



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ

ИОМТ

ИНСТИТУТ ПО ОПТИЧЕСКИ МАТЕРИАЛИ И ТЕХНОЛОГИИ

„АКАД. ЙОРДАН МАЛИНОВСКИ“

Автореферат

на дисертация за присъждане на образователна и научна степен „доктор“

**ПОЛУЧАВАНЕ НА НАНОРАЗМЕРНИ СЛОЕВЕ ОТ 2D МАТЕРИАЛИ
ЗА ПРИЛОЖЕНИЯ В ОПТОЕЛЕКТРОНИКАТА**

НИКОЛАЙ ДИЯНОВ МИНЕВ

Професионално направление 4.1. Физически науки
Докторска програма „Електрични, оптични и магнитни свойства на
кондензираната материя“

НАУЧЕН РЪКОВОДИТЕЛ: проф. дфн Вера Маринова

София, 2026

Въведение

Двуизмерните неорганични материали, като графен, черен фосфор (BP), хексагонал боре нитрид (h-BN) и дихалкогенидите на преходни метали ((transition metals а X е халкоген (S, Se или Te)), са сред най-обещаващия клас ултратънки слоисти 2D наноматериали, отговарящи на съвременните технологични изисквания.

2D материалите се характеризират със силни ковалентни връзки в рамките на един слой и слаби Ван дер Ваалсови взаимодействия между съседни слоеве, което ги прави изключително лесни за екслоиране. Отделени слой по слой, те притежават уникалната способност да запазват структурната си цялост до атомен слой дебелина, като в зависимост от дебелината (броя слоеве) и химичния състав, свойствата им могат да варират от проводящи към изолиращи; от прозрачни до непрозрачни; от механично твърди към еластични. В този аспект, 2D материалите се очертават като едни от най-обещаващите гравивни елементи за съвременната оптоелектроника, предоставящи пълна гама от видове материали, включително изолатори, полупроводници и полуметали, в зависимост от ширината на забранената им зона. Това ги определя като едни от най-перспективните кандидати за следващо поколение материали за оптиката, оптоелектрониката и фотониката.

Понастоящем, методът на химично отлагане от газова фаза (CVD) е напълно разработен и предоставя огромни възможности за директен синтез на 2D материали с голяма площ. Директният синтез върху изолиращи подложки би позволил производството на атомен тънки транзистори, фотодетектори, ултратънки и огъващи се елементи за следващо поколение оптика, минитюаризирани елементи за сензориката и спинтрониката, всичко това без необходимост от трансфер на слоеве.

Въпреки това, получаването на TMDCs нанослоеви с контролируема дебелина и възпроизводими оптични и електрически свойства е изключително предизвикателна задача, потвърдена от активните научни и технологични изследвания в световен мащаб.

АКТУАЛНОСТ, ЦЕЛ И СТРУКТУРА НА ДИСЕРТАЦИЯТА

Бързото развитие на съвременните електронни, информационни и комуникационни технологии налага непрекъснато търсене на нови концепции за създаване на по-бързи, по-компактни и енергийно ефективни електронни и оптоелектронни компоненти. Традиционната електроника, базирана на силиций, все повече се доближава до своите фундаментални ограничения, което налага прехода към нови класове материали. В този контекст, двумерните (2D) материали се утвърждават като една от най-важните алтернативи за следващото поколение оптоелектронни устройства.

Актуалността на дисертационния труд, насочен към получаването на наноразмерни слоеве от 2D материали за оптоелектрониката, се обуславя от следните ключови фактори:

- **Отлични оптични и електронни свойства:** За разлика от своите обемни аналози, 2D материалите (като халкогениди на преходни метали, черен фосфор, хексагонален борен нитрид и др.) демонстрират силно изразени квантови ефекти. Преминването от непряка към пряка забранена зона при изтъняване до монослой (напр. при MoS_2) води до изключително силно взаимодействие със светлината, силна фотолуминесценция и отлична подвижност на зарядоносителите. Това ги прави подходящи за създаване на свръхчувствителни фотодетектори, светодиоди и слънчеви елементи.
- **Необходимост от гъвкава и прозрачна опто-електроника:** Атомната дебелина на 2D материалите им придава изключителна механична гъвкавост и оптична прозрачност. Това отваря възможности за направа на носима (wearable) електроника, гъвкави дисплеи, интегрирани сензори в "умни" дрехи и биосъвместими импланти – приложения, при които конвенционалните твърди полупроводници са неприложими.
- **Необходимост от възпроизводими и контролируеми методи за получаване:** Въпреки теоретичния и експериментален напредък, основната бариера пред индустриалната комерсиализация на 2D материалите остава тяхното мащабируемо, контролируемо и възпроизводимо получаване. Повечето изследвания разчитат на механична ексфолиация, която е неприложима за масово производство. Разработването и оптимизирането на методи за получаване на висококачествени наноразмерни слоеве на голяма площ (чрез химично отлагане от газова фаза - CVD, атомнослойно отлагане - ALD, MOCVD, MBE и др.) остава научен и технологичен проблем.

В обобщение, разработването на нови и усъвършенстването на съществуващите технологии за получаване на 2D материали е фундаментална стъпка към реализирането на техния огромен потенциал в оптоелектрониката. Този дисертационен труд адресира връзката между фундаменталните познания и реалните технологични приложения, което прави изследванията в него актуални, навременни и с висок потенциал за иновации.

Поставената в настоящата дисертация цел е да се установят оптималните условия за синтез на дихалкогениди на преходни (благородни) метали и се изследват техните свойства за приложения в оптоелектрониката.

За постигането на зададената по-горе цел в дисертацията са поставени следните основни задачи:

- 1) Да се получат наноразмерни слоеве от дихалкогениди на преходни благородни метали по методите на химично отлагане от газова фаза (CVD) и термично асистирана конверсия (TAC)
- 2) Да се изследват структурните, оптичните и електро-оптични свойства.
- 3) Да се намерят приложения на получените наноразмерни материали

Обект на изследване в настоящата дисертация са дихалкогенидите на преходни метални и по-конкретно тези, базирани на благородни метали като Pt и Pd - намиране на условия за възпроизводимо получаване по различни методи като термично асистирана конверсия, химично отлагане от газова фаза с твърди и течни прекурсори и други и охарактеризирането им с различни техники за анализ. Преди всичко, TMDCs на основата на благородни метали са изключително стабилни в атмосферни условия. Тази химическа инертност ги прави много по-практични за производство на чипове и сензори. Също така, полупроводниците с превъзходната каталитична и електронна активност на благородните метали.

