



UMCS
INSTYTUT FIZYKI

UNIwersytet MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE
Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki

Instytut Fizyki

pl. Marii Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin; tel. (081) 537 61 43; fax (081) 537 61 91
e-mail: fizyka@umcs.lublin.pl; www.fizyka.umcs.lublin.pl

Prof. dr hab. Ryszard Zdyb
Katedra Fizyki Powierzchni i Nanostruktur
Instytut Fizyki UMCS
e-mail: ryszard.zdyb@umcs.pl



DF-63/85/2025

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Jana Jacka Raczyńskiego
pt. Badanie właściwości fizycznych cienkowarstwowych interfejsów metal/PtSe₂

Rozwój zainteresowania dwuwymiarowymi (2D) materiałami, rozpoczęty wyizolowaniem grafenu i scharakteryzowaniem jego podstawowych właściwości fizycznych przez A. Geima i K. Novoselova w 2004 roku, doprowadził do powstania nowego obszaru badań obejmującego niemodyfikowane materiały 2D oraz utworzone z nich heterostrukтуры. Te niewystępujące w naturze układy pojedynczych lub wielokrotnych warstw atomowych wykazują niezwykle właściwości fizyko-chemiczne i z tego powodu stały się potencjalnymi kandydatami do konstrukcji nowej generacji układów elektronicznych. Aby tego dokonać materiały 2D muszą zostać połączone z innymi elementami urządzeń za pomocą kontaktów elektrycznych. W pełni funkcjonalne kontakty muszą spełniać wiele warunków, między innymi nie mogą modyfikować pożądanych właściwości materiału 2D, w tym jego struktury krystalograficznej i elektronowej.

Rozprawa doktorska mgr. inż. Jana Jacka Raczyńskiego wpisuje się w ten obszar badań naukowych. Poświęcona jest wytwarzaniu i charakteryzacji heterostruktur tworzonych przez materiał 2D, w tym przypadku PtSe₂, oraz cienką warstwę metaliczną wykonaną z Ti, Ni, Cr, Pd lub Pt. Celem rozprawy jest ustalenie, który z badanych pierwiastków najlepiej nadaje się do utworzenia niskooporowego, omowego kontaktu elektrycznego z diselenkiem platyny. W tym sensie rozprawa doktorska dotyczy bardzo ważnego aspektu obszaru badań materiałów 2D i znajduje się na styku badań podstawowych i aplikacyjnych.

Przeprowadzone przez Doktoranta eksperymenty obejmują osadzanie warstwy metalu o grubości 10 i 15 nm na podłożu PtSe₂ i charakteryzację heterostruktur metodami mikroskopii sił atomowych AFM, skaningowej mikroskopii elektronowej SEM oraz spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego XPS. Ponadto mgr. inż. Jan Jacek Raczyński wykorzystując litografię optyczną i trawienie plazmowe przygotował urządzenie umożliwiające pomiary oporu elektrycznego wytworzonych kontaktów metal/PtSe₂. Prace badawcze zostały

przeprowadzone w Instytucie Fizyki Politechniki Poznańskiej i w Leibniz-Institut für innovative Mikroelektronik, Frankfurt/Oder, Germany, gdzie wykonane zostały pomiary XPS.

Rozprawa doktorska została przygotowana w Instytucie Fizyki Politechniki Poznańskiej. Promotorem rozprawy jest dr hab. inż. Wojciech Koczorowski, a promotorem pomocniczym dr inż. Semir El-Ahmar. Rozprawa składa się z dziesięciu rozdziałów, bibliografii zawierającej 198 pozycji, spisu 28 tabel i spisu 84 rysunków. Całość jest napisana w języku polskim i liczy 208 stron. Należy zaznaczyć, że zasadniczą część rozprawy tworzą rozdziały od pierwszego do siódmego obejmujące 134 strony. Na pozostałą część składają się osiągnięcia naukowe Doktoranta (Rozdział 8) oraz dwa rozdziały uzupełniające zawierające mapy spektroskopii ramanowskiej układów metal/PtSe₂ (Rozdział 9) i tabele parametrów spektralnych widm XPS heterostruktur metal/PtSe₂ (Rozdział 10).

