Pd $3d_{3/2}^{2+}$	341,89/ 341,40	0,18/ 0,30	3,14/ 2,43
106		332,02/ 331,93	0,43/ 0,17	1,59/ 2,49
	Pd $3d_{5/2}^0$	335,57/ 335,55	0,38/ 0,44	2,35/ 1,16
	Pd $3d_{5/2}^{2+}$	335,90/ 336,20	0,23/ 0,51	1,93/ 1,78
	Pd $3d_{3/2}^0$	340,75/ 340,88	0,30/ 0,31	1,53/ 1,13
	Pd $3d_{3/2}^{2+}$	341,43/ 341,62	0,16/ 0,29	1,63/ 2,07
156		-/ 332,10	-/ 0,44	-/ 2,93
	Pd $3d_{5/2}^0$	-/ 335,71	-/ 0,41	-/ 1,24
	Pd $3d_{5/2}^{2+}$	-/ 336,36	-/ 0,36	-/ 2,19
	Pd $3d_{3/2}^0$	-/ 341,03	-/ 0,27	-/ 1,26
	Pd $3d_{3/2}^{2+}$	-/ 341,87	-/ 0,21	-/ 2,49
206		-/ 332,10	-/ 0,44	-/ 2,65
	Pd $3d_{5/2}^0$	-/ 335,63	-/ 0,15	-/ 3,45
	Pd $3d_{5/2}^{2+}$	-/ 336,08	-/ 0,31	-/ 1,43
	Pd $3d_{3/2}^0$	-/ 341,04	-/ 0,22	-/ 1,60

	Pd $3d_{3/2}^{2+}$	-/ 342,47	-/ 0,12	-/ 2,46
256		-/-	-/-	-/-
b)Pt4f (Rys.5.21c,d)				
CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	Pt $4f_{7/2}^0$	-/ 71,40	-/ 0,42	-/ 1,08
	Pt $4f_{7/2}^{2+}$	-/ 72,55	-/ 0,88	-/ 2,33
	Pt $4f_{5/2}^0$	-/ 74,73	-/ 0,34	-/ 1,01
	Pt $4f_{5/2}^{2+}$	-/ 75,74	-/ 0,71	-/ 2,15
56	Pt $4f_{7/2}^0$	71,40/ 71,24	0,86/ 0,59	1,44/ 1,17
	Pt $4f_{7/2}^{2+}$	72,87/ 72,19	0,56/ 0,55	1,80/ 2,63
	Pt $4f_{5/2}^0$	74,71/ 74,56	0,71/ 0,44	1,32/ 1,16
	Pt $4f_{5/2}^{2+}$	76,00/ 75,42	0,45/ 0,46	1,69/ 2,35
106	Pt $4f_{7/2}^0$	71,30/ 71,27	0,66/ 0,64	1,20/ 1,22
	Pt $4f_{7/2}^{2+}$	72,25/ 72,14	0,47/ 0,48	2,62/ 2,63
	Pt $4f_{5/2}^0$	74,61/ 74,58	0,51/ 0,50	1,17/ 1,18
	Pt $4f_{5/2}^{2+}$	75,47/ 75,36	0,39/ 0,40	2,34/ 2,34
156	Pt $4f_{7/2}^0$	71,26/ 71,28	0,67/ 0,70	1,20/ 1,27
	Pt $4f_{7/2}^{2+}$	72,20/ 72,20	0,44/ 0,40	2,62/ 2,60
	Pt $4f_{5/2}^0$	74,57/ 74,57	0,52/ 0,54	1,15/ 1,24
	Pt $4f_{5/2}^{2+}$	75,42/ 75,42	0,38/ 0,34	2,28/ 2,29
206	Pt $4f_{7/2}^0$	71,23/ 71,25	0,68/ 0,64	1,17/ 1,19
	Pt $4f_{7/2}^{2+}$	72,17/ 71,98	0,44/ 0,45	2,55/ 2,46
	Pt $4f_{5/2}^0$	74,55/ 74,57	0,52/ 0,58	1,14/ 1,30
	Pt $4f_{5/2}^{2+}$	75,38/ 75,43	0,37/ 0,31	2,26/ 2,31
	Pt $4f_{7/2}^0$	71,25/ 71,22	0,67/ 0,67	1,16/ 1,21

	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	72,09/ 71,99	0,26/ 0,44	2,57/ 2,46
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,56/ 74,46	0,50/ 0,49	1,16/ 1,24
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,33/ 75,26	0,35/ 0,35	2,38/ 2,30
c)Se3d (Rys.5.22c,d)				
CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	-/ 52,92	-/ 0,10	-/ 2,28
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	-/ 54,44	-/ 0,76	-/ 1,21
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	-/ 55,30	-/ 0,58	-/ 1,06
	$Se - Se$	-/ 56,16	-/ 0,25	-/ 1,66
		-/ 57,92	-/ 0,09	-/ 2,93
56	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,63/ 52,35	0,07/ 0,08	1,04/ 1,16
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,49/ 54,37	0,44/ 0,65	1,18/ 1,43
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,30/ 55,29	0,32/ 0,46	1,07/ 1,33
	$Se - Se$	55,86/ 56,51	0,13/ 0,16	4,19/ 2,60
106	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,48/ 52,42	0,09/ 0,08	1,43/ 1,59
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,50/ 54,46	0,63/ 0,68	1,31/ 1,39
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,48/ 55,34	0,44/ 0,48	1,26/ 1,30
	$Se - Se$	56,97/ 56,45	0,05/ 0,11	0,75/ 2,17
156	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,42/ 52,38	0,09/ 0,08	1,33/ 1,71
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,51/ 54,57	0,61/ 0,63	1,31/ 1,45
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,41/ 55,42	0,43/ 0,40	1,25/ 1,56
206	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,29/ 52,35	0,11/ 0,12	1,37/ 1,72
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,50/ 54,56	0,62/ 0,65	1,22/ 1,43
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,39/ 55,45	0,44/ 0,43	1,16/ 1,47
256	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,29/ 52,29	0,11/ 0,09	1,37/ 1,62
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,50/ 54,59	0,62/ 0,61	1,22/ 1,42

	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,39/ 55,49	0,44/ 0,42	1,16/ 1,37
--	-----------------------	---------------------	-------------------	-------------------

Tabela 10.9: Dekonwolucja modów pochodzących od układu Pt10 / $PtSe_2$ (H).
Pt10 / $PtSe_2$ / **Pt10** / **$PtSe_2$ H**

a)Pt4f (Rys.5.25a,b)

CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	71,38/ 72,82	0,39/ 0,39	1,14/ 2,93
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	72,46/ 72,97	0,88/ 0,60	2,33/ 0,98
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,75/ 76,05	0,35/ 0,33	0,97/ 2,57
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,74/ 76,35	0,71/ 0,44	2,16/ 1,01
56	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	71,26/ 71,41	0,59/ 0,24	1,13/ 1,46
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	72,24/ 72,92	0,59/ 0,91	2,67/ 1,57
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,58/ 74,74	0,47/ 0,27	1,07/ 0,94
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,54/ 76,15	0,49/ 0,69	2,41/ 1,54
106	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	71,24/ 71,49	0,64/ 0,35	1,16/ 1,27
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	72,20/ 72,88	0,52/ 0,98	2,67/ 1,50
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,58/ 74,69	0,50/ 0,29	1,11/ 1,16
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,50/ 76,14	0,43/ 0,67	2,46/ 1,64
156	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	71,21/ 71,52	0,63/ 0,40	1,10/ 1,18
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	72,04/ 72,87	0,55/ 0,94	2,50/ 1,53
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,56/ 74,75	0,46/ 0,31	1,12/ 1,14
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,38/ 76,12	0,40/ 0,66	2,63/ 1,64
206	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	71,22/ 71,49	0,67/ 0,37	1,14/ 1,20
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	72,17/ 72,81	0,49/ 0,94	2,66/ 1,72
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,53/ 74,76	0,52/ 0,31	1,10/ 1,08

	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,45/ 76,06	0,41/ 0,69	2,40/ 1,77
256	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	71,18/ 71,57	0,68/ 0,47	1,14/ 1,29
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	72,17/ 72,84	0,49/ 0,97	2,62/ 1,54
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,54/ 74,78	0,52/ 0,35	1,12/ 1,28
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,46/ 76,06	0,39/ 0,64	2,48/ 1,74
b)Se3d (Rys.5.26a,b)				
CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,57/ 52,84	0,12/ 0,07	1,67/ 0,86
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,32/ 54,37	0,82/ 0,74	1,23/ 1,26
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,26/ 55,26	0,60/ 0,53	1,14/ 1,17
	$Se - Se$	56,44/ 56,59	0,17/ 0,12	2,52/ 2,75
56	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,36/ 52,93	0,11/ 0,08	1,29/ 1,94
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,42/ 54,33	0,74/ 0,73	1,41/ 1,23
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,42/ 55,22	0,47/ 0,52	1,49/ 1,15
	$Se - Se$	-/ 56,20	-/ 0,14	-/ 3,43
106	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,20/ 52,92	0,11/ 0,04	1,42/ 0,50
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,52/ 54,32	0,66/ 0,74	1,52/ 1,21
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,33/ 55,25	0,38/ 0,54	1,77/ 1,11
	$Se - Se$	-/ 56,44	-/ 0,09	-/ 2,61
156	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,38/ 52,73	0,10/ 0,10	1,51/ 1,58
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,46/ 54,30	0,66/ 0,76	1,44/ 1,22
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,31/ 55,21	0,41/ 0,53	1,55/ 1,18
	$Se - Se$	-/ 56,30	-/ 0,10	-/ 2,80
206	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,43/ 52,65	0,09/ 0,06	1,24/ 1,24
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,42/ 54,31	0,69/ 0,72	1,27/ 1,41
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,34/ 55,16	0,48/ 0,50	1,22/ 1,36

	$Se - Se$	-/ 56,60	-/ 0,09	-/ 3,29
256	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,28/ 52,59	0,09/ 0,08	1,23/ 1,83
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,43/ 54,27	0,66/ 0,80	1,30/ 1,26
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,36/ 55,21	0,45/ 0,61	1,29/ 1,12
	$Se - Se$	-/ 56,30	-/ 0,12	-/ 0,96
		-/ 57,73	-/ 0,06	-/ 2,37

Tabela 10.10: Dekonwolucja modów pochodzących od układu Pt15 / $PtSe_2$ (H).
Pt15 / $PtSe_2$ / **Pt15** / **$PtSe_2$ H**

a)Pt4f (Rys.5.25c,d)

CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	70,95/ 71,09	0,73/ 0,75	1,12/ 1,15
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	71,81/ 72,04	0,38/ 0,37	2,53/ 2,62
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,25/ 74,45	0,56/ 0,57	1,10/ 1,13
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,11/ 75,34	0,32/ 0,29	2,28/ 2,48
56	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	71,03/ 71,03	0,74/ 0,74	1,14/ 1,10
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	71,88/ 71,91	0,35/ 0,37	2,76/ 2,57
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,30/ 74,34	0,57/ 0,56	1,11/ 1,08
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,20/ 75,20	0,31/ 0,31	2,33/ 2,29
106	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	70,98/ 71,10	0,65/ 0,75	1,14/ 1,12
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	72,03/ 71,99	0,55/ 0,33	2,36/ 2,83
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,43/ 74,41	0,51/ 0,57	1,10/ 1,11
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,31/ 75,29	0,41/ 0,28	2,40/ 2,48
156	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^0$	71,07/ 71,11	0,65/ 0,75	1,14/ 1,14
	Pt $4f_{\frac{7}{2}}^{2+}$	72,12/ 72,05	0,54/ 0,34	2,41/ 2,81
	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^0$	74,47/ 74,44	0,51/ 0,57	1,10/ 1,12