Затова, изследването на влиянието на технологичните параметри (температура, налягане, скорост на газовите потоци, вид на прекурсорите) върху синтеза на TMDCs слоеве за постигане на контролируем растеж на еднослойни и многослойни структури с висока пространствена хомогенност върху голяма площ е основната цел на настоящата дисертация.

Дисертацията включва

В Първа глава е представен Литературен обзор, посветен на двуизмерните (2D) материали и техните приложения в оптиката и оптоелектрониката. Главата съдържа кратко описание на двуизмерните материали като нов клас наноматериали, техните основни физични и химични свойства като са обсъдени техните предимства и недостатъци. Основно внимание е отделено на дихалкогенидите на преходни благородни метали и техните приложения в оптоелектрониката, сензориката и фотониката.

Във втора глава са представени основните методи за получаване на 2D материалите като: ексфолиране от обемен кристал (механична ексфолиация), ексфолиране от течна фаза, атомно послойно отлагане, термично асистирана конверсия (ТАС), молекулярно лъчева епитаксия, химично отлагане от газова фаза (CVD) и метално-органично химическо отлагане от газова фаза (MOCVD).

Трета глава е посветена на техниките, използвани за анализ като: Оптична микроскопия, Рентгенова фотоелектронна спектроскопия, Раман спектроскопия, Елипсометрия, Атомно силова микроскопия, Трансмисионна електронна микроскопия, XRD анализ и други.

Четвърта глава е експериментална и е посветена на получаване и охарактеризиране на дихалкогениди на преходни благородни метали: платинови селениди (PtSe_2) и телуриди (PtTe_2) чрез Химично отлагане от газова фаза (CVD), Термично асистирана конверсия (ТАС) ; синтез с течни прекурсори. Представени са детайли и дискусия по получаване и охарактеризиране на обемни кристали от PdSe_2 .

Пета глава е посветена на приложението на избрани, получени нанослоеви от дихалкогениди на преходни благородни метали като: антибактериални покрития срещу *Escherichia coli*, прозрачни, проводими слоеве в полимерно-диспергирани течни кристални устройства за приложения като светлинни превключватели в близката инфрачервена област от спектъра и како активен елемент в полеви транзистори.

Следват Заключение, обобщение на основните приноси на дисертационния труд; списък на авторските публикации, използвани в дисертацията; списък на забелязаните до момента цитати; списък на участия в конференции и участия в проекти, свързани с темата на дисертацията.

I Синтез на дихалкогениди на благородни преходни метали (NTMDCs): PtSe₂, PtTe₂ и PdSe₂

I.1 Синтез на платинови селениди и телуриди (PtSe₂ и PtTe₂) по ТАС метод

Разработването на рецепта за синтеза на платинови селениди и телуриди по ТАС метод изисква систематична оптимизация на няколко ключови параметри на процеса, като температура, дебит на газовата смес, време на реакция и скорост на нарастване на температурата. Тези параметри оказват силно влияние върху кинетиката на селенизация/телуризация, качеството на кристалите и крайната морфология на слоя. Чрез внимателно настройване на условията на ТАС синтеза е възможно да се постигне контролирана конверсия на Pt в PtSe₂ и PtTe₂ с желаната дебелина на слоя и кристалност.

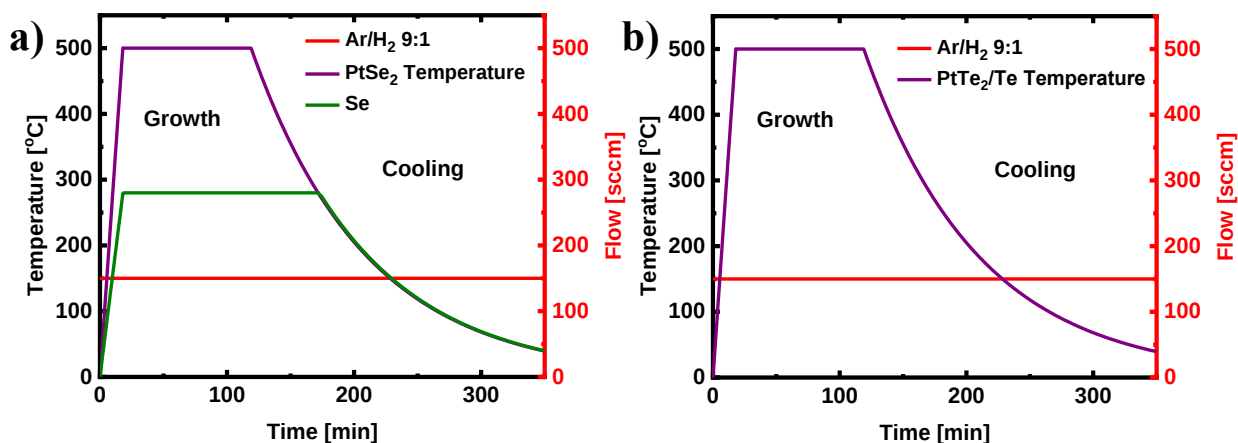
В процеса на разработване на рецептата бяха варирани температурата, времето и газовия поток. Това позволи да се установи, че температура от 500°C, поток от 150 [sccm] и време на синтез от 2 ч, са оптималните условия за получаване и на двата слоя PtSe₂ и PtTe₂ върху няколко вида подложки - стъкло (натриево-калциево стъкло (soda lime)), топен кварц (fused silica) и силиций (Si/SiO₂).

И двата дихалкогенида са синтезирани чрез директна селенизация/телуризация на предварително отложен платинов (Pt) слой чрез магнетронно разпрашване. Селенизацията (или телуризацията) протича в тризонов кварцов тръбен CVD реактор с три независими температурни зони. За този процес са използвани Se (или Te) с ултрависока чистота като източник на халкогенидни пари.