Rozdział pierwszy jest wstępem do rozprawy. Autor nakreśla kontekst i motywację swoich badań poprzez przedstawienie czytelnikowi ogólnych informacji dotyczących rozwoju technologii półprzewodnikowych i elektroniki oraz problemów związanych z dalszą miniaturyzacją elementów elektronicznych. Wskazuje na materiały dwuwymiarowe, w szczególności na grupę dichalkogenków metali przejściowych (TMD), jako jedną z możliwych dróg dalszego postępu miniaturyzacji. Na tym gruncie wprowadza diselenek platyny - materiał 2D stanowiący podłoże do osadzania grubszych warstw metalu. We Wstępie Autor prezentuje również skrócone informacje o zawartości pozostałych rozdziałów rozprawy.

W rozdziale drugim Doktorant przedstawia podstawowe informacje dotycząc materiałów 2D i ich wytwarzania. W szerszym zakresie opisuje diselenek platyny koncentrując się na strukturze krystalograficznej i elektronowej, właściwościach elektrycznych oraz zastosowaniach w postaci detektorów promieniowania elektromagnetycznego, czujników gazu, tranzystorów polowych i innych podzespołów elektronicznych. Przedstawia również zestawienie dotychczas stosowanych metalicznych elektrod pracujących z aktywnym kanałem wykonanym z PtSe₂.

Rozdział trzeci dotyczy metodologii badań. Mgr inż. Jan Jacek Raczyński określa stosowane w rozprawie nazewnictwo badanych próbek. Jest to istotne ze względu na ich dużą liczbę. Autor jako podłoże stosuje pięć różnych grubości warstw PtSe₂ (1 ML, 2 ML, 3 ML, 5 ML, 10 ML) osadzanych na Al₂O₃ oraz, jako podłoże referencyjne, kryształ objętościowy PtSe₂. Na tych podłożach osadzone są, jako elektrody, warstwy pięciu pierwiastków (Ti, Cr, Ni, Pd, Pt) o dwu różnych grubościach (10 i 15 nm), które bada przed i po wygrzaniu. Część ta zawiera opis zastosowanych metod pomiarowych. Są to klasyczne metody badania powierzchni: spektroskopia ramanowska, spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego XPS, mikroskopia sił atomowych AFM oraz skaningowa mikroskopia elektronowa SEM.

Doktorant przedstawia również szczegóły przygotowania prostego urządzenia do pomiaru oporów przygotowanych kontaktów. Struktura została wykonana przy użyciu litografii optycznej połączonej z osadzaniem warstw i plazmowym trawieniem.



W kolejnych dwu rozdziałach przedstawione są wyniki eksperymentów.

Rozdział czwarty poświęcony jest badaniom podłoża PtSe_2 . Autor rozpoczyna od pomiarów ramanowskich i analizy zależności położenia wierzchołków modów drgań E_g i A_{1g} od liczby warstw diselenku platyny. Wykazuje, że wraz ze zmniejszaniem się liczby warstw oba wierzchołki zmierzają w kierunku większych wartości przesunięć ramanowskich. Autor przeprowadził również analizę stosunku intensywności wierzchołków obu modów wykazując wzrost drgań w płaszczyźnie warstwy dla coraz cieńszego PtSe_2 . Tak przeprowadzoną analizę zastosował do badania jednorodności powierzchni próbek diselenku platyny wykonując mapy spektroskopii ramanowskiej z obszarów o rozmiarach $12 \times 12 \mu\text{m}^2$. Przedstawione wyniki pokazują, że warstwy PtSe_2 są względnie jednorodne, natomiast powierzchnia kryształu oraz grubego płatka wykazują duży stopień niejednorodności.

Badania XPS powierzchni kryształu PtSe_2 potwierdzają w przybliżeniu stechiometryczny skład związku. Wskazują również na obecność tlenu na powierzchni kryształu. Szczegółowa analiza spektralna dowodzi obecności tlenku selenu na powierzchni.

Analiza morfologii powierzchni przeprowadzona mikroskopią sił atomowych pozwala stwierdzić, że powierzchnia warstw pokryta jest strukturami o lateralnych rozmiarach zazwyczaj rzędu setek nm i wysokości kilku nm. Autor stwierdza, że są to zanieczyszczenia, jednak bez podawania argumentów przemawiających za takim wnioskiem. Inaczej jest w przypadku eksfoliowanego kryształu, który wykazuje gładką w skali atomowej powierzchnię bez obecności dodatkowych struktur. Podobne wyniki dostarczają obrazy SEM, świadczące o stosunkowo gładkiej powierzchni kryształu PtSe_2 .