	Pt $4f_{\frac{5}{2}}^{2+}$	75,39/ 75,36	0,41/ 0,28	2,37/ 2,56
b)Se3d (Rys.5.26c,d)				
CS [min]	Mod	E_w [eV]	I.z. [j.u.]	FWHM [eV]
6	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	-/ 52,17	-/ 0,21	-/ 1,51
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	-/ 54,55	-/ 0,51	-/ 1,30
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	-/ 55,63	-/ 0,34	-/ 1,31
	Se-Se	-/ 57,16	-/ 0,04	-/ 0,89
	SeO ₂	-/ 58,52	-/ 0,04	-/ 0,50
56	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	-/ 52,11	-/ 0,26	-/ 1,50
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	-/ 53,92	-/ 0,14	-/ 2,63
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	-/ 55,23	-/ 0,14	-/ 1,72
	Se-Se	-/ 57,63	-/ 0,04	-/ 1,47
106	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,33/ 52,25	0,16/ 0,28	1,97/ 1,60
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,35/ 54,52	0,66/ 0,27	1,33/ 1,65
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,23/ 55,37	0,47/ 0,13	1,25/ 1,15
	Se-Se	-/ 56,32	-/ 0,06	-/ 1,66
156	Pt $5p_{\frac{5}{2}}$	52,28/ 52,11	0,08/ 0,21	1,28/ 1,51
	Se $3d_{\frac{5}{2}}$	54,38/ 54,67	0,67/ 0,32	1,38/ 1,77
	Se $3d_{\frac{3}{2}}$	55,26/ 55,22	0,42/ 0,23	1,45/ 1,70
	Se-Se	-/ 56,81	-/ 0,06	-/ 1,82

Bibliografia

- [1] P. R. Wallace, “The Band Theory of Graphite,” *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 9, pp. 622–634, 1947, ISSN: 18806023. DOI: 10.1103/PhysRev.71.622.
- [2] K. S. Novoselov et al, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2016.
- [3] K. S. N. A. K. GEIM, “The rise of graphene,” *Nature Materials*, vol. 6, pp. 183–191, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.
- [4] A. K. Geim, “Graphene : Status and Prospects,” vol. 324, no. June, pp. 1530–1534, 2009.
- [5] A. Gupta, T. Sakthivel, and S. Seal, “Recent development in 2D materials beyond graphene,” *Progress in Materials Science*, vol. 73, pp. 44–126, 2015, ISSN: 00796425. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.02.002. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.002>.
- [6] R. Mas-Ballesté, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero, and F. Zamora, “2D materials: To graphene and beyond,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 1, pp. 20–30, 2011, ISSN: 20403364. DOI: 10.1039/c0nr00323a.
- [7] S. Angizi, E. Y. C. Yu, J. Dalmieda, D. Saha, P. R. Selvaganapathy, and P. Kruse, “Defect Engineering of Graphene to Modulate pH Response of Graphene Devices,” *Langmuir*, vol. 37, no. 41, pp. 12 163–12 178, 2021, ISSN: 15205827. DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c02088.
- [8] J. Xie, Q. Chen, H. Shen, and G. Li, “Review—Wearable Graphene Devices for Sensing,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, no. 3, p. 037 541, 2020, ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1945-7111/ab67a4.
- [9] F. Paquin, J. Rivnay, A. Salleo, N. Stingelin, and C. Silva, “Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 10 715–10 722, 2015, ISSN: 2050-7526. DOI: 10.1039/b000000x. arXiv: arXiv:1310.8002v1. [Online]. Available: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TC02043C>.

-
- [10] Y. Wu, D. B. Farmer, F. Xia, and P. Avouris, "Graphene electronics: Materials, devices, and circuits," *Proceedings of the IEEE*, vol. 101, no. 7, pp. 1620–1637, 2013, ISSN: 00189219. DOI: 10.1109/JPROC.2013.2260311.
- [11] L. Liu and Z. Shen, "Bandgap engineering of graphene: A density functional theory study," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 25, pp. 10–13, 2009, ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.3276068.
- [12] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, "Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons," *Physical Review Letters*, vol. 98, no. 20, pp. 1–4, 2007, ISSN: 00319007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.206805. arXiv: 0702511 [cond-mat].
- [13] A. Hunt, E. Z. Kurmaev, and A. Moewes, "Band gap engineering of graphene oxide by chemical modification," *Carbon*, vol. 75, pp. 366–371, 2014, ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.04.015. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.015>.
- [14] X. Xu *et al.*, "Interfacial engineering in graphene bandgap," *Chemical Society Reviews*, vol. 47, no. 9, pp. 3059–3099, 2018, ISSN: 14604744. DOI: 10.1039/c7cs00836h. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C7CS00836H>.
- [15] M. Uddin *et al.*, "Graphene-like emerging 2D materials: recent progress, challenges and future outlook," *RSC Advances*, vol. 13, no. 47, pp. 33 336–33 375, 2023, ISSN: 20462069. DOI: 10.1039/d3ra04456d.
- [16] P. Ajayan, P. Kim, and K. Banerjee, "Two-dimensional van der Waals materials," *Physics Today*, vol. 69, no. 9, pp. 38–44, 2016, ISSN: 00319228. DOI: 10.1063/PT.3.3297.
- [17] Y. Liu, N. O. Weiss, X. Duan, H. C. Cheng, Y. Huang, and X. Duan, "Van der Waals heterostructures and devices," *Nature Reviews Materials*, vol. 1, no. 9, 2016, ISSN: 20588437. DOI: 10.1038/natrevmats.2016.42.
- [18] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A. H. Castro Neto, "2D materials and van der Waals heterostructures," *Science*, vol. 353, no. 6298, 2016, ISSN: 10959203. DOI: 10.1126/science.aac9439.
- [19] A. Chaves *et al.*, "Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials," *npj 2D Materials and Applications*, vol. 4, no. 1, 2020, ISSN: 23977132. DOI: 10.1038/s41699-020-00162-4. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/s41699-020-00162-4>.
- [20] C. Zhang *et al.*, "Band gap reduction in van der Waals layered 2D materials: Via a de-charge transfer mechanism," *Nanoscale*, vol. 10, no. 35, pp. 16 759–16 764, 2018, ISSN: 20403372. DOI: 10.1039/c8nr04660c.

- [21] X. Yao, Y. Wang, X. Lang, Y. Zhu, and Q. Jiang, “Thickness-dependent bandgap of transition metal dichalcogenides dominated by interlayer van der Waals interaction,” *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 109, no. January, pp. 11–16, 2019, ISSN: 13869477. DOI: 10.1016/j.physe.2018.12.037. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.12.037>.
- [22] C. Lane and J. X. Zhu, “Thickness dependence of electronic structure and optical properties of a correlated van der Waals antiferromagnetic NiPS₃ thin film,” *Physical Review B*, vol. 102, no. 7, p. 75124, 2020, ISSN: 24699969. DOI: 10.1103/PhysRevB.102.075124. arXiv: 2003.01614. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.075124>.
- [23] S. K. Pandey, R. Das, and P. Mahadevan, “Layer-Dependent Electronic Structure Changes in Transition Metal Dichalcogenides: The Microscopic Origin,” *ACS Omega*, vol. 5, no. 25, pp. 15169–15176, 2020, ISSN: 24701343. DOI: 10.1021/acsomega.0c01138. arXiv: 1702.04535.
- [24] M. M. Otrokov *et al.*, “Unique Thickness-Dependent Properties of the van der Waals Interlayer Antiferromagnet MnBi₂Te₄ Films,” *Physical Review Letters*, vol. 122, no. 10, p. 107202, 2019, ISSN: 10797114. DOI: 10.1103/PhysRevLett.122.107202. arXiv: 1810.05289. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.107202>.
- [25] D. Jariwala, “Functionalizing Van der Waals materials by shaping them,” *Light: Science and Applications*, vol. 11, no. 1, pp. 10–11, 2022, ISSN: 20477538. DOI: 10.1038/s41377-022-00900-x.
- [26] C. S. Boland, Y. Sun, and D. G. Papageorgiou, “Bandgap Engineering of 2D Materials toward High-Performing Straintronics,” *Nano Letters*, 2024, ISSN: 15306992. DOI: 10.1021/acs.nanolett.4c03321.
- [27] Z. Li *et al.*, “Polymer encapsulation,” *Nature Communications*, no. 2020, pp. 1–8, ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/s41467-020-15023-3. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-020-15023-3>.
- [28] S. Ahn, G. Kim, P. K. Nayak, H. Lim, H.-j. Shin, and H. S. Shin, “Prevention of Transition Metal Dichalcogenide,” 2016. DOI: 10.1021/acsnano.6b05042.
- [29] W. Huang *et al.*, “Encapsulation strategies on 2D materials for field effect transistors and photodetectors,” *Chinese Chemical Letters*, 2021, ISSN: 1001-8417. DOI: 10.1016/j.cclet.2021.08.086. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.08.086>.
- [30] Z. Lin *et al.*, “Substantial improvements of long-term stability in encapsulation-free WS₂ using highly interacting graphene substrate,”

- [31] E. Gao, S. Z. Lin, Z. Qin, M. J. Buehler, X. Q. Feng, and Z. Xu, "Mechanical exfoliation of two-dimensional materials," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 115, pp. 248–262, Jun. 2018, ISSN: 00225096. DOI: 10.1016/j.jmps.2018.03.014.
- [32] A. Mondal and M. De, "Exfoliation, functionalization and antibacterial activity of transition metal dichalcogenides," *Tungsten*, vol. 6, no. 1, pp. 1–16, 2024, ISSN: 26618036. DOI: 10.1007/s42864-022-00196-9. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s42864-022-00196-9>.
- [33] Y. Li, G. Kuang, Z. Jiao, L. Yao, and R. Duan, "Recent progress on the mechanical exfoliation of 2D transition metal dichalcogenides," *Materials Research Express*, vol. 9, no. 12, 2022, ISSN: 20531591. DOI: 10.1088/2053-1591/aca6c6.
- [34] M. Nakatani *et al.*, "Ready-to-transfer two-dimensional materials using tunable adhesive force tapes," *Nature Electronics*, vol. 7, no. 2, pp. 119–130, 2024, ISSN: 25201131. DOI: 10.1038/s41928-024-01121-3.
- [35] J. Wang, G. Li, and L. Li, "Synthesis Strategies about 2D Materials," *Two-dimensional Materials - Synthesis, Characterization and Potential Applications*, pp. 1–20, 2016. DOI: 10.5772/63918.
- [36] K. M. McCreary *et al.*, "The effect of preparation conditions on raman and photoluminescence of monolayer WS₂," *Scientific Reports*, vol. 6, no. June, pp. 1–10, 2016, ISSN: 20452322. DOI: 10.1038/srep35154.
- [37] S. Alam, M. Asaduzzaman Chowdhury, A. Shahid, R. Alam, and A. Rahim, "Synthesis of emerging two-dimensional (2D) materials – Advances, challenges and prospects," *FlatChem*, vol. 30, p. 100305, 2021, ISSN: 24522627. DOI: 10.1016/j.flatc.2021.100305. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2021.100305>.
- [38] P. V. Pham *et al.*, "Layer-by-layer thinning of two-dimensional materials," *Chemical Society Reviews*, vol. 53, no. 10, pp. 5190–5226, 2024, ISSN: 14604744. DOI: 10.1039/d3cs00817g.
- [39] T. Kang, T. W. Tang, B. Pan, H. Liu, K. Zhang, and Z. Luo, "Strategies for Controlled Growth of Transition Metal Dichalcogenides by Chemical Vapor Deposition for Integrated Electronics," *ACS Materials Au*, vol. 2, no. 6, pp. 665–685, 2022, ISSN: 26942461. DOI: 10.1021/acsmaterialsau.2c00029.
- [40] T. Severs Millard *et al.*, "Large area chemical vapour deposition grown transition metal dichalcogenide monolayers automatically characterized through photoluminescence imaging," *npj 2D Materials and Applications*, vol. 4, no. 1, pp. 1–9, 2020, ISSN: 23977132. DOI: 10.1038/s41699-020-0146-y. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/s41699-020-0146-y>.