Първата стъпка при синтеза по ТАС метод включва отлагане на Pt слоеве чрез магнетронно разпрашване на Pt мишена (използвана е магнетронна система за разпрашване RF (13.56 MHz)) върху натриево-калциево стъкло при три различни времена на отлагане на Pt, съответно 3, 6 и 10 секунди. Процесът на отлагане на Pt слой изисква внимателен контрол, за да се постигне желаната морфология и осигури последователност в следващите стъпки на селенизация. Приложената мощност на магнетронно разпрашване е 300W, а налягането е фиксирано на 6×10^{-1} torr за трите времена на отлагане на Pt.

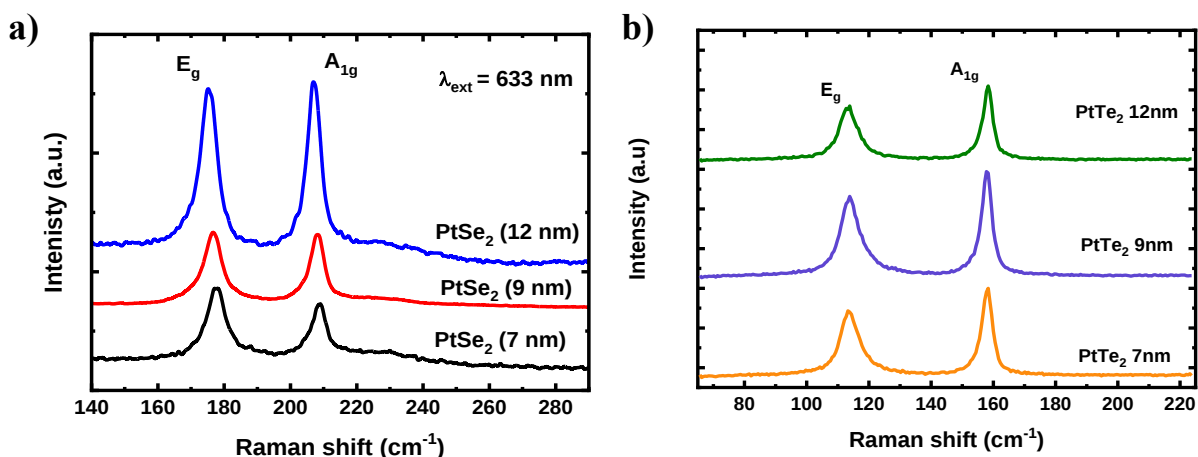
Втората стъпка е селенизацията (т.е добавянето на съответния халкоген), която се състои в поставяне на така получените Pt слоеве в тризонов CVD реактор. Покритите с Pt

подложки се позиционират в термичното плато на централната температурна зона (~ 500 °C), докато източникът за изпарение на Se е поставен в кварцов тигел в нискотемпературната/горна зона (~ 280 °C). Процесът е катализиран с реактивна смес от носещи газове Ar (90%) / H₂ (10%) при поток от 150 sccm. По същия начин скоростта на охлаждане също е така подбрана, че да се предотврати евентуална загуба на Se от пробата. Третата зона на печта е настроена на 530 °C, за да осигури по-равномерен топлинен градиент. Скоростите на нагряване от 16,5 °C/мин (Se зона или зона на изпарение) и 27,8 °C/мин (Pt/стъкло зона или зона на синтез) са синхронизирани, за да се достигнат едновременно работните температури от 280° и 500° (необходими за изпарение/реакция). Добавянето на малки количества водород улеснява образуването на междинни телурови (селенови) съединения - например H₂Te (H₂Se), които реагират по-лесно с платината. Освен това, същата газова смес се използва и за продухване на кварцовата тръба, за да се елиминира излишъкът от кислород, което осигурява контролирани условия на растеж. Времето за синтез е 2 часа при атмосферно налягане. След завършване на процедурата, печта-реактор се изключва за естествено охлаждане до стайна температура. Температурните диаграми за получаване на PtSe₂ и PtTe₂ са представени на фиг.1a и фиг.2b



Фигура 1 а) Температурна диаграма за получаване на PtSe₂ по ТАС, б) Температурна диаграма за получаване на PtTe₂ по ТАС

Успешния синтез на пробите е потвърден с Раман анализ представен на фиг.2a и фиг.2b. Позициите на двата Раман активни мода E_g и A_{1g} съответно 177 cm^{-1} (114 cm^{-1}) и 208 cm^{-1} (156 cm^{-1}) за PtSe_2 (PtTe_2) съвпадат добре с докладваните в литературата данни и за двата материала [1,2]