Autor przeprowadza również analizę pozycji wierzchołków ramanowskich w funkcji temperatury. Wraz z jej wzrostem następuje przesunięcie wierzchołków w kierunku mniejszych wartości wektora falowego. Dla najgrubszych warstw i kryształu zaobserwowano stabilizację przesunięcia w temperaturach powyżej 450 K. Z przeprowadzonej analizy Doktorant wysuwa wnioski o wpływie temperatury na zmiany w morfologii warstwy PtSe_2 (powstawanie wakansów i wytrąceń atomów) oraz oddziaływania warstwy PtSe_2 z podłożem Al_2O_3 . Zmiany w oddziaływaniu wiążą się z niedopasowaniem sieciowym i różnicami we współczynnikach rozszerzalności cieplnej obu materiałów skutkujących zmianami w naprężeniach występujących w warstwie.

Doktorant przeprowadza również jakościową analizę naprężeń w warstwach diselenku platyny wykorzystując do tego celu tzw. wykresy korelacyjne. Na podstawie położenia wierzchołków w przestrzeni przesunięć ramanowskich modów E_g i A_{1g} względem położenia wierzchołków dla kryształu doktorant wnioskuje o występowaniu w warstwach naprężeń ściskających oraz transferze ładunku z warstwy do podłoża. Wzrost temperatury powoduje zmianę naprężeń w kierunku rozciągającym oraz zmniejszenie transferu ładunku do podłoża.

Rozdział piąty zawiera najważniejsze wyniki rozprawy. Poświęcony jest badaniom cienkich warstw metali osadzonych na powierzchni PtSe_2 . Składa się z trzech części: dwie



pierwsze prezentują wyniki spektroskopii Ramana i spektroskopii XPS, trzecia – analizę mikroskopową AFM i SEM powierzchni.

W pierwszej części Doktorant przedstawia analizę porównawczą położenia wierzchołów modów drgań E_g i A_{1g} dla pięciu warstw metali: Ti, Cr, Ni, Pd i Pt, o dwu grubościach: 10 i 15 nm, przed i po wygrzewaniu. Analizuje również szerokość połówkową tych wierzchołów i jej zależność od rodzaju pierwiastka, grubości i obróbki termicznej. We wnioskach stwierdza, że bardziej optymalną grubością warstwy jest 15 nm, a najbardziej termicznie stabilną i najbardziej jednorodną warstwę tworzą tytan i nikiel.

Kolejna część rozdziału poświęcona jest wynikom spektroskopii XPS. Mgr Jan Jacek Raczyński prezentuje rezultaty badań kolejnych warstw metalu na podłożu $PtSe_2$. Wśród wyników znajdują się przeglądowe widma XPS, tzw. krzywe dyfuzji przedstawiające zależność koncentracji atomów od czasu trawienia warstwy oraz wysokorozdzielcze widma XPS z nałożonymi wynikami ich dekonwolucji. Uzupełniający rozprawę dziesiąty rozdział zawiera przykładowe widma XPS z dopasowanymi wierzchołkami stanów atomowych dla kilku wybranych układów. W tym samym dodatku znajdują się również tabele zawierające parametry dopasowania wierzchołków do wszystkich eksperymentalnie otrzymanych widm spektroskopowych. Są to energia wiązania, szerokość połówkowa i względne natężenie. Doktorant przedstawia analizę dla obu grubości warstw, zarówno przed, jak i po ich wygrzaniu. Daje to w rezultacie ogromną ilość danych i otrzymanych parametrów. Należy zaznaczyć, że tylko ten dodatek (rozdział dziesiąty) zawiera niemal trzydzieści tabel, z których każda zawiera po kilkadziesiąt parametrów.

Na podstawie profilu rozkładu koncentracji atomów w warstwie metalu oraz występowania (lub braku) odpowiednich stanów atomów neutralnych lub zjonizowanych, wartości energii wiązania, występujących przesunięć energii wiązania oraz wartości rozszczepienia spin-orbita Autor wyciąga wnioski dotyczące dyfuzji (lub jej braku) atomów podłoża do warstwy metalicznej, tworzenia z atomami warstwy różnorodnych związków chemicznych, np. tlenków, selenków lub faz mieszanych. Tak szeroko przeprowadzona analiza umożliwiła Doktorantowi określenie składu chemicznego warstwy po jej osadzeniu, a następnie po jej wygrzaniu.