- [41] Y. Xia *et al.*, “Wafer-scale single-crystalline MoSe₂ and WSe₂ monolayers grown by molecular-beam epitaxy at low-temperature — the role of island-substrate interaction and surface steps,” *Natural Sciences*, vol. 3, no. 2, pp. 1–10, 2023, ISSN: 26986248. DOI: 10.1002/ntls.20220059.
- [42] C. Vergnaud *et al.*, “Enhanced optical properties of MoSe₂ grown by molecular beam epitaxy on hexagonal boron nitride,” *Applied Physics Letters*, vol. 125, no. 5, pp. 2–7, 2024, ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/5.0220371. arXiv: 2407.12944.
- [43] C. Maurtua, J. Zide, and C. Chakraborty, “Molecular beam epitaxy and other large-scale methods for producing monolayer transition metal dichalcogenides,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 36, no. 38, 2024, ISSN: 1361648X. DOI: 10.1088/1361-648X/ad5a5d.
- [44] G. Xue, B. Qin, C. Ma, P. Yin, C. Liu, and K. Liu, “Large-Area Epitaxial Growth of Transition Metal Dichalcogenides,” *Chemical Reviews*, vol. 124, no. 17, pp. 9785–9865, 2024, ISSN: 15206890. DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00851.
- [45] Y. Wang *et al.*, “Monolayer PtSe₂, a New Semiconducting Transition-Metal-Dichalcogenide, Epitaxially Grown by Direct Selenization of Pt,” *Nano Letters*, vol. 15, no. 6, pp. 4013–4018, 2015, ISSN: 15306992. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b00964.
- [46] K. M. Neilson *et al.*, “Toward Mass Production of Transition Metal Dichalcogenide Solar Cells: Scalable Growth of Photovoltaic-Grade Multilayer WSe₂ by Tungsten Selenization,” *ACS Nano*, vol. 18, no. 36, pp. 24 819–24 828, 2024, ISSN: 1936086X. DOI: 10.1021/acsnano.4c03590.
- [47] T. Kang, T. W. Tang, B. Pan, H. Liu, K. Zhang, and Z. Luo, “Strategies for Controlled Growth of Transition Metal Dichalcogenides by Chemical Vapor Deposition for Integrated Electronics,” *ACS Materials Au*, vol. 2, no. 6, pp. 665–685, 2022, ISSN: 26942461. DOI: 10.1021/acsmaterialsau.2c00029.
- [48] C. R. Wu, X. R. Chang, C. H. Wu, and S. Y. Lin, “The Growth Mechanism of Transition Metal Dichalcogenides by using Sulfurization of Pre-deposited Transition Metals and the 2D Crystal Hetero-structure Establishment,” *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, pp. 1–8, 2017, ISSN: 20452322. DOI: 10.1038/srep42146.
- [49] K. L. Tai *et al.*, “Phase Variations and Layer Epitaxy of 2D PdSe₂Grown on 2D Monolayers by Direct Selenization of Molecular Pd Precursors,” *ACS Nano*, vol. 14, no. 9, pp. 11 677–11 690, 2020, ISSN: 1936086X. DOI: 10.1021/acsnano.0c04230.
- [50] Y. Z. Chen *et al.*, “Low-Temperature and Ultrafast Synthesis of Patternable Few-Layer Transition Metal Dichalcogenides with Controllable Stacking Alignment by a Microwave-Assisted Selenization Process,” *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 4, pp. 1147–1154, 2016, ISSN: 15205002. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b04579.

-
- [51] Y. Wang *et al.*, “Monolayer PtSe₂, a New Semiconducting Transition-Metal-Dichalcogenide, Epitaxially Grown by Direct Selenization of Pt,” *Nano Letters*, vol. 15, no. 6, pp. 4013–4018, 2015, ISSN: 15306992. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b00964.
 - [52] S. Y. Kim, J. Kwak, C. V. Ciobanu, and S. Y. Kwon, “Recent Developments in Controlled Vapor-Phase Growth of 2D Group 6 Transition Metal Dichalcogenides,” *Advanced Materials*, vol. 31, no. 20, pp. 1–39, 2019, ISSN: 15214095. DOI: 10.1002/adma.201804939.
 - [53] K. Wang, H. Wang, S. Pasupathi, V. Linkov, S. Ji, and R. Wang, “Palygorskite promoted PtSn/carbon catalysts and their intrinsic catalytic activity for ethanol oxidation,” *Electrochimica Acta*, vol. 70, no. May, pp. 394–401, 2012, ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.03.111. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.111>.
 - [54] M. Gu, A. M. Rao, J. Zhou, and B. Lu, “Molecular modulation strategies for two-dimensional transition metal dichalcogenide-based high-performance electrodes for metal-ion batteries,” *Chemical Science*, vol. 15, no. 7, pp. 2323–2350, 2024, ISSN: 20416539. DOI: 10.1039/d3sc05768b.
 - [55] M. Hilse *et al.*, “Recent progress in Van der Waals 2D PtSe₂,” 2021.
 - [56] G. H. Ryu, J. Chen, Y. Wen, and J. H. Warner, “In-Situ Atomic-Scale Dynamics of Thermally Driven Phase Transition of 2D Few-Layered 1T PtSe₂ into Ultrathin 2D Nonlayered PtSe Crystals,” *Chemistry of Materials*, vol. 31, no. 23, pp. 9895–9903, 2019, ISSN: 15205002. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b04274.
 - [57] W. Zhang *et al.*, “Magnetism and magnetocrystalline anisotropy in single-layer PtSe₂ : Interplay between strain and vacancy,” vol. 013904, 2016. DOI: 10.1063/1.4955468. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4955468>.
 - [58] S. Ahmad, “Strained noble metal dichalcogenides PtX₂ (X = S , Se) mono-layer : Ab initio study of electronic and lattice dynamic properties,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 95, no. February 2017, pp. 139–143, 2018, ISSN: 1386-9477. DOI: 10.1016/j.physe.2017.09.016. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2017.09.016>.
 - [59] Y. Gong *et al.*, *Two-Dimensional Platinum Diselenide: Synthesis, Emerging Applications, and Future Challenges*, Aug. 2020. DOI: 10.1007/s40820-020-00515-0.
 - [60] R. A. B. Villaos *et al.*, “Thickness dependent electronic properties of Pt dichalcogenides,” *npj 2D Materials and Applications*, vol. 3, no. 1, pp. 1–8, 2019, ISSN: 23977132. DOI: 10.1038/s41699-018-0085-z. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/s41699-018-0085-z>.
 - [61] Z. Li *et al.*, “Planar Hall effect in PtSe₂,” *Journal of Applied Physics*, vol. 127, no. 5, Feb. 2020, ISSN: 10897550. DOI: 10.1063/1.5133809.

- [62] Z. Huang, W. Zhang, and W. Zhang, "Computational search for two-dimensional MX₂ semiconductors with possible high electron mobility at room temperature," *Materials*, vol. 9, no. 9, pp. 1–13, 2016, ISSN: 19961944. DOI: 10.3390/ma9090716.
- [63] Y. Zhao *et al.*, "High-Electron-Mobility and Air-Stable 2D Layered PtSe₂ FETs," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 5, 2017, ISSN: 15214095. DOI: 10.1002/adma.201604230.
- [64] J. Hrdá *et al.*, "Tuning the charge carrier mobility in few-layer PtSe₂ films by Se:Pt ratio," *RSC Advances*, vol. 11, no. 44, pp. 27 292–27 297, 2021, ISSN: 20462069. DOI: 10.1039/d1ra04507e.
- [65] J.-m. Cho *et al.*, "Anomalous thermal transport of vertically stacked PtSe₂ thin films with interface formation," pp. 18 348–18 357, 2024. DOI: 10.1039/d4ta02911a.
- [66] X. Chia, A. Adriano, P. Lazar, Z. Sofer, J. Luxa, and M. Pumera, "Layered Platinum Dichalcogenides (PtS₂, PtSe₂, and PtTe₂) Electrocatalysis: Monotonic Dependence on the Chalcogen Size," *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 24, pp. 4306–4318, 2016, ISSN: 16163028. DOI: 10.1002/adfm.201505402.
- [67] G. Wang, Z. Wang, N. McEvoy, P. Fan, and W. J. Blau, "Layered PtSe₂ for Sensing, Photonic, and (Opto-)Electronic Applications," *Advanced Materials*, vol. 33, no. 1, pp. 1–23, 2021, ISSN: 15214095. DOI: 10.1002/adma.202004070.
- [68] C. Yim *et al.*, "Electrical devices from top-down structured platinum diselenide films," *npj 2D Materials and Applications*, vol. 2, no. 1, 2018, ISSN: 23977132. DOI: 10.1038/s41699-018-0051-9. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/s41699-018-0051-9>.
- [69] A. Ciarrocchi, A. Avsar, D. Ovchinnikov, and A. Kis, "Thickness-modulated metal-to-semiconductor transformation in a transition metal dichalcogenide," *Nature Communications*, vol. 9, no. 1, Dec. 2018, ISSN: 20411723. DOI: 10.1038/s41467-018-03436-0.
- [70] L. Ansari *et al.*, "Quantum confinement-induced semimetal-to-semiconductor evolution in large-area ultra-thin PtSe₂ films grown at 400 °C," *npj 2D Materials and Applications*, vol. 3, no. 1, 2019, ISSN: 23977132. DOI: 10.1038/s41699-019-0116-4. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/s41699-019-0116-4>.
- [71] C. Yim *et al.*, "High-Performance Hybrid Electronic Devices from Layered PtSe₂ Films Grown at Low Temperature," *ACS Nano*, vol. 10, no. 10, pp. 9550–9558, 2016, ISSN: 1936086X. DOI: 10.1021/acsnano.6b04898.
- [72] T. Y. Su *et al.*, "Phase-Engineered PtSe₂-Layered Films by a Plasma-Assisted Selenization Process toward All PtSe₂-Based Field Effect Transistor to Highly Sensitive, Flexible, and Wide-Spectrum Photo-response Photodetectors," *Small*, vol. 14, no. 19, pp. 1–10, 2018, ISSN: 16136829. DOI: 10.1002/smll.201800032.