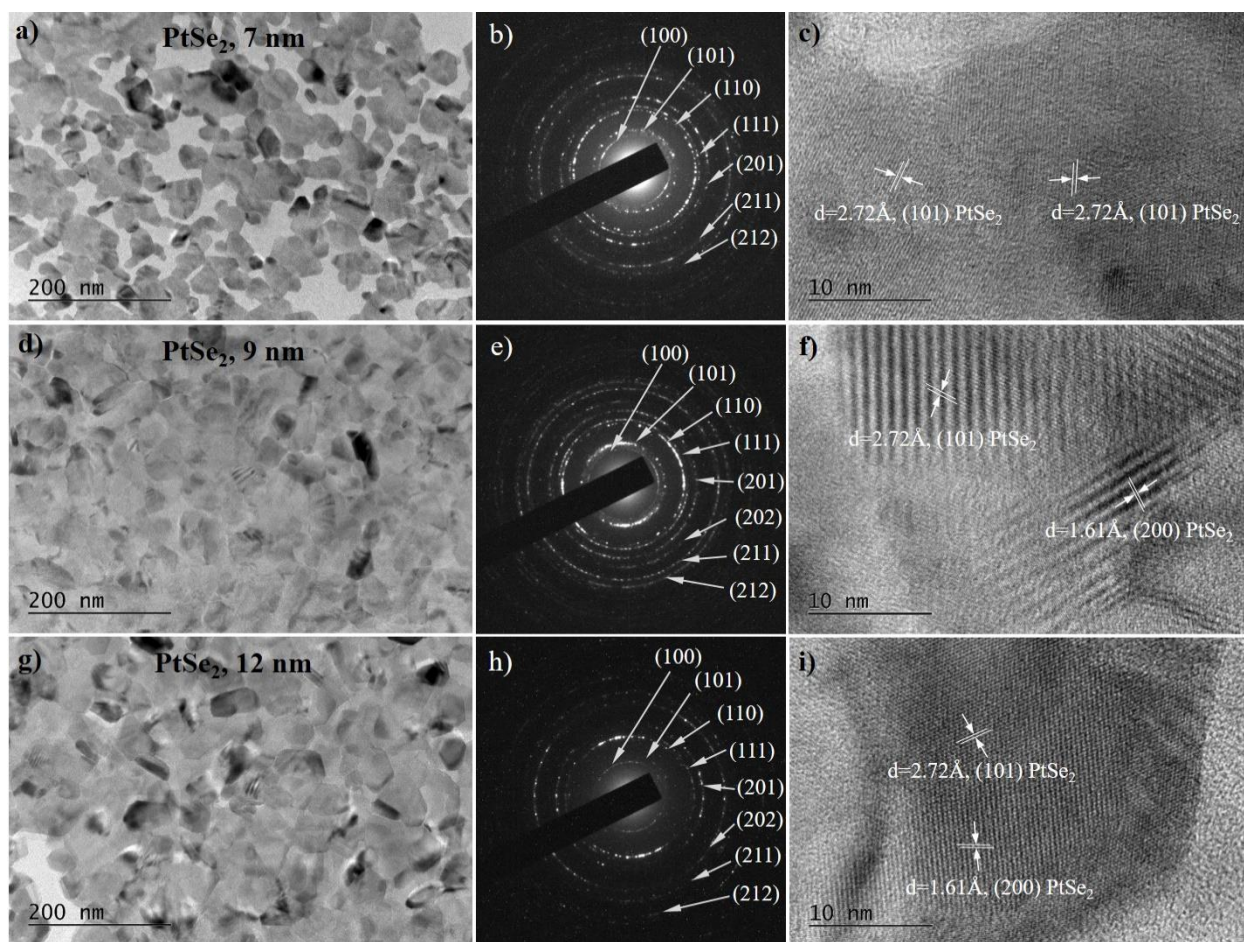


Фигура 2 Раман анализ на PtSe_2 върху различни подложки: a) Si и b) кварц (fused silica)

За охарактеризиране на микроструктурата и фазовия състав на Pt слоевете след тяхната селенизация, бе извършен ТЕМ анализ, предоставяйки ключови познания за структурната цялост и кристалинността. ТЕМ анализа дава информация за влиянието на процеса на синтез върху крайните свойства на материала, което позволява потенциална оптимизация в бъдещи изследвания.

ТЕМ микрографите на пробите с трите различни времена на отлагане на Pt слой (фиг. 3 a, d, g) показват, че най-тънкият слой е предимно прекъснат, докато другите два покриват подложката относително равномерно. Проведените анализи показват, че с намаляването на дебелината, постигането на непрекъснат слой става по-предизвикателно, влияейки върху електрическите и оптичните свойства. И трите слоя показват типичната поликристална морфология, характеризираща се с произволно ориентирани кристални зърна, в съответствие с метода на отлагане. Индексирането на дифракционните пикове (фиг.3 b, e, h) ни позволи да определим фазовия състав на слоевете. Идентифицирана е тригонална фаза на PtSe_2 с пространствена група $P\bar{3}m1$ и клетъчни параметри на кристалната решетка $a = 3.72400\text{ \AA}$ и $c = 5.06200\text{ \AA}$ (COD запис #96-900-9118), което също е потвърдено за химическия състав на повърхностите на слоевете чрез XPS анализ. Тази идентификация на

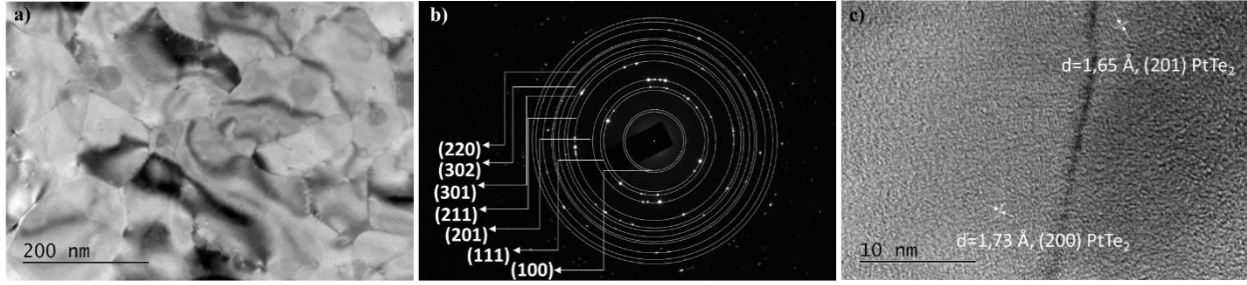
фазата е от решаващо значение за проверка на успешното формиране на PtSe₂ структурата и нейните потенциални електронни свойства.



Фигура 3. ТЕМ анализ при увеличение 40,000× на слоеве PtSe₂-7 nm **a)**, PtSe₂-9 nm **d)** и PtSe₂-12 nm **g)**; електронна дифракция от избрана област на слоеве PtSe₂-7 nm **b)**, PtSe₂-9 nm **e)** и PtSe₂-12 nm **h)**; и HRTEM изображения на PtSe₂-7 nm **c)**, PtSe₂-9 nm **f)**, и PtSe₂-12 nm **i)** слоеве.

Информация за морфологичния и фазов състав на синтезираните по ТАС слоеве PtTe₂ беше получена от ТЕМ анализа. На фиг. 4 са показани микрографи на PtTe₂ слой с дебелина 12nm, синтезиран върху стъклена подложка. Фигура 4а показва област, заснета при увеличение 40000х, на която ясно се виждат добре оформените граници между отделните кристали, което потвърждава поликристалната природа на слоя. На фиг 4с е показана границата между два съседни кристали в режим на високо разделяне. Ясно се виждат

равнини с междуплоскостни разстояния 1,65 Å и 1,73 Å, които отговарят на кристалографски равнини (201) и (200) на PtTe₂.