Zmiany zachodzące w strukturze warstwy po jej osadzeniu na podłożu $PtSe_2$ są również widoczne na jej powierzchni. Wyniki pomiarów morfologii powierzchni przedstawione zostały w trzeciej części piątego rozdziału. Na podstawie analizy obrazów SEM i AFM badanych układów Autor stwierdza, że w przypadku warstw Ni i Cr o grubości 10 nm widoczne są dodatkowe struktury w postaci „wytrąceń powierzchniowych pochodzących z warstwy metalicznej”. Jednak zastosowanie warstw grubszych, 15 nm, skutkuje redukcją defektów. Podobne „wytrącenia” Autor zaobserwował w warstwach Pd i Pt. Jednak w tym przypadku wzrost grubości nie doprowadził do ich redukcji. Z kolei warstwy tytanu nie wykazały żadnych zmian strukturalnych niezależnie od ich grubości i wygrzewania.

W szóstym rozdziale Doktorant przedstawia proste urządzenie umożliwiające pomiar oporu kontaktów elektrycznych metal/ $PtSe_2$. Opisuje konstrukcję urządzenia i sposób jego przygotowania z wykorzystaniem trawienia plazmą argonową i litografii optycznej. Szczególną uwagę zwraca na kontrolę procesu trawienia przy pomocy spektroskopii ramanowskiej, co było



bardzo istotne w przypadku najcieńszych warstw PtSe₂. Wyznacza zależności natężenia poszczególnych modów drgań w zależności od czasu trawienia i na tej podstawie parametry charakteryzujące proces trawienia dla warstw o grubości od 1 do 3 ML.

Na tak przygotowane podłoża PtSe₂ Autor osadza metaliczne elektrody. Na podstawie informacji uzyskanych w zaprezentowanych badaniach jako warstwę kontaktową wybiera Ni. Na 40 nm niklu dodatkowo osadza 60 nm Au. Tak przygotowane urządzenie służy do pomiaru charakterystyk prądowo-napięciowych. Na ich podstawie wyznacza wartości oporów między kolejnymi elektrodami i opór kontaktów. Otrzymane przez Doktoranta wartości rezystancji powierzchniowej są o rząd wielkości niższe niż wartości prezentowane w literaturze.

W siódmym rozdziale mgr Jan Jacek Raczyński dokonuje stosunkowo obszernego podsumowania całości rozprawy doktorskiej. W końcowych zdaniach podkreśla, że zaproponowane materiały do wytwarzania kontaktów z warstwami PtSe₂ stanowią „istotny krok w rozwoju technologii opartych na materiałach 2D”.

Poniżej zamieszczam komentarze i pytania dotyczące rozprawy i przedstawionych rezultatów badań.

1. Autor w kilku miejscach rozprawy, np. str. 2, str. 5, podkreśla problem stabilności chemicznej grafenu. W rzeczywistości grafen jest materiałem 2D stabilnym chemicznie. Proszę o komentarz w tej sprawie.
2. W opisie nowych materiałów Doktorant wymienia materiały 2D: heksagonalny azotek boru, czarny fosfor i dichalkogenki metali przejściowych. Grupa materiałów dwuwymiarowych jest jednak znacznie większa niż wyżej wspomniane.
3. Opis metody MBE: *...proces naparowywania bazuje na substancjach monoatomowych...* . Metodą MBE nanosi się nie tylko substancje monoatomowe. Mogą to być również związki chemiczne, a nawet molekuły organiczne.
4. Str. 9 ... *Dla fazy 1T-PtSe₂, rozszczepia się na dwa stany zdegenerowane dx^2-y^2 , dz^2 , o wyższej energii...* Tak oznaczone stany nie są już zdegenerowane.
5. Str. 9 ... *powyżej 3ML obserwowany jest charakter metaliczny warstwy ze skośną przerwą energetyczną...* Jeżeli jest przerwa energetyczna, to charakter jest półprzewodnikowy.
6. Str. 10. Autor wspomina o szerokim zakresie pasma nie pisząc jakie pasmo ma na myśli.
7. Rysunki zaczerpnięte z literatury, które zostały zmienione np. poprzez wstawienie polskich opisów powinny w podpisie posiadać poza wskazaniem odpowiedniego artykułu również informację o modyfikacji, np. rys. 3.1, rys. 3.3, rys. 3.4.
8. Ile wynosi rozdzielczość hemisferycznego analizatora użytego w pomiarach XPS?
9. Stosowanie różnych jednostek tej samej wielkości fizycznej, np.: *pozwała na wyznaczenie wartości oporności kontaktu ρ_c [$\Omega/\mu\text{m}^2$]. Wartość ta dla materiałów 2D przyjmuje wartości w zakresie $10^2 - 10^5$ [$\Omega\mu\text{m}$].*
10. Str. 28. *Analizując uzyskane wyniki pod kątem parametrów spektralnych modów E_g oraz A_{1g} zaobserwowano, że w przypadku zmniejszania ilości warstw PtSe₂ widoczne jest przesunięcie położenia maksimów modów w kierunku czerwieni (Tab. 4.1).*