- [73] T. Das *et al.*, “Doping-Free All PtSe₂ Transistor via Thickness-Modulated Phase Transition,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 13, no. 1, pp. 1861–1871, 2021, ISSN: 19448252. DOI: 10.1021/acsami.0c17810.
- [74] Y. Yang, S. K. Jang, H. Choi, J. Xu, and S. Lee, “Homogeneous platinum diselenide metal/semiconductor coplanar structure fabricated by selective thickness control,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 44, pp. 21 068–21 073, 2019, ISSN: 20403372. DOI: 10.1039/c9nr07995e.
- [75] Q. Li, “Authors : Ac ce d M us pt,” *2D Materials*, pp. 0–23, 2018. [Online]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/abe778>.
- [76] W. Koczorowski *et al.*, “Processing of PtSe₂ ultra-thin layers using Ar plasma,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 167, no. August, 2023, ISSN: 13698001. DOI: 10.1016/j.mssp.2023.107814.
- [77] G. Greczynski and L. Hultman, “X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing,” *Progress in Materials Science*, vol. 107, no. June 2018, p. 100 591, 2020, ISSN: 00796425. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2019.100591. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100591>.
- [78] G. Greczynski and L. Hultman, “Towards reliable X-ray photoelectron spectroscopy: Sputter-damage effects in transition metal borides, carbides, nitrides, and oxides,” *Applied Surface Science*, vol. 542, no. September 2020, p. 148 599, 2021, ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148599. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148599>.
- [79] C. V. Raman and K. S. Krishnan, “A new type of secondary radiation [11],” *Nature*, vol. 121, no. 3048, pp. 501–502, 1928, ISSN: 00280836. DOI: 10.1038/121501c0.
- [80] R. R. Jones, D. C. Hooper, L. Zhang, D. Wolverson, and V. K. Valev, “Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 14, no. 1, 2019, ISSN: 1556276X. DOI: 10.1186/s11671-019-3039-2.
- [81] D. N. G. Krishna and J. Philip, “Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges,” *Applied Surface Science Advances*, vol. 12, no. November, p. 100 332, 2022, ISSN: 26665239. DOI: 10.1016/j.apsadv.2022.100332. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100332>.
- [82] P. S. Bagus, E. S. Ilton, and C. J. Nelin, “The interpretation of XPS spectra: Insights into materials properties,” *Surface Science Reports*, vol. 68, no. 2, pp. 273–304, 2013, ISSN: 01675729. DOI: 10.1016/j.surfrep.2013.03.001. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfrep.2013.03.001>.

- [83] A. S. Racz and M. Menyhard, "XPS depth profiling of nano-layers by a novel trial-and-error evaluation procedure," *Scientific Reports*, vol. 14, no. 1, pp. 1–11, 2024, ISSN: 20452322. DOI: 10.1038/s41598-024-69495-0. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-69495-0>.
- [84] M. Kot, "In-operando hard X-ray photoelectron spectroscopy study on the resistive switching physics of HfO₂-based RRAM," no. June 2014, pp. 24–25, 2014.
- [85] S. Tougaard, "Practical guide to the use of backgrounds in quantitative XPS," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 39, no. 1, 2021, ISSN: 0734-2101. DOI: 10.1116/6.0000661.
- [86] I. Rousso and A. Deshpande, "Applications of Atomic Force Microscopy in HIV-1 Research," *Viruses*, vol. 14, no. 3, pp. 1–14, 2022, ISSN: 19994915. DOI: 10.3390/v14030648.
- [87] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology," *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, no. 1, 2007, ISSN: 00346748. DOI: 10.1063/1.2432410.
- [88] S. Yao, H. Li, S. Pang, B. Zhu, X. Zhang, and S. Fatikow, "A Review of Computer Microvision-Based Precision Motion Measurement: Principles, Characteristics, and Applications," *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 70, pp. 1–28, 2021, ISSN: 15579662. DOI: 10.1109/TIM.2021.3065436.
- [89] A. S. Ali, "Application of Nanomaterials in Environmental Improvement," *Nanotechnology and the Environment*, pp. 1–13, 2016.
- [90] G. P. Watson, S. D. Berger, J. A. Liddle, and W. K. Waskiewicz, "A background dose proximity effect correction technique for scattering with angular limitation projection electron lithography implemented in hardware," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 13, no. 6, pp. 2504–2507, 1995, ISSN: 1071-1023. DOI: 10.1116/1.588382.
- [91] M. Åstrand, T. Frisk, H. Ohlin, and U. Vogt, "Understanding dose correction for high-resolution 50 kV electron-beam lithography on thick resist layers," *Micro and Nano Engineering*, vol. 16, no. February, p. 100141, 2022, ISSN: 25900072. DOI: 10.1016/j.mne.2022.100141. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.mne.2022.100141>.
- [92] W. Koczorowski *et al.*, "CMOS-compatible fabrication method of graphene-based micro devices," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 67, no. February, pp. 92–97, 2017, ISSN: 13698001. DOI: 10.1016/j.mssp.2017.05.021.

-
- [93] Q. Technologies Ltd, “Q150T S/E/ES Sample Preparation System Instruction Manual For technical and applications advice plus our on-line shop for spares and consumable parts visit www.quorumtech.com,” no. 6, [Online]. Available: <http://www.quorumtech.com>.
- [94] A. Baptista, F. J. Silva, J. Porteiro, J. L. Míguez, G. Pinto, and L. Fernandes, “On the Physical Vapour Deposition (PVD): Evolution of Magnetron Sputtering Processes for Industrial Applications,” *Procedia Manufacturing*, vol. 17, pp. 746–757, 2018, ISSN: 23519789. DOI: 10.1016/j.promfg.2018.10.125. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.10.125>.
- [95] P. J. Kelly and R. D. Arnell, “Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications,” *Vacuum*, vol. 56, no. 3, pp. 159–172, 2000, ISSN: 0042207X. DOI: 10.1016/S0042-207X(99)00189-X.
- [96] C. Chen, Y. Cheng, Q. Dai, and H. Song, “Radio Frequency Magnetron Sputtering Deposition of TiO₂ Thin Films and Their Perovskite Solar Cell Applications,” *Scientific Reports*, vol. 5, no. December, pp. 1–12, 2015, ISSN: 20452322. DOI: 10.1038/srep17684.
- [97] H. H. Berger, “Contact Resistance and Contact Resistivity,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 119, no. 4, p. 507, 1972, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.2404240. [Online]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2404240>.
- [98] S. Guo, G. Gregory, A. M. Gabor, W. V. Schoenfeld, and K. O. Davis, “Detailed investigation of TLM contact resistance measurements on crystalline silicon solar cells,” *Solar Energy*, vol. 151, pp. 163–172, 2017, ISSN: 0038092X. DOI: 10.1016/j.solener.2017.05.015. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2017.05.015>.
- [99] S. Grover, S. Sahu, P. Zhang, K. O. Davis, and S. K. Kurinec, “Standardization of Specific Contact Resistivity Measurements using Transmission Line Model (TLM),” *IEEE International Conference on Microelectronic Test Structures*, vol. 2020-May, 2020. DOI: 10.1109/ICMTS48187.2020.9107911.
- [100] S. Banerjee, L. Cao, Y. S. Ang, L. K. Ang, and P. Zhang, “Reducing contact resistance in two-dimensional-material-based electrical contacts by roughness engineering,” *Physical Review Applied*, vol. 13, no. 6, p. 1, 2020, ISSN: 23317019. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.13.064021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.13.064021>.
- [101] K. Nagashio, T. Nishimura, K. Kita, and A. Toriumi, “Contact resistivity and current flow path at metal/graphene contact,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 14, pp. 2012–2015, 2010, ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.3491804.

- [102] P. C. Shen *et al.*, “Ultralow contact resistance between semimetal and monolayer semiconductors,” *Nature*, vol. 593, no. 7858, pp. 211–217, 2021, ISSN: 14764687. DOI: 10.1038/s41586-021-03472-9.
- [103] I. Moon, M. S. Choi, S. Lee, A. Nipane, J. Hone, and W. J. Yoo, “Analytical measurements of contact resistivity in two-dimensional WSe₂ field-effect transistors,” *2D Materials*, vol. 8, no. 4, 2021, ISSN: 20531583. DOI: 10.1088/2053-1583/ac1adb.
- [104] X. Zhang *et al.*, “Doping transition metal in PdSeO₃ atomic layers by aqueous cation exchange: A new doping protocol for a new 2D photocatalyst,” *Chinese Chemical Letters*, vol. 33, no. 8, pp. 3739–3744, 2022, ISSN: 10018417. DOI: 10.1016/j.cclet.2021.10.088.
- [105] M. Naftaly *et al.*, “Sheet resistance measurements of conductive thin films: A comparison of techniques,” *Electronics (Switzerland)*, vol. 10, no. 8, 2021, ISSN: 20799292. DOI: 10.3390/electronics10080960.
- [106] F. S. Oliveira, R. B. Cipriano, F. T. da Silva, E. C. Romão, and C. A. dos Santos, “Simple analytical method for determining electrical resistivity and sheet resistance using the van der Pauw procedure,” *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, pp. 1–8, 2020, ISSN: 20452322. DOI: 10.1038/s41598-020-72097-1. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72097-1>.
- [107] X. Yu *et al.*, “Atomically thin noble metal dichalcogenide: A broadband mid-infrared semiconductor,” *Nature Communications*, vol. 9, no. 1, pp. 1–9, 2018, ISSN: 20411723. DOI: 10.1038/s41467-018-03935-0.
- [108] J. Shi *et al.*, “Chemical Vapor Deposition Grown Large-Scale Atomically Thin Platinum Diselenide with Semimetal-Semiconductor Transition,” *ACS Nano*, vol. 13, no. 7, pp. 8442–8451, 2019, ISSN: 1936086X. DOI: 10.1021/acsnano.9b04312.
- [109] M. O’Brien *et al.*, “Raman Characterization of Platinum Diselenide Thin Films,” Tech. Rep.
- [110] J. Raczyński, E. Nowak, M. Nowicki, S. El-Ahmar, M. Szybowicz, and W. Koczorowski, “Studies of temperature-dependent Raman spectra of thin PtSe₂ layers on Al₂O₃ substrate,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 297, no. July, 2023, ISSN: 09215107. DOI: 10.1016/j.mseb.2023.116728.
- [111] K. Li, T. Wang, W. Wang, and X. Gao, “Lattice vibration properties of MoS₂/PtSe₂ heterostructures,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 820, Apr. 2020, ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153192.
- [112] C. An *et al.*, “Structural, vibrational and electrical properties of type-II Dirac semimetal PtSe₂ under high pressure,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 31, no. 41, 2019, ISSN: 1361648X. DOI: 10.1088/1361-648X/ab315e.