Фигура 4. ТЕМ анализ на трансфериран 2D PtTe₂. а) при увеличение 40k, б) дифракционна картина от избрана област (SAED) с обозначени равнини и с) високо разделяне с изчислени междуплоскостни разстояния

Дифракцията от избрана област (фиг. 4b) позволи да се определи точния фазов състав на пробата. Установена беше тригонална фаза на PtTe₂ с пространствена група на симетрия $R\bar{3}m1$ и параметри на кристалната решетка $a = 4.01800 \text{ Å}$ и $c = 5.21200 \text{ Å}$ (COD # 96-153-9202).

С помощта на осцилаторният модел на Таус–Лорентз са описани комплексната диелектрична проникваемост, $\hat{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ и оптичните константи на нанослой PtSe₂. Моделът, предложен от Jellison and Modine [3] е комбинация от закона на Таус [4] който описва спектралната зависимост на абсорбционния праг в случай на индиректни разрешени преходи и модела на Лоренцовия осцилатор, използван в случай на преход на електрони от валентната към проводимата зона. Моделът дава израз за имагинерната част, ϵ_2 на диелектрична функция, ако се разглежда само един преход.

$$\epsilon_2 = \frac{AE_0\Gamma(E - E_g)^2}{((E^2 - E_0^2)^2 + \Gamma^2 E^2)} \frac{1}{E} \quad \text{for } E > E_g$$

$$\epsilon_2 = 0 \quad \text{for } E \leq E_g$$
(1)

където E_g е оптичната забранена зона. В модела на Таук-Лоренц това се проявява като енергията на фотона, при която абсорбцията става нула ($\epsilon_2 = 0$). E_0 е енергията на максималната вероятност за преход или позицията на абсорбционния пик, Γ е параметърът

на разширяване или затихващ коефициент, свързан с пълната ширина на половината максимум на пика на абсорбция, а A е силата на пика на абсорбция, която зависи от матричните елементи на оптичния преход.

Реалната част от диелектричната функция ε_1 е получена чрез Крамерс-Крониг интегриране на ε_2 :

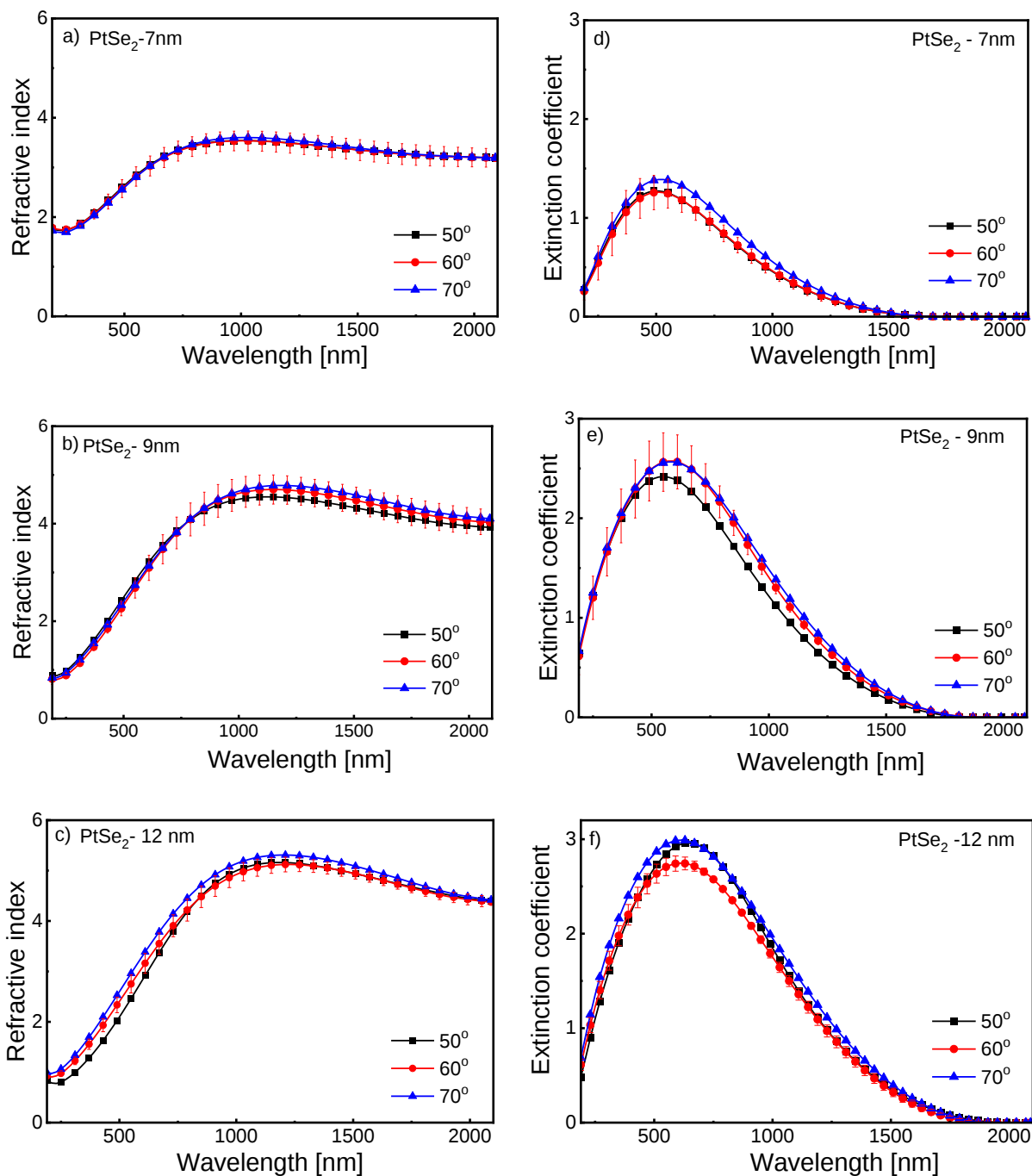
$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty + \frac{\frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \xi \varepsilon_2(\xi) d\xi}{\xi^2 - E^2} \quad (2)$$

Реалната и имагинерната част ε_1 и ε_2 , на комплексната диелектрична проницаемост са свързани с показателя на пречупване n и показателя на поглъщане, k , чрез следните уравнения

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2}} \quad (3)$$

$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2}} \quad (4)$$

Дисперсията на показателя на пречупване и показателя на поглъщане са представени на фиг. 5 а–f. Както се вижда, стойностите на показателя на пречупване n нарастват с увеличаване на дебелината в цялата изследвана спектрална област от 200–2100 nm. При дължини на вълните, по-къси от $\lambda < 1000$ nm, показателят на пречупване проявява аномална дисперсия. Това поведение най-вероятно се дължи на генерирани екситони в PtSe₂.