- podobnie na str. 31 *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.*

- z kolei na str. 32 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 $PtSe_2$.

Informacje przedstawione w kolejnych paragrafach są sprzeczne i nie zgadzają się z przedstawionymi danymi. Z rys. 4.2 i Tab. 4.1, wynika, że przesunięcie jest w kierunku wyższych energii.

10. Str. 33. *Z uwagi na jego znikomą koncentrację atomową w układzie ($< \sim 1\%$) oraz bliskość linii LMM Se, będącej rezultatem rozpraszania elektronów Augera na strukturze krystalicznej o energii wiązania ~ 295 [eV] [121])...*, Jak rozumiem Autor ma na myśli emisję elektronów Augera?

11. Rys. 4.8. Obraz AFM dla 2ML znacznie różni się od pozostałych. Czy w tym przypadku na powierzchni jest więcej zanieczyszczeń? Czy to tylko kwestia przedstawienia, doboru kontrastu i intensywności? Ponadto w tekście znajduje się informacja, że w przypadku tej próbki wyjątkowo nie obserwowano „owalnych struktur powierzchniowych”. Czy Autor mógłby odnieść się do tej kwestii, dlaczego akurat dla tej próbki ich nie obserwowano? Akurat obraz AFM tylko dla tej próbki zawiera duże i wyraźne struktury.

12. Na str. 37 i 38 w tekście podane są wartości liczbowe maksymalnej wysokości i średnicy struktur powierzchniowych próbek $PtSe_2$ o różnych grubościach. Tak podane dane są nieczytelne i trudne do porównania. Powinna być zawarte w tabeli.

13. Na obrazie AFM, rys. 4.9, widoczna jest czerwona, wąska linia i jasne, wyraźnie szersze linie/pasy. Czym są te struktury?

14. Str. 37, w zdaniu: *...oraz depozycji atomów C w wyniku oddziaływania wiązki elektronowej z gazami resztkowymi CO oraz CO_2 ...* Czy Autor ma na myśli depozycję czy adsorpcję atomów C?

15. Na str. 41 Autor pisze: *Parametr χ_2 wykazuje wartości około czterech rzędów wielkości mniejsze w porównaniu od parametru χ_1 .* Z tabeli 4.5 wynika, że są to dwa, a czasami jeden rząd wielkości. Poza tym są to różne parametry i pojawia się pytanie o ich sens fizyczny i celowość ich porównywania.

16. Na podstawie analizy wartości ω_0 zawartych w tabeli 4.6 Autor stwierdza, że: *Zależności te potwierdzają występowanie dodatkowych oddziaływań pomiędzy warstwą $PtSe_2$ oraz podłożem Al_2O_3 .* Proszę o wyjaśnienie tego stwierdzenia.

17. Str. 49. Autor twierdzi, że podłoże w postaci kryształu $PtSe_2$ zapewnia lepsze warunki, m. in. jednorodność powierzchni. Patrząc na ramanowskie mapy modów E_g i A_{1g} warstwy $PtSe_2$ wydają się być bardziej jednorodne.

18. Str. 50. Według Autora: *Podkreślić należy zwiększenie jednorodności powierzchni, widoczne dla wszystkich badanych układów metal / $PtSe_2$ (poza Pt_{10}) (Rozdz. 9, Rys. 9.1, 9.2).*



Jednak mapy przedstawione na rys. 9.1 i 9.2 pokazują dość duży stopień niejednorodności powierzchni, np. w przypadku warstwy platyny o grubości 10 nm.

19. Autor stwierdza: *Wyznaczone średnie wartości wskazują na przesunięcie ku czerwieni pozycji obu badanych modów (z wyłączeniem układu Ni10 / PtSe₂) (Tab. 5.1).*

Należałoby zaznaczyć, że przesunięcie jest względem położenia wierzchołków dla kryształu PtSe₂. Poza tym przesunięcie jest w kierunku wyższych wartości wektora falowego.