- [113] K. Kwiecień, W. Koczorowski, and T. Grzela, “Effect of surface preparation on PtSe₂ crystal surface morphology,” *Surface Science*, vol. 727, no. July 2022, p. 122181, 2023, ISSN: 00396028. DOI: 10.1016/j.susc.2022.122181. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2022.122181>.
- [114] H. Zobeiri, S. Xu, Y. Yue, Q. Zhang, Y. Xie, and X. Wang, “Effect of temperature on Raman intensity of nm-thick WS₂: Combined effects of resonance Raman, optical properties, and interface optical interference,” *Nanoscale*, vol. 12, no. 10, pp. 6064–6078, 2020, ISSN: 20403372. DOI: 10.1039/c9nr10186a.
- [115] D. Kong *et al.*, “Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ films with vertically aligned layers,” *Nano Letters*, vol. 13, no. 3, pp. 1341–1347, 2013, ISSN: 15306984. DOI: 10.1021/nl400258t.
- [116] W. Jiang *et al.*, “Large-area high quality PtSe₂ thin film with versatile polarity,” *InfoMat*, vol. 1, no. 2, pp. 260–267, 2019, ISSN: 25673165. DOI: 10.1002/inf2.12013.
- [117] M. Tharrault *et al.*, “Raman spectroscopy of monolayer to bulk PtSe₂ exfoliated crystals,” *2D Materials*, vol. 11, no. 2, p. 25011, 2024. DOI: 10.1088/2053-1583/ad1e79. [Online]. Available: <https://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/ad1e79>.
- [118] R. F. Hampson and R. F. Walker, “Vapor pressures of platinum, iridium, and rhodium,” *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, vol. 65A, no. 4, p. 289, 1961, ISSN: 0022-4332. DOI: 10.6028/jres.065a.034.
- [119] W. Xu, Q. Song, G. Song, and Q. Yao, “The vapor pressure of Se and SeO₂ measurement using thermogravimetric analysis,” *Thermochimica Acta*, vol. 683, p. 178480, 2020, ISSN: 00406031. DOI: 10.1016/j.tca.2019.178480. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178480>.
- [120] X. Zhang and J. P. Wang, “High saturation magnetization and low magnetic anisotropy Fe-CN martensite thin film,” *Applied Physics Letters*, vol. 114, no. 15, pp. 1–5, 2019, ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.5088969.
- [121] P. Weightman, E. D. Roberts, and C. E. Johnson, “L_{2,3}MM Auger processes in selenium,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 8, no. 4, pp. 550–566, 1975, ISSN: 00223719. DOI: 10.1088/0022-3719/8/4/023.
- [122] N. Comini, T. Huthwelker, J. T. Diulus, J. Osterwalder, and Z. Novotny, “Factors influencing surface carbon contamination in ambient-pressure x-ray photoelectron spectroscopy experiments,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 39, no. 4, 2021, ISSN: 0734-2101. DOI: 10.1116/6.0001013.

- [123] J. Carpena-Núñez *et al.*, “Isolating the Roles of Hydrogen Exposure and Trace Carbon Contamination on the Formation of Active Catalyst Populations for Carbon Nanotube Growth,” *ACS Nano*, vol. 13, no. 8, pp. 8736–8748, 2019, ISSN: 1936086X. DOI: 10.1021/acsnano.9b01382.
- [124] I. Dionisieiev, V. Marinova, K. Buchkov, H. Dikov, I. Avramova, and D. Dimitrov, “Synthesis and Characterizations of 2D Platinum Diselenide,” vol. 2, p. 22, 2020. DOI: 10.3390/ciwc2020-06815.
- [125] F. Neuberger *et al.*, “From Bulk to Atoms: The Influence of Particle and Cluster Size on the Hydrogen Evolution Reaction,” *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, vol. 234, no. 5, pp. 847–865, 2020, ISSN: 09429352. DOI: 10.1515/zpch-2019-1424.
- [126] et al C. D. Wanger, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 1979, p. 190, ISBN: 0962702625.
- [127] M. Sojková *et al.*, “Growth of PtSe2 few-layer films on NbN superconducting substrate,” *Applied Physics Letters*, vol. 119, no. 1, pp. 1–6, 2021, ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/5.0053309.
- [128] F. Bonell *et al.*, “High carrier mobility in single-crystal PtSe₂ grown by molecular beam epitaxy on ZnO(0001),” *2D Materials*, vol. 9, no. 1, p. 015015, Jan. 2022, ISSN: 2053-1583. DOI: 10.1088/2053-1583/ac37aa. [Online]. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/ac37aa>.
- [129] Y. Sugawara, T. Minobe, S. Orisaka, T. Uchihashi, T. Tsukamoto, and S. Morita, “Non-contact AFM images measured on Si(111)3 × 3-Ag and Ag(111) surfaces,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 27, no. 5, pp. 456–461, 1999, ISSN: 01422421. DOI: 10.1002/(sici)1096-9918(199905/06)27:5/6<456::aid-sia536>3.0.co;2-i.
- [130] et al. W. Mortelmans, “Peculiar alignment and strain of 2D WSe2 grown by van der Waals epitaxy on reconstructed sapphire surfaces,” *Nanotechnology* 30, vol. 465601, pp. 0–12, 2019. DOI: 10.1088/1361-6528/ab3c9b.
- [131] L. Su, Y. Zhang, Y. Yu, and L. Cao, “Dependence of coupling of quasi 2-D MoS2 with substrates on substrate types, probed by temperature dependent Raman scattering,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 9, pp. 4920–4927, 2014, ISSN: 20403372. DOI: 10.1039/c3nr06462j.
- [132] L. Su, Y. Yu, L. Cao, and Y. Zhang, “In Situ Monitoring of the Thermal-Annealing Effect in a Monolayer of MoS2,” *Physical Review Applied*, vol. 7, no. 3, pp. 1–11, 2017, ISSN: 23317019. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.7.034009.
- [133] S. Tang, L. Fu, H. Gu, A. Huang, S. Yang, and R. Lv, “Improved Mechanical Properties of Alumina Ceramics Using Plasma-Assisted Milling Technique,” *Materials*, vol. 16, no. 3, 2023, ISSN: 19961944. DOI: 10.3390/ma16031128.

- [134] G. Y. Guo and W. Y. Liang, "The electronic structures of platinum dichalcogenides: PtS 2 , PtSe 2 and PtTe 2 The electronic structures of platinum dichalcogenides: PtS, PtSe, and PtTe," *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 19, pp. 995–1008, 1986. [Online]. Available: <http://iopscience.iop.org/0022-3719/19/7/011>.
- [135] J. Zygmontowicz, M. Piatek, A. Miazga, K. Konopka, and W. Kaszuwara, "Dilatometric sintering study and characterization of Alumina-nickel composites," *Processing and Application of Ceramics*, vol. 12, no. 2, pp. 111–117, 2018, ISSN: 24061034. DOI: 10.2298/pac1802111z.
- [136] A. Kjekshus, A. Nylund, S. Rundqvist, E. Varde, and G. Westin, "High Temperature X-Ray Study of the Thermal Expansion of Pd₉Se₈ and Rh₉S₈," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 14, pp. 1623–1626, 1960, ISSN: 0904-213X. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.14-1623.
- [137] X. Hu, P. Yasaei, J. Jokisaari, S. Ögüt, A. Salehi-Khojin, and R. F. Klie, "Mapping Thermal Expansion Coefficients in Freestanding 2D Materials at the Nanometer Scale," *Physical Review Letters*, vol. 120, no. 5, pp. 1–6, 2018, ISSN: 10797114. DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.055902.
- [138] P. Radomski and M. J. Szary, "Transition metals vs. chalcogens: The impact on NO_x adsorption on MoS₂, MoSe₂ and WS₂ transition-metal dichalcogenides," *Acta Materialia*, vol. 272, no. January, 2024, ISSN: 13596454. DOI: 10.1016/j.actamat.2024.119949.
- [139] M. Szybowicz, W. Bała, K. Fabisiak, K. Paprocki, and M. Drozdowski, "The molecular structure ordering and orientation of the metallo-phthalocyanine CoPc, ZnPc, CuPc, and MgPc thin layers deposited on silicon substrate, as studied by micro-Raman spectroscopy," *Journal of Materials Science*, vol. 46, no. 20, pp. 6589–6595, 2011, ISSN: 00222461. DOI: 10.1007/s10853-011-5607-4.
- [140] R. Luo *et al.*, "Van der Waals interfacial reconstruction in monolayer transition-metal dichalcogenides and gold heterojunctions," *Nature Communications*, vol. 11, no. 1, pp. 1–12, 2020, ISSN: 20411723. DOI: 10.1038/s41467-020-14753-8. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-020-14753-8>.
- [141] R. Rao *et al.*, "Spectroscopic evaluation of charge-transfer doping and strain in graphene/ MoS₂ heterostructures," *Physical Review B*, vol. 99, no. 19, p. 195401, 2019, ISSN: 24699969. DOI: 10.1103/PhysRevB.99.195401. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.195401>.
- [142] S. E. Panasci *et al.*, "Strain, Doping, and Electronic Transport of Large Area Monolayer MoS₂ Exfoliated on Gold and Transferred to an Insulating Substrate," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 13, no. 26, pp. 31248–31259, 2021, ISSN: 19448252. DOI: 10.1021/acsaami.1c05185.

- [143] N. S. Mueller *et al.*, “Evaluating arbitrary strain configurations and doping in graphene with Raman spectroscopy,” *2D Materials*, vol. 5, no. 1, 2018, ISSN: 20531583. DOI: 10.1088/2053-1583/aa90b3. arXiv: 1703.09592.
- [144] Y. Jing, B. Liu, X. Zhu, F. Ouyang, J. Sun, and Y. Zhou, “Tunable electronic structure of two-dimensional transition metal chalcogenides for optoelectronic applications,” *Nanophotonics*, vol. 9, no. 7, pp. 1675–1694, 2020, ISSN: 21928614. DOI: 10.1515/nanoph-2019-0574.
- [145] B. Attarimashalkoubek *et al.*, “Effects of Ti buffer layer on retention and electrical characteristics of Cu-based conductive-bridge random access memory (CBRAM),” *ECS Solid State Letters*, vol. 3, no. 10, pp. 120–122, 2014, ISSN: 21628750. DOI: 10.1149/2.0031410ssl.
- [146] L. Becerra *et al.*, “Strategies for CMOS low equivalent oxide thickness achievement with high- κ oxides grown on Si(001) by MBE,” *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 1073, no. 001, pp. 37–42, 2008, ISSN: 02729172. DOI: 10.1557/proc-1073-h03-08.
- [147] G. Dushaq, A. Nayfeh, and M. Rasras, “Complementary metal oxide semiconductor (CMOS) compatible gallium arsenide metal-semiconductor-metal photodetectors (GaAs MSMPDs) on silicon using ultra-thin germanium buffer layer for visible photonic applications,” *Journal of Applied Physics*, vol. 126, no. 19, 2019, ISSN: 10897550. DOI: 10.1063/1.5120705.
- [148] S. El-Ahmar, W. Koczorowski, A. A. Poźniak, P. Kuświk, W. Strupiński, and R. Czajka, “Graphene-based magnetoresistance device utilizing strip pattern geometry,” *Applied Physics Letters*, vol. 110, no. 4, 2017, ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.4974938. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4974938>.
- [149] S. El-Ahmar, W. Koczorowski, and M. Oszwaldowski, “Using double Hall sensor structure to greatly reduce voltage offset in epitaxial graphene,” *Journal of Applied Physics*, vol. 125, no. 10, 2019, ISSN: 10897550. DOI: 10.1063/1.5050376.
- [150] S. El-Ahmar *et al.*, “Planar configuration of extraordinary magnetoresistance for 2D-material-based magnetic field sensors,” *Sensors and Actuators, A: Physical*, vol. 296, pp. 249–253, Sep. 2019, ISSN: 09244247. DOI: 10.1016/j.sna.2019.07.016.
- [151] X. Cong, X. L. Liu, M. L. Lin, and P. H. Tan, “Application of Raman spectroscopy to probe fundamental properties of two-dimensional materials,” *npj 2D Materials and Applications*, vol. 4, no. 1, pp. 1–12, 2020, ISSN: 23977132. DOI: 10.1038/s41699-020-0140-4. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/s41699-020-0140-4>.
- [152] S. Zhao *et al.*, “A Se vacancy induced localized Raman mode in two-dimensional MoSe₂ grown by CVD,” pp. 1–16, 2019. arXiv: 1904.09789. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/1904.09789>.