Фигура 5. Елипсометрични данни от PtSe₂ получен по ТАС. (a–f) Дисперсии на показателя на пречупване и показателя на поглъщане на тънки слоеве PtSe₂ с различни дебелини, изчислени от елипсометрични измервания при ъгли на падане от 50°, 60° и 70°.

Според дебелината на слоя, показателя на пречупване n достига максималните си стойности в спектралния диапазон 1000–1200 nm. Позицията на максимума се измества от

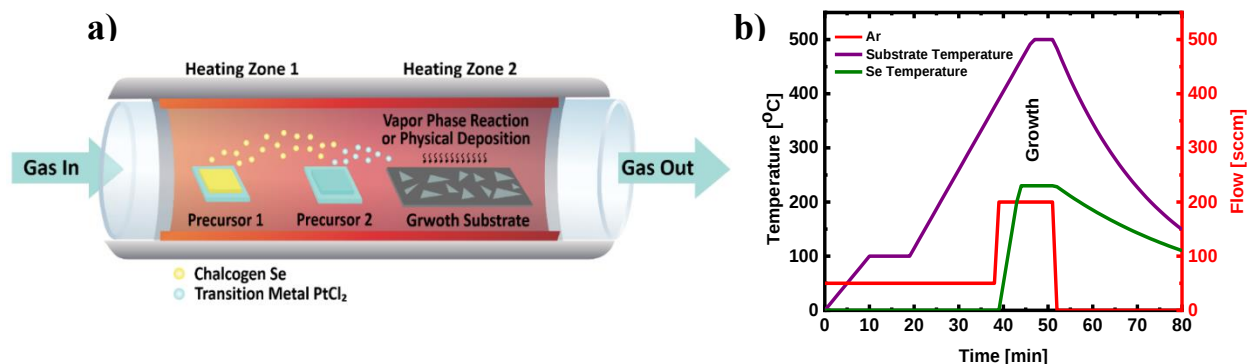
1030 до 1190 nm, докато максималната стойност на n намалява от 5.12 до 3.61 с намаляваща дебелина на слоя. Значително намаляване на стойностите на n се наблюдават между 1200 nm и 2100 nm с намаляване на дебелината на слоя. Намаляване на дебелината от 12 nm до 9 nm води до намаляване на n от 4,42 до 4,28 при дължина на вълната от $\lambda = 1700$ nm. Тези стойности са по-високи от докладваните в литературата [5] за PtSe₂ с дебелина 7,5 nm. Допълнително намаляване на дебелината на тънките слоеве до $d \sim 7$ nm води до значително по-големи промени в показателя на пречупване, като стойността за n за същата дължина на вълната е 3,28. Изчислените стойности на k показват, че екстинкцията намалява с намаляване на дебелината в целият изследван спектрален диапазон (фиг. 5). В спектралния диапазон от 200–1600 nm се наблюдава голяма абсорбция в спектрите на показателя на поглъщане. Позицията на максималната стойност на k се измества към по-къси дължини на вълните с намаляване на дебелината на слоя, докато максималните стойности на k намаляват.

I.2 Синтез на PtSe₂ по CVD

Синтезът на платинов диселенид (PtSe₂) чрез химическо отлагане от газова фаза (CVD) също се наложи като надежден метод за синтез на висококачествени, тънки слоеве от дихалкогениди на преходни метали на голяма площ.

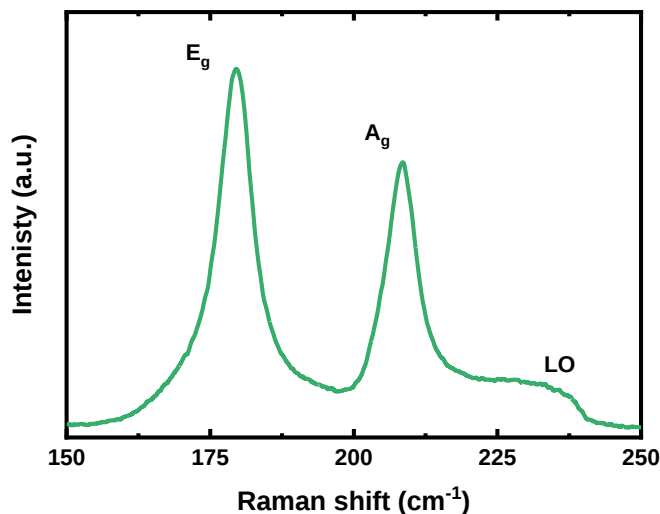
За синтеза на PtSe₂, като източник на Pt е използван PtCl₂, а за генерирането на халкогенидни пари беше използван Se във вид на капсули. В единия край на CVD реактора, по посоката на газовият поток, в кварцов държач се поставят 1g Se. На 10cm от селена се поставят 30mg от PtCl₂ в непосредствена близост до стъклени подложки (фиг 6a). Използваното количество селен гарантира стабилен поток на пари по време на синтеза. След това пробите се поставят в кварцова тръбна пещ, с две независими температурни зони, където селена се поставя в ниско температурната зона, за да се генерират пари, а PtCl₂ и подложки се поставят във високотемпературната зона. През следващите 20 min тръбата се продухва с Ar при налягане от 2 torr и температура от 100 °C, за да се отстрани влагата и кислорода. Синтезът протича при поток от 200 sccm Ar и температура 500°C за 5 минути при ниско налягане (фиг 6b). Дебелината на слоя може да се регулира чрез контролиране на количеството PtCl₂ по време на синтеза, разстоянието между прекурсора и подложките или времето на отлагане. Подложките от стъкло, също като при TAC метода, се оказаха

подходящи за получаване на PtSe_2 , тъй като те са източник на Na, който благоприятства израстването на слоя.