Podobny problem z kierunkiem przesunięcia pojawia się przy opisie zmian przesunięć ramanowskich w próbkach z warstwą platyny, str. 51.

20. Czy głębokość wnikania promieniowania elektromagnetycznego wynosi około 10 nm?

21. Rys. 5.3. Czy poza opisanymi wierzchołkami pozostałe należą do tych samych pierwiastków? Jeżeli tak, to przynajmniej na jednym z takich rysunków warto byłoby podać opisy (pierwiastek, orbital) najbardziej wyróżniających się wierzchołków.

22. Str. 57. Z jednej strony Autor twierdzi, że wygrzewanie powoduje wzrost zawartości tlenu, natomiast kilka zdań niżej, pisze: *oczyszczanie się układu z atomów O na skutek obróbki termicznej*. Proszę o wyjaśnienie rozbieżności.

23. Str. 59. Autor stwierdza: *Wyniki dla układ Ti10 / PtSe₂ (Rys. 5.4a) wskazuje 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.*

A w kolejnym zdaniu: *Dla układu Ti10 / PtSe₂ nie zaobserwowano obecności dyfuzji atomowej w układzie*. Proszę o wyjaśnienie.

24. Co jest przyczyną występowania niesparowanych elektronów stanów 3d Se (str. 61)? Dla swobodnego atomu Se wszystkie stany d są wypełnione.

25. W opisach zależności tzw. krzywych dyfuzji interfejsu pojawia się często niedokładne określenie wartości koncentracji atomów, np.: Autor twierdzi, że koncentracja Pt wynosi około 50 %, a jest to 40 % (str. 65, rys. 5.9).

26. Str. 76. *Wyniki uzyskane dla układu Ni15 / PtSe₂, 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].*

Rys. 5.8b dotyczy warstwy Cr a nie Ni. Wniosek o niejednorodnej warstwie nie jest oczywisty i powinien być dokładniej wyjaśniony.

27. Rys. 5.24b. Koncentracja atomów Pt nie jest stała w całym zakresie i nie wynosi 80 %. Zmienia się w przybliżeniu liniowo z około 95 % do 80 % po około 200 minutach trawienia.

28. Na rys. 5.36b przedstawiony jest obraz AFM dla układu Ni10/PtSe₂(H). Autor stwierdza: *Zaobserwowano występowanie klastrow metalicznych Ni,...* oraz zdanie niżej: *Widoczna na powierzchni po wygrzewaniu struktura klastrowa może wynikać z powstawania wytrąceń fazy Se-O, co potwierdzono w pomiarach XPS*. Jeżeli istnieje możliwość powstawania klastrow fazy Se-O to oznacza, że wcześniejsze zdanie o klastrach Ni niekoniecznie jest prawdziwe. Jedynie pomiary spektroskopowe z rozdzielczością przestrzenną mogą rozstrzygnąć taki problem.

29. Czym są makrostruktury i co się z nimi stało po wygrzaniu próbek Ni15, rys. 5.37? Skąd wiadomo, że omawiane obszary posiadają odmienną gęstość ładunku?



30. Co Autor ma na myśli pisząc: ...*dwóch obszarów o różnym charakterze warstwy metalicznej Pd...*, str. 115?

31. Czy brak klastrów nie implikuje gładkiej warstwy, str. 115? Jeżeli tak, to skąd tak duży zakres skali Z?

32. Str. 119. Autor stwierdza: *W przypadku warstw Pd i Pt zaobserwowano całkowitą transformację powierzchni oraz liczne wytrącenia pochodzące z warstwy metalicznej, zarówno przed, jak i po procesie wygrzewania.* Obrazy AFM nie potwierdzają tych wniosków.

Ocena rozprawy

Układ rozprawy jest prawidłowy a rozdziały tworzą logiczną całość. Można wyobrazić sobie inne rozmieszczenie omawianych danych, np. pełna charakteryzacja poszczególnych układów metal/ podłoże PtSe₂. Należy jednak zaznaczyć, że przy tak dużej ilości materiału doświadczalnego jakakolwiek forma prezentacji wyników jest dużym wyzwaniem.