- [153] F. Qi *et al.*, “The Effect of Sputtering Target Density on the Crystal and Electronic Structure of Epitaxial BaTiO₃ Thin Films,” 2024.
- [154] T. Hanawa, “A comprehensive review of techniques for biofunctionalization of titanium,” *Journal of Periodontal and Implant Science*, vol. 41, no. 6, pp. 263–272, 2011, ISSN: 20932278. DOI: 10.5051/jpis.2011.41.6.263.
- [155] V. V. Atuchin, V. G. Kesler, N. V. Pervukhina, and Z. Zhang, “Ti 2p and O 1s core levels and chemical bonding in titanium-bearing oxides,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 152, no. 1-2, pp. 18–24, 2006, ISSN: 03682048. DOI: 10.1016/j.elspec.2006.02.004.
- [156] G. Silversmit, G. De Doncker, and R. De Gryse, “A Mineral TiO₂(001) Anatase Crystal Examined by XPS,” *Surface Science Spectra*, vol. 9, no. 1, pp. 21–29, 2002, ISSN: 1055-5269. DOI: 10.1116/11.20020701.
- [157] M. A. Ehsan, V. McKee, R. Naeem, A. S. Hakeem, and M. Mazhar, “Aerosol assisted chemical vapor deposition of magnesium orthotitanate (Mg₂TiO₄) films from a trinuclear molecular precursor,” *Polyhedron*, vol. 133, no. May, pp. 179–186, 2017, ISSN: 02775387. DOI: 10.1016/j.poly.2017.05.035.
- [158] M. Zhang, Q. Pei, W. Chen, L. Liu, T. He, and P. Chen, “Room temperature synthesis of reduced TiO₂ and its application as a support for catalytic hydrogenation,” *RSC Advances*, vol. 7, no. 8, pp. 4306–4311, 2017, ISSN: 20462069. DOI: 10.1039/c6ra26667c. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA26667C>.
- [159] A. Barrie, I. W. Drummond, and Q. C. Herd, “Correlation of calculated and measured 2p spin-orbit splitting by electron spectroscopy using monochromatic x-radiation,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 5, no. 1, pp. 217–225, 1974, ISSN: 03682048. DOI: 10.1016/0368-2048(74)85013-9.
- [160] E. Paparazzo, “On the interpretation of XPS spectra of metal (Pt, Pt-Sn) nanoparticle/graphene systems,” *Carbon*, vol. 63, pp. 578–581, 2013, ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.07.004. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.004>.
- [161] M. Shenasa, S. Sainkar, and D. Lichtman, “XPS study of some selected selenium compounds,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 40, no. 4, pp. 329–337, 1986, ISSN: 03682048. DOI: 10.1016/0368-2048(86)80043-3.
- [162] W. Xie, R. Li, and Q. Xu, “Enhanced photocatalytic activity of Se-doped TiO₂ under visible light irradiation,” *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, pp. 1–11, 2018, ISSN: 20452322. DOI: 10.1038/s41598-018-27135-4. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-018-27135-4>.

- [163] C. Sanchez-Perez *et al.*, “Accessing new 2D semiconductors with optical band gap: Synthesis of iron-intercalated titanium diselenide thin films: Via LPCVD,” *RSC Advances*, vol. 8, no. 40, pp. 22 552–22 558, 2018, ISSN: 20462069. DOI: 10.1039/c8ra03174f.
- [164] S. Park, C. H. Champness, and I. Shih, “Characteristics of XPS Se 3d peaks in crystalline Bridgman CuInSe_{2+x} with added sodium in the melt,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 205, pp. 23–28, 2015, ISSN: 03682048. DOI: 10.1016/j.elspec.2015.07.008. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2015.07.008>.
- [165] E. New *et al.*, “Organic photovoltaic cells utilising ZnO electron extraction layers produced through thermal conversion of ZnSe,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 45, pp. 19 201–19 207, 2014, ISSN: 20507496. DOI: 10.1039/c4ta04459b.
- [166] M. H. Engelhard, D. R. Baer, A. Herrera-Gomez, and P. M. A. Sherwood, “Introductory guide to backgrounds in XPS spectra and their impact on determining peak intensities,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 38, no. 6, 2020, ISSN: 0734-2101. DOI: 10.1116/6.0000359.
- [167] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, “Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni,” *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 7, pp. 2717–2730, 2011, ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051.
- [168] M. C. Sabuda, C. E. Rosenfeld, T. D. DeJournett, K. Schroeder, K. Wuolo-Journey, and C. M. Santelli, “Fungal Bioremediation of Selenium-Contaminated Industrial and Municipal Wastewaters,” *Frontiers in Microbiology*, vol. 11, no. September, 2020, ISSN: 1664302X. DOI: 10.3389/fmicb.2020.02105.
- [169] O. Kondrat, R. Holomb, V. Mitsa, M. Veres, and N. Tsud, “Structural investigation of As-Se chalcogenide thin films with different compositions: Formation, characterization and peculiarities of volume and near-surface nanolayers,” *Functional Materials*, vol. 24, no. 4, pp. 547–554, 2017, ISSN: 22182993. DOI: 10.15407/fm24.04.547.
- [170] M. Cheng, H. Fan, Y. Song, Y. Cui, and R. Wang, “Interconnected hierarchical NiCo₂O₄ microspheres as high-performance electrode materials for supercapacitors,” *Dalton Transactions*, vol. 46, no. 28, pp. 9201–9209, 2017, ISSN: 14779234. DOI: 10.1039/c7dt01289f.
- [171] D. Xiong, W. Li, and L. Liu, “Vertically aligned porous Nickel(II) hydroxide nanosheets supported on carbon paper with long-term oxygen evolution performance,” *Chemistry - An Asian Journal*, vol. 12, no. 5, pp. 543–551, 2017, ISSN: 1861471X. DOI: 10.1002/asia.201601590.

- [172] N. Kitchamsetti *et al.*, “DFT and experimental investigations on the photocatalytic activities of NiO nanobelts for removal of organic pollutants,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 855, p. 157337, 2021, ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157337. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157337>.
- [173] M. Brun, A. Berthet, and J. C. Bertolini, “XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 104, no. 1-3, pp. 55–60, 1999, ISSN: 03682048. DOI: 10.1016/s0368-2048(98)00312-0.
- [174] Y. Ding *et al.*, “The influence of carbon surface chemistry on supported palladium nanoparticles in heterogeneous reactions,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 480, no. November 2017, pp. 175–183, 2016, ISSN: 10957103. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.07.018.
- [175] Y. Wu *et al.*, “Syntheses, characterizations and water-electrolysis properties of 2D α - and β -PdSeO₃ bulk and nanosheet semiconductors,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 297, no. December 2020, p. 122018, 2021, ISSN: 1095726X. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122018>.
- [176] D. Dang *et al.*, “High-Performance, Ultralow Platinum Membrane Electrode Assembly Fabricated by In Situ Deposition of a Pt Shell Layer on Carbon-Supported Pd Nanoparticles in the Catalyst Layer Using a Facile Pulse Electrodeposition Approach,” *ACS Catalysis*, vol. 5, no. 7, pp. 4318–4324, 2015, ISSN: 21555435. DOI: 10.1021/acscatal.5b00030.
- [177] G. Polzonetti, M. V. Russo, G. Infante, and A. Furlani, “The interface between aluminium and a rod-like organometallic Pd-containing polymer film investigated by XPS,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 85, no. 1-2, pp. 73–80, 1997, ISSN: 03682048. DOI: 10.1016/s0368-2048(96)03087-3.
- [178] P. Qu *et al.*, “A novel strategy to design PtPd bimetallic catalysts for efficient methane combustion,” *Catalysis Communications*, vol. 135, no. June 2019, p. 105900, 2020, ISSN: 15667367. DOI: 10.1016/j.catcom.2019.105900. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105900>.
- [179] H. Hagiwara, M. Nagatomo, C. Seto, S. Ida, and T. Ishihara, “Dye modification effects on TaON for photocatalytic hydrogen production from water,” *Catalysts*, vol. 3, no. 3, pp. 614–624, 2013, ISSN: 20734344. DOI: 10.3390/catal3030614.
- [180] Z. Yu *et al.*, “Low-Coordinated Pd Site within Amorphous Palladium Selenide for Active, Selective, and Stable H₂O₂ Electrosynthesis,” *Advanced Materials*, vol. 35, no. 6, pp. 1–10, 2023, ISSN: 15214095. DOI: 10.1002/adma.202208101. [Online]. Available: YU2023.

- [181] X. Wang, W. Qarony, P. K. Cheng, M. Ismail, and Y. H. Tsang, "Photoluminescence of PdS₂ and PdSe₂ quantum dots," *RSC Advances*, vol. 9, no. 65, pp. 38 077–38 084, 2019, ISSN: 20462069. DOI: 10.1039/c9ra07445g.
- [182] Y. Fan, Y. Zhuo, and L. Li, "SeO₂ adsorption on CaO surface: DFT and experimental study on the adsorption of multiple SeO₂ molecules," *Applied Surface Science*, vol. 420, pp. 465–471, 2017, ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.04.233. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.233>.
- [183] M. D. Siao *et al.*, "Two-dimensional electronic transport and surface electron accumulation in MoS₂," *Nature Communications*, vol. 9, no. 1, 2018, ISSN: 20411723. DOI: 10.1038/s41467-018-03824-6. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-018-03824-6>.
- [184] C. H. Lee *et al.*, "Tungsten Ditelluride: A layered semimetal," *Scientific Reports*, vol. 5, pp. 1–8, 2015, ISSN: 20452322. DOI: 10.1038/srep10013.
- [185] H. J. Chuang *et al.*, "Low-Resistance 2D/2D Ohmic Contacts: A Universal Approach to High-Performance WSe₂, MoS₂, and MoSe₂ Transistors," *Nano Letters*, vol. 16, no. 3, pp. 1896–1902, 2016, ISSN: 15306992. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b05066.
- [186] M. Yang, Z. Ye, M. A. Iqbal, H. Liang, and Y. J. Zeng, "Progress on two-dimensional binary oxide materials," *Nanoscale*, vol. 14, no. 27, pp. 9576–9608, 2022, ISSN: 20403372. DOI: 10.1039/d2nr01076c.
- [187] D. J. Late, T. Doneux, and M. Bougouma, "Single-layer MoSe₂ based NH₃ gas sensor," *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 23, 2014, ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.4903358.
- [188] A. Allain, J. Kang, K. Banerjee, and A. Kis, "Electrical contacts to two-dimensional semiconductors," *Nature Materials*, vol. 14, no. 12, pp. 1195–1205, 2015, ISSN: 14764660. DOI: 10.1038/nmat4452. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat4452>.
- [189] Y. Zheng, J. Gao, C. Han, and W. Chen, "Ohmic Contact Engineering for Two-Dimensional Materials," *Cell Reports Physical Science*, vol. 2, no. 1, p. 100 298, 2021, ISSN: 26663864. DOI: 10.1016/j.xcrp.2020.100298. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100298>.
- [190] J. G. Han, "Recent progress in thin film processing by magnetron sputtering with plasma diagnostics," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 4, 2009, ISSN: 00223727. DOI: 10.1088/0022-3727/42/4/043001.