Фигура 6 а) Схема на получаване на PtSe_2 по CVD. б) Температурна диаграма на процеса

Синтезираните върху стъкло слоеве PtSe_2 бяха изследвани с Раман спектроскопия. На фиг.7 е показан резултата от измерването където ясно се виждат типичните A_{1g} и E_g вибрационни модове на 2D PtSe_2 заедно с ясно изразено рамо при $230\text{--}235\text{ cm}^{-1}$, характерно за тънки образци [2].

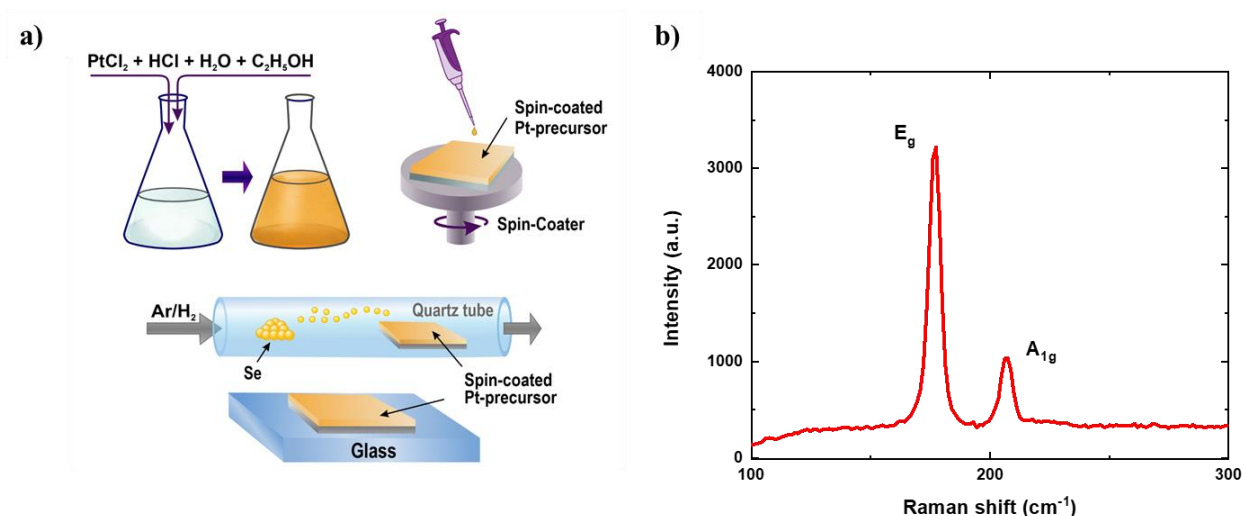


Фигура 7. Раман спектроскопия на PtSe_2 получен по CVD върху стъклени подложки показващ характерните A_{1g} и E_g вибрационни модове на PtSe_2

I.3 Синтез на PtSe₂ с течни прекурсори

Друг начин за синтез на слоеве от PtSe₂ е чрез използване на течен прекурсор за Pt. Използването на течни прекурсори при синтеза на преходни метални дихалкогениди предлага няколко значителни предимства. Методите в течна фаза често работят при по-ниски температури и могат да използват по-евтино оборудване в сравнение с методите за отлагане от газова фаза при висока температура. Това ги прави привлекателни за мащабно производство от икономическа гледна точка. Освен това, методите използващи течна фаза могат да бъдат по-екологични, тъй като може да се намали необходимостта от използване на опасни газове и процеси изискващи висока енергия. Течната фаза улеснява растежа на TMDCs хетероструктури, където различни TMDC материали се наслагват един върху друг. Тази способност е от съществено значение за разработването на електронни и оптоелектронни устройства. Например, двустепенни методи за нанасяне на два различни прекурсори са били използвани за синтез на TMDCs хетероструктури с контролиран състав и свойства. Прекурсорите в течна фаза позволяват и създаване на легирани TMDCs чрез просто смесване на различни разтворени прекурсори. Тази гъвкавост е полезна за синтез на TMDCs с подбрани състави и регулируеми електронни и оптични свойства, които отговарят на специфични изисквания за приложения [6,7].

За синтеза на PtSe₂ беше приготвен течен прекурсор по следната рецепта: Прахообразен 0,1 [g] PtCl₂ беше смесен с 0,01 [g] NaCl. 10 [ml] етанол, 1 [ml] дейонизирана вода и 200 [μl] солна киселина (HCl). След това разтвора, съдържащ Pt, се нанася чрез центрофугиране при 4000 оборота за 1 минута върху стъклена подложка (фиг.8a) и впоследствие се селенизира при температура от 500 °C в продължение на 2 часа. Получените слоеве са изследвани с Раман спектроскопия (фиг.8b), която потвърждава успешния синтез.



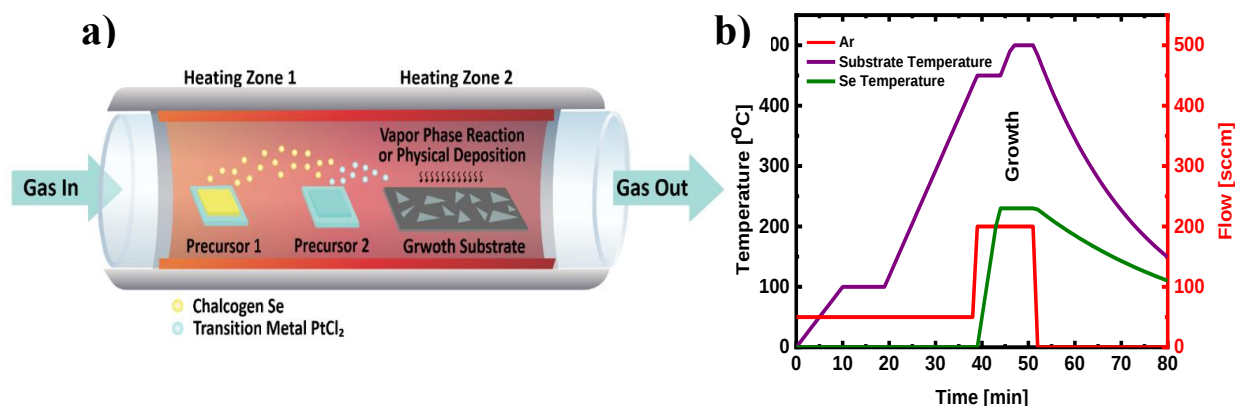
Фигура 8 а) Синтез на PtSe₂ с течни прекурсори б) Raman спектроскопия на PtSe₂ получен с течни прекурсори показващ характерните A_{1g} и E_g вибрационни модове на PtSe₂