Poniżej zamieszczam listę uwag technicznych, na którą składają się między innymi nieprecyzyjne sformułowania, pomyłki itp. powodujące, że miejscami język rozprawy jest mało czytelny:

- w wielu miejscach rozprawy znajdują się błędy stylistyczne i gramatyczne, literówki, powtórzenia;

- Autor niepotrzebnie stosuje wielkie litery np. Izolator Topologiczny, Diselenek Platyny, nazwy pierwiastków: Tytan, Chrom itd., Mikroskopia Sił Atomowych, a linia niżej: Mikroskopia sił atomowych;

- częste używanie słowa ilość zamiast liczba;

- brak konsekwencji w używaniu kursywy np. w oznaczeniu jednostek wielkości fizycznych, nazw pierwiastków i związków chemicznych. Jeden z wielu przykładów str. 33, 37: ...z reszkowymi gazami CO oraz CO₂;

- niefortunne sformułowania, zwroty, stwierdzenia np. *układy z ograniczeniem rozmiarowym, zastosowania aplikacyjne, Na podstawie pomiarów XPS możliwe jest tworzenie wytrąceń PdSe₂, Mikroskopia SEM to pomiary;*

- pomyłki w zapisie np.:

str. 34: Pt4f⁰ 5/2, str. 35: Pt5p3/2,

podpis rys. 5.8: b) Cr15(H) / PtSe₂,

Ni2p3+ - powinno być Cr,

co odpowiada wzrostowi populacji niesparowanych atomów stanu Se3d, str. 85 i str. 86 – powinno być elektronów,

techniczne problemy przy rys. 5.43,

linie promieniowania charakterystycznego zwyczajowo oznaczane są wielkimi literami np.

K_α (str. 17)

- złożone zdania, które utrudniają zrozumienie lub są źródłem pomyłek np.:

1. str. 2, szczególnie w przypadku nośników dziuowych (*przekraczające wartość 3000 [cm²/V × s] dla nośników ujemnych i 500 [cm²/V × s] dla nośników dodatnich*);



2. str. 2, 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;
3. str. 9, 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;
4. str. 10, Inna z grup badawczych raportuje o wykorzystaniu urządzenia o architekturze planarnej, zawierającego $PtSe_2$, w roli tranzystora polowego FET o ruchliwości $0,6 [cm^2V^{-1}s^{-1}]$;
5. str. 14, Oznaczenie (H) zastosowano w przypadku opisów donoszących się zarówno do układów po depozycji metalu oraz poddanych procesowi wygrzewania;
6. str. 107, Analizę morfologii powierzchni układu po depozycji przedstawiono na Rys. 5.27a.
- niektóre pozycje literaturowe są niekompletne np.: 17-19, 26, 27, 29, 30, 33, 43, 57, 59, 61, 63, 65, 84...

Podsumowując, w przedstawionej rozprawie doktorskiej mgr Jan Jacek Raczyński prezentuje wyniki badań układów metal podłoże $PtSe_2$. Przeprowadzone eksperymenty dotyczą bardzo aktualnej tematyki nowych materiałów, nanostruktur i powierzchni ciała stałego. W szczególności w swojej pracy Doktorant zajmuje się optymalizacją kontaktów metalicznych z warstwami i kryształem $PtSe_2$. Pomimo uwag i pytań dotyczących prezentacji wyników należy stwierdzić, że rozprawa z przedstawionymi rezultatami pogłębia naszą wiedzę na temat zjawisk zachodzących na powierzchni i wewnątrz osadzanych warstw oraz na międzypowierzchni warstwa/ $PtSe_2$. Przedstawione wyniki badań świadczą o zdobytej teoretycznej i praktycznej wiedzy dotyczącej fizyki powierzchni, wytwarzania ultracienkich warstw, a także aspektów technicznych i technologicznych związanych z wykonywanymi eksperymentami. Należy zaznaczyć, że mgr Jan Jacek Raczyński jest współautorem czterech artykułów opublikowanych w międzynarodowych czasopismach: *Applied Surface Science*, *Materials Science & Engineering B*, *Materials Science in Semiconductor Processing* i *IEEE Sensors Letters*. Dwie spośród tych publikacji związane są przedmiotem rozprawy.

Wniosek końcowy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest jednolitym opisem właściwości strukturalnych i elektronowych układów metal podłoże $PtSe_2$ i tym samym stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. inż. Jana Jacka Raczyńskiego spełnia wymagania określone w ustawie *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz.U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.) i może być dopuszczona do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