- [191] P. N. K. Deenapanray, F. D. Aurret, and G. Myburg, "Electrical characterization and annealing behavior of defect introduced in Si during sputter etching in an Ar plasma," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 16, no. 4, pp. 1873–1880, 1998, ISSN: 1071-1023. DOI: 10.1116/1.590100.
- [192] Y. D. Lim, D. Y. Lee, T. Z. Shen, C. H. Ra, J. Y. Choi, and W. J. Yoo, "Si-compatible cleaning process for graphene using low-density inductively coupled plasma," *ACS Nano*, vol. 6, no. 5, pp. 4410–4417, 2012, ISSN: 19360851. DOI: 10.1021/nn301093h.
- [193] P. Bolshakov *et al.*, "Contact Engineering for Dual-Gate MoS₂ Transistors Using O₂ Plasma Exposure," *ACS Applied Electronic Materials*, vol. 1, no. 2, pp. 210–219, 2019, ISSN: 26376113. DOI: 10.1021/acsaelm.8b00059.
- [194] J. He *et al.*, "N- and p-type doping of transition-metal dichalcogenides by Ar plasma treatment and its application in CMOS," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 158, no. November 2022, p. 107347, 2023, ISSN: 13698001. DOI: 10.1016/j.mssp.2023.107347. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107347>.
- [195] T. U. Rahman *et al.*, "Progress in plasma doping semiconductor photocatalysts for efficient pollutant remediation and hydrogen generation," *Separation and Purification Technology*, vol. 320, no. March, p. 124141, 2023, ISSN: 18733794. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124141. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124141>.
- [196] S. Sovizi *et al.*, "Plasma Processing and Treatment of 2D Transition Metal Dichalcogenides: Tuning Properties and Defect Engineering," *Chemical Reviews*, vol. 123, no. 24, pp. 13869–13951, 2023, ISSN: 15206890. DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00147.
- [197] S. Qin and A. McTeer, "Characterization and optimization of a plasma doping process using a pulsed RF-excited B₂H₆ plasma system," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 15, pp. 6759–6767, 2007, ISSN: 02578972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.09.115.
- [198] M. A. Aslam *et al.*, "All van der Waals Semiconducting PtSe₂ Field Effect Transistors with Low Contact Resistance Graphite Electrodes," *Nano Letters*, vol. 24, no. 22, pp. 6529–6537, 2024, ISSN: 15306992. DOI: 10.1021/acs.nanolett.4c00956.

Spis tabel

2.1	Zestawienie stałej sieci krystalicznej (a) oraz długości wiązań w $PtSe_2$	9
2.2	Zestawienie wybranych układów elektronowych z kanałem aktywnym $PtSe_2$	11
3.1	Oznaczenia próbek warstwowych i kryształu objętościowego $PtSe_2$	13
3.2	Oznaczenia badanych układów metal / $PtSe_2$. .	14
4.1	Zestawienie wyznaczonych wartości położenia modów Ramana dla badanych układów $PtSe_2$ oraz porównanie z wybranymi danymi literaturowymi .	30
4.2	Zestawienie wartości stosunków intensywności integralnej modów IA_{1g} / IE_g w funkcji grubości warstwy $PtSe_2$	31
4.3	Dopasowane parametry wiązań w widmie XPS stanów Pt4f oraz Se3d w kryształach $PtSe_2$	35
4.4	Wyznaczony średni skład atomowy dla kryształu objętościowego oraz eksfoliowanego płátka wyznaczony z wykorzystaniem pomiarów EDS $PtSe_2$. .	38
4.5	Dopasowane wartości współczynników temperaturowych χ oraz współczynnik korelacji liniowej (R) dla układów $PtSe_2 / Al_2O_3$ [110]	42
4.6	Wyznaczone wartości ω_0 dla badanych układów (na podstawie równania 4.1) [110]	43

4.7	Dopasowane wartości współczynników funkcji liniowej (wraz z niepewnością dopasowania) dla zależności korelacyjnych (Rys.4.15)	47
5.1	Uśrednione wartości przesunięć ramanowskich modów E_g oraz A_{1g} oraz stosunków intensywności modów w pikie IA_{1g} / IE_g dla warstw metalicznych o grubości 10 [nm] osadzonych na kryształach $PtSe_2$	51
5.2	Wyznaczone wartości średnie parametru FWHM modów E_g oraz A_{1g} $PtSe_2$ dla badanych układów zawierających warstwę metaliczną o grubości 10 [nm]	52
5.3	Uśrednione wartości położenia modów E_g oraz A_{1g} oraz stosunków intensywności modów w pikie IA_{1g} / IE_g , dla badanych warstw metalicznych o grubości 15 [nm] osadzonych na kryształach $PtSe_2$	54
5.4	Uśrednione wartości FWHM modów E_g oraz A_{1g} $PtSe_2$ dla układów zawierających warstwę metaliczną o grubości 15 [nm]	55
6.1	Parametry dopasowania krzywych eksponencjalnych zaniku modów $PtSe_2$ dla rozpatrywanych grubości warstwy $PtSe_2$ oraz współczynniki liniowe wzrostu intensywności modów A_{1g} podłoża [76]	124
6.2	Parametry czasowe degradacji warstwy $PtSe_2$ wyznaczone na podstawie wykresów stosunków intensywności modów warstwy do intensywności modu podłoża Al_2O_3 [76]	125
6.3	Wyznaczone parametry elektryczne wytworzonej struktury TLM wykorzystującej kanał aktywny 3ML $PtSe_2$ (niepewności przypadkowe podano w nawiasach) [76]	127
10.1	Dekonwolucja modów pochodzących od układu Ti10 / $PtSe_2$ (H). Ti10 / $PtSe_2$ / Ti10 / $PtSe_2$H	149
10.2	Dekonwolucja modów pochodzących od układu Ti15 / $PtSe_2$ (H). Ti15 / $PtSe_2$ / Ti15 / $PtSe_2$H	151

10.3	Dekonwolucja modów pochodzących od układu Cr10 / $PtSe_2$ (H). Cr10 / $PtSe_2$ / Cr10 / $PtSe_2H$	154
10.4	Dekonwolucja modów pochodzących od układu Cr15 / $PtSe_2$ (H). Cr15 / $PtSe_2$ / Cr15 / $PtSe_2H$	156
10.5	Dekonwolucja modów pochodzących od układu Ni10 / $PtSe_2$ (H). Ni10 / $PtSe_2$ / Ni10 / $PtSe_2H$	159
10.6	Dekonwolucja modów pochodzących od układu Ni15 / $PtSe_2$ (H). Ni15 / $PtSe_2$ / Ni15 / $PtSe_2H$	161
10.7	Dekonwolucja modów pochodzących od układu Pd10 / $PtSe_2$ (H). Pd10 / $PtSe_2$ / Pd10 / $PtSe_2H$	164
10.8	Dekonwolucja modów pochodzących od układu Pd15 / $PtSe_2$ (H). Pd15 / $PtSe_2$ / Pd15 / $PtSe_2H$	169
10.9	Dekonwolucja modów pochodzących od układu Pt10 / $PtSe_2$ (H). Pt10 / $PtSe_2$ / Pt10 / $PtSe_2H$	172
10.10	Dekonwolucja modów pochodzących od układu Pt15 / $PtSe_2$ (H). Pt15 / $PtSe_2$ / Pt15 / $PtSe_2H$	174

Spis figur

2.1	Struktura krystaliczna $PtSe_2$ dla faz 1H oraz 1T [54]	8
2.2	Struktura pasmowa w funkcji ilości monomolekularnych warstw $PtSe_2$ [60]	10
3.1	Schematyczny układ do spektroskopii ramanowskiej [80]	15
3.2	Schemat układu do spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego XPS [84]	17
3.3	Schemat budowy mikroskopu AFM oraz podstawowe tryby pracy [86]	19
3.4	Schemat budowy mikroskopu SEM [89]	20
3.5	Przykładowa struktura TLM wykonana z wykorzystaniem litografii optycznej z trakcie kolejnych procesów: a) strukturyzowany kanał aktywny $PtSe_2$ pokryty emulsją światłoczułą zabezpieczającą z procesie trawienia, b) wywołane ścieżki elektrod do kanału aktywnego, c) struktura końcowa po osadzeniu elektrod metalicznych na powierzchni po procesie <i>lift-off</i>	22
3.6	Schematyczny rysunek układu TLM: a) schemat połączeń elektrodowych wraz z przekrojem poprzecznym, b) zależność szeregową składowych rezystancji w takim układzie.	23
3.7	Schematyczny wykres pomiarów z wykorzystaniem metody TLM [97]	24

4.1	Obserwowane w widmie RS charakterystyczne mo- dy drgań $PtSe_2$ (strzałki określają względne kie- runki drgań atomów Pt i Se) [109]	28
4.2	Porównanie widm ramanowskich uzyskanych dla różnych grubości $PtSe_2$ na podłożu Al_2O_3 oraz kryształu i mechanicznie eksfoliowanego płátka . .	29
4.3	Wykres zależności stosunków intensywności inte- gralnych modów A_{1g} / E_g w funkcji ilości warstw $PtSe_2$. Wartości oznaczone jako P i K odpowiadają: płatkowi i kryształowi $PtSe_2$ [110]	30
4.4	Mapy wyznaczonych parametrów spektralnych modów E_g i A_{1g} dla odpowiadających sobie obsza- rów $12 \times 12 [\mu m^2]$ na powierzchniach badanych układów $PtSe_2$: a) położenia modu E_g , b) położe- nia modu A_{1g} , c) stosunki intensywności integral- nych modów IA_{1g}/IE_g	32
4.5	Rozkłady koncentracji atomowych: Pt, Se oraz O w objętości kryształu $PtSe_2$ otrzymane z wy- korzystaniem pomiarów krzywych dyfuzji XPS. .	33
4.6	Wykres typu Survey w zakresie energii 0-1100 [eV] przedstawiający konfiguracje stanów atomowych oraz ich energie wiązań na powierzchni kryształu objętościowego $PtSe_2$ w RT	34
4.7	Wykresy wysokorozdzielcze w zakresie energii od- powiadającym wiązaniom stanów atomowych: a) Pt4f b) Se3d kryształu $PtSe_2$ w RT	34
4.8	Obrazy AFM próbek o określonej ilości warstw w zakresie 1ML-10ML w badanych układach $PtSe_2 / PtSe_2$ [110]	36
4.9	Obraz powierzchni kryształu $PtSe_2$ uzyskany techniką AFM	36
4.10	Obraz SEM poddanego eksfoliacji mechanicznej kryształu objętościowego $PtSe_2$. HFW=13,8 [μm]	37
4.11	Obrazy SEM oraz mapy rozkładów pierwiastków w analizie EDS uzyskane dla powierzchni płátka $PtSe_2$	39

4.12	Znormalizowane widma RS układów $PtSe_2$ / Al_2O_3 w zakresie temperatur RT–523 [K] dla: a) 1ML $PtSe_2$, b) 2ML $PtSe_2$, c) 3ML $PtSe_2$, d) 5ML $PtSe_2$, e) 10ML $PtSe_2$, f) kryształu objętościowego [110]	40
4.13	Średnia zmiana położenia modów Ramana próbek $PtSe_2$ / Al_2O_3 i kryształu w funkcji temperatury dla modów: a) E_g i, b) mod A_{1g} [110]	41
4.14	Zależności intensywności znormalizowanej modów ramanowskich dla układów $PtSe_2$ / Al_2O_3 w funkcji temperatury: a) modu E_g podczas wzrostu temperatury, b) modu E_g podczas chłodzenia, c) modu A_{1g} podczas wzrostu temperatury i d) modu A_{1g} w czasie zmniejszania temperatury [110]	44
4.15	Wykresy korelacyjne dla układów cienkowarstwowych $PtSe_2$ / Al_2O_3 oraz kryształu objętościowego $PtSe_2$: a) w RT, b) w zakresie temperatur 273–523 [K]. Czerwona strzałka wskazuje kierunek zmian podczas wzrostu temperatury	46
5.1	Uśrednione widma ramanowskie dla badanych układów metal 10 [nm] / $PtSe_2$ bezpośrednio po depozycji metalu	50
5.2	Uśrednione widma Ramana dla układów o grubościach warstwy metalicznych 15 [nm] / $PtSe_2$ bezpośrednio po depozycji metalu	53
5.3	Wykres Survey dla układu Ti15 / $PtSe_2$ (H) . . .	56
5.4	Krzywe dyfuzji dla układu a) Ti10 / $PtSe_2$ b) Ti15 / $PtSe_2$ (linia ciągła bezpośrednio po depozycji metalu; linia przerywana po wygrzaniu do 673 [K])	58
5.5	Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Ti2p a) Ti10 / $PtSe_2$ b) Ti10 / $PtSe_2$ H; c) Ti15 / $PtSe_2$ d) Ti15 / $PtSe_2$ H	60

- 5.6 Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Pt4f a) Ti10 / $PtSe_2$ b) Ti10 / $PtSe_2H$; c) Ti15 / $PtSe_2$ d) Ti15 / $PtSe_2H$ 61
- 5.7 Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Se3d a) Ti10 / $PtSe_2$ b) Ti10 / $PtSe_2H$; c) Ti15 / $PtSe_2$ d) Ti15 / $PtSe_2H$ 63
- 5.8 Wykres typu Survey dla układów a) Cr10 / $PtSe_2(H)$ b) Cr15(H) / $PtSe_2$ 66
- 5.9 Krzywe dyfuzji interfejsu dla układu a) Cr10 / $PtSe_2$ b) Cr15 / $PtSe_2$ (linia ciągła bezpośrednio po depozycji metalu; linia przerywana po wygrzaniu do 673 [K]) 67
- 5.10 Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Cr2p a) Cr10 / $PtSe_2$ b) Cr10 / $PtSe_2H$; c) Cr15 / $PtSe_2$ d) Cr15 / $PtSe_2H$ 68
- 5.11 Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Pt4f a) Cr10 / $PtSe_2$ b) Cr10 / $PtSe_2H$; c) Cr15 / $PtSe_2$ d) Cr15 / $PtSe_2H$ 71
- 5.12 Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Se3d a) Cr10 / $PtSe_2$ b) Cr10 / $PtSe_2H$; c) Cr15 / $PtSe_2$ d) Cr15 / $PtSe_2H$ 74
- 5.13 Wykres typu Survey dla układów a) Ni10 / $PtSe_2(H)$ b) Ni15 / $PtSe_2(H)$ 76
- 5.14 Krzywe dyfuzji interfejsu dla układu a) Ni10 / $PtSe_2$ b) Ni15 / $PtSe_2$ (linia ciągła bezpośrednio po depozycji metalu; linia przerywana po wygrzaniu do 673 [K]) 77
- 5.15 Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Ni2p a) Ni10 / $PtSe_2$ b) Ni10 / $PtSe_2H$; c) Ni15 / $PtSe_2$ d) Ni15 / $PtSe_2H$ 79

- 5.16 Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Pt4f a) Ni10 / $PtSe_2$ b) Ni10 / $PtSe_2H$; c) Ni15 / $PtSe_2$ d) Ni15 / $PtSe_2H$ 81
- 5.17 Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Se3d a) Ni10 / $PtSe_2$ b) Ni10 / $PtSe_2H$; c) Ni15 / $PtSe_2$ d) Ni15 / $PtSe_2H$ 84
- 5.18 Wykres typu Survey dla układów a) Pd10 / $PtSe_2(H)$ b) Pd15 / $PtSe_2(H)$ 87
- 5.19 Krzywe dyfuzji interfejsu dla układu a)Pd10 / $PtSe_2$ b) Pd15 / $PtSe_2$ (linia ciągła bezpośrednio po depozycji metalu; linia przerywana po wygrzaniu do 673 [K]) 88
- 5.20 Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Pd3d a) Pd10 / $PtSe_2$ b) Pd10 / $PtSe_2H$; c) Pd15 / $PtSe_2$ d) Pd15 / $PtSe_2H$ 90
- 5.21 Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Pt4f a) Pd10 / $PtSe_2$ b) Pd10 / $PtSe_2H$; c) Pd15 / $PtSe_2$ d) Pd15 / $PtSe_2H$ 93
- 5.22 Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Se3d a) Pd10 / $PtSe_2$ b) Pd10 / $PtSe_2H$; c) Pd15 / $PtSe_2$ d) Pd15 / $PtSe_2H$ 97
- 5.23 Wykres typu Survey dla układów a) Pt10 / $PtSe_2(H)$ b) Pt15 / $PtSe_2(H)$ 99
- 5.24 Krzywe dyfuzji interfejsu dla układu a)Pt10 / $PtSe_2$ b) Pt15 / $PtSe_2$ (linia ciągła bezpośrednio po depozycji metalu; linia przerywana po wygrzaniu do 673 [K]) 101
- 5.25 Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Pt4f a) Pt10 / $PtSe_2$ b) Pt10 / $PtSe_2H$; c) Pt15 / $PtSe_2$ d) Pt15 / $PtSe_2H$ 102

5.26	Wykresy HR zależności energii wiązania oraz znormalizowanej intensywności w funkcji czasu trawienia dla stanu Se3d a) Pt10 / $PtSe_2$ b) Pt10 / $PtSe_2H$; c) Pt15 / $PtSe_2$ d) Pt15 / $PtSe_2H$	105
5.27	Obrazy mikroskopii SEM dla układu a) Ti10 / $PtSe_2$ b) Ti10 / $PtSe_2H$	108
5.28	Obrazy AFM dla układów a) Ti10 / $PtSe_2$ b) Ti10 / $PtSe_2H$	109
5.29	Obrazy mikroskopii SEM dla układu a) Ti15 / $PtSe_2$ b) Ti15 / $PtSe_2H$	109
5.30	Obrazy AFM dla układów a) Ti15 / $PtSe_2$ b) Ti15 / $PtSe_2H$	110
5.31	Obrazy mikroskopii SEM dla układu a) Cr10 / $PtSe_2$ b) Cr10 / $PtSe_2H$	110
5.32	Obrazy mikroskopii AFM dla układu a) Cr10 / $PtSe_2$ b) Cr10 / $PtSe_2H$	111
5.33	Obrazy SEM dla układów a) Cr15 / $PtSe_2$ b) Cr15 / $PtSe_2H$	112
5.34	Obrazy mikroskopii AFM dla układu a) Cr15 / $PtSe_2$ b) Cr15 / $PtSe_2H$	112
5.35	Obrazy mikroskopii SEM dla układu a) Ni10 / $PtSe_2$ b) Ni10 / $PtSe_2H$	113
5.36	Obrazy AFM dla układów a) Ni10 / $PtSe_2$ b) Ni10 / $PtSe_2H$	114
5.37	Obrazy mikroskopii SEM dla układu a) Ni15 / $PtSe_2$ b) Ni15 / $PtSe_2H$	114
5.38	Obrazy AFM dla układów a) Ni15 / $PtSe_2$ b) Ni15 / $PtSe_2H$	115
5.39	Obrazy mikroskopii SEM dla układu a) Pd10 / $PtSe_2$ b) Pd10 / $PtSe_2H$	115
5.40	Obrazy AFM dla układów a) Pd10 / $PtSe_2$ b) Pd10 / $PtSe_2H$	116
5.41	Obrazy mikroskopii SEM dla układu a) Pd15 / $PtSe_2$ b) Pd15 / $PtSe_2H$	117

5.42	Obrazy AFM dla układów a) Pd15 / $PtSe_2$ b) Pd15 / $PtSe_2H$	117
5.43	Obrazy mikroskopii SEM dla układu a) Pt10 / $PtSe_2$ b) Pt10 / $PtSe_2H$	118
5.44	Obrazy AFM dla układów a) Pt10 / $PtSe_2$ b) Pt10 / $PtSe_2H$	118
5.45	Obrazy mikroskopii SEM dla układu a) Pt15 / $PtSe_2$ b) Pt15 / $PtSe_2H$	119
5.46	Obrazy mikroskopii AFM dla układu a) Pt15 / $PtSe_2$ b) Pt15 / $PtSe_2H$	120
6.1	Pierwszy etap strukturyzacji urządzeń o architekturze planarnej z wykorzystaniem plazmy Ar^+ - procedura przygotowania kanału aktywnego . . .	122
6.2	Widma ramanowskie układów 1ML–3ML $PtSe_2/Al_2O_3$ po kolejnych interwałach trawienia plazmą [76]	123
6.3	Zależności czasowe intensywności znormalizowanych wybranych modów Ramana dla układów $PtSe_2/Al_2O_3$ o zdefiniowanych grubościach warstwy w funkcji czasu trawienia [76]	123
6.4	Drugi etap procedury strukturyzacji urządzeń o architekturze planarnej z wykorzystaniem plazmy Ar^+ - depozycja elektrod metalicznych	125
6.5	Wykonana struktura TLM z zastosowaniem opisanej metody strukturyzacji dla układu 3ML $PtSe_2$. Krzywe $I(V)$ zmierzone między odpowiednimi elektrodami oznaczonymi na rysunku. Dopasowana do zależności liniowej zależność wyznaczonych rezystancji w funkcji odległości elektrod w strukturze TLM Al_2O_3 [76]	126
9.1	Mapy RS przesunięcia ramanowskiego modu E_g układów metal / $PtSe_2$ w RT oraz po wygrzewaniu	144
9.2	Mapy RS przesunięcia ramanowskiego modu A_{1g} układów metal / $PtSe_2$ w RT oraz po wygrzewaniu	145

9.3	Mapy RS stosunku intensywności integralnej modów A_{1g} / E_g układów metal / $PtSe_2$ w RT oraz po wygrzewaniu	146
10.1	Przykładowe widmo HR XPS stanu Pt4f z oznaczeniem dopasowanych modów	148
10.2	Przykładowe widmo HR XPS stanu Se3d z oznaczeniem dopasowanych modów	148
10.3	Przykładowe widmo HR XPS stanu Ti2p z oznaczeniem dopasowanych modów	149
10.4	Przykładowe widmo HR XPS stanu Cr2p z oznaczeniem dopasowanych modów	153
10.5	Przykładowe widmo HR XPS stanu Ni2p z oznaczeniem dopasowanych modów	158
10.6	Przykładowe widmo HR XPS stanu Pd3d z oznaczeniem dopasowanych modów	164