I.4 CVD синтез и анализ на PdSe₂

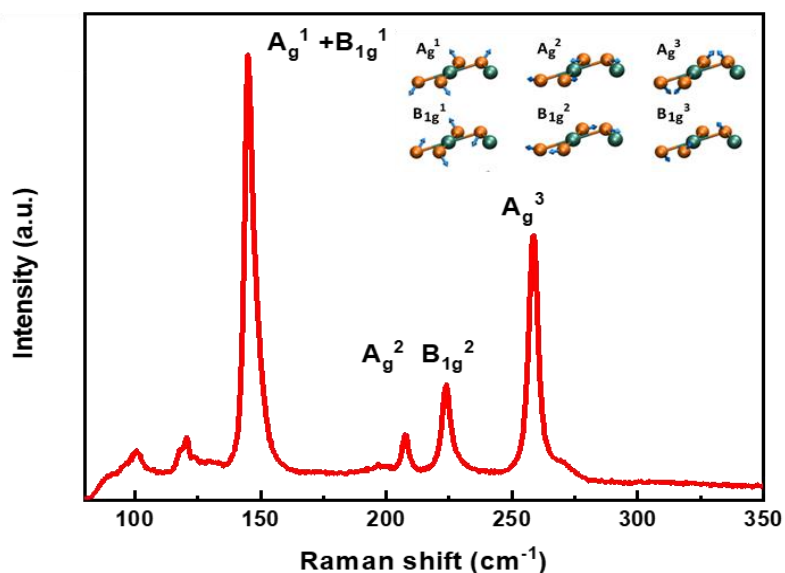
Паладиевият диселенид (PdSe₂) е важен представител на дихалкогените на преходни метали със зависеща от броя на слоевете ширина на забранената зона и изключително голям потенциал за приложения в електронни и оптоелектронни устройства. Въпреки това, наличието на висококачествени кристали с голяма площ и контролирана фаза е все още предизвикателство. Контролираният синтез на висококачествен PdSe₂ дава възможност за широк спектър от допълнителни интегрирани оптични и електрооптични приложения.

Получаването на PdSe₂ чрез химическо отлагане от газова фаза (CVD), подобно на PtSe₂, е също надежден метод за синтез на висококачествени, тънки слоеве. За синтеза на PdSe₂, като източник на Pd беше използван PdCl₂, а за генерирането на халкогенидни пари беше използван Se във вид на капсули. При такъв синтез, в единия край на CVD реактора (в кварцов държач) се поставя 1g Se, разположен по посока на газовият поток. На 10cm от селена се поставят 30mg от PdCl₂, разположен в непосредствена близост до почистени стъклени подложки (фиг 9a).

Зареждането на CVD реактора с прекурсорите е същото като за PtSe_2 . Синтеза протича при поток от 200 sccm Ar и температура 500°C за 5 минути при налягане 500 Torr (фиг 38b). Подложките от стъкло се оказаха подходящи за получаване на PdSe_2 , тъй като те са източник на Na, който благоприятства израстването на слоя.



Фигура 9 а) Синтез на PdSe_2 по CVD. б) Температурна диаграма на процеса.



Фигура 10 Раман спектроскопия на PdSe_2 получен по CVD и 6-те активни Раман модове.

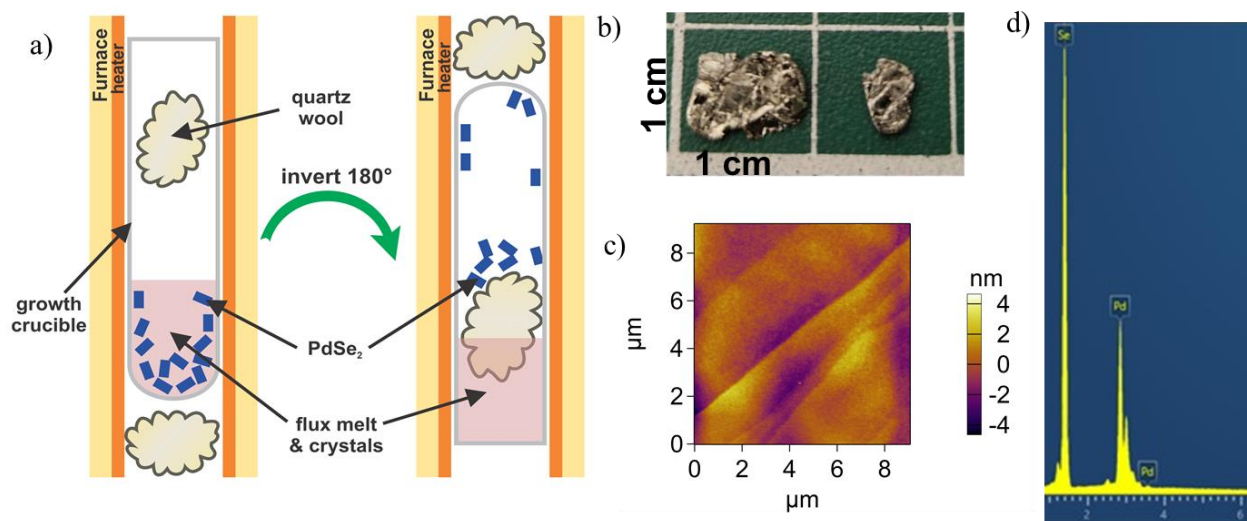
Раманова спектроскопия беше използвана за потвърждаване на формирането и структурното качество на PdSe_2 . Поради своята нискосиметрична орторомбична кристална структура, PdSe_2 проявява няколко раменоактивни вибрационни модове. На фиг. 10 е

показан Раман спектър на тънък PdSe₂ с характерните вибрационни модове на 145, 207,6, 224 и 258,5 cm⁻¹ съответстващи на A_g¹ + B_{1g}¹, A_g², B_{1g}² и A_g³. Тези стойности добре съвпадат с литературата [8].

I.5 Синтез на 3D монокристал PdSe₂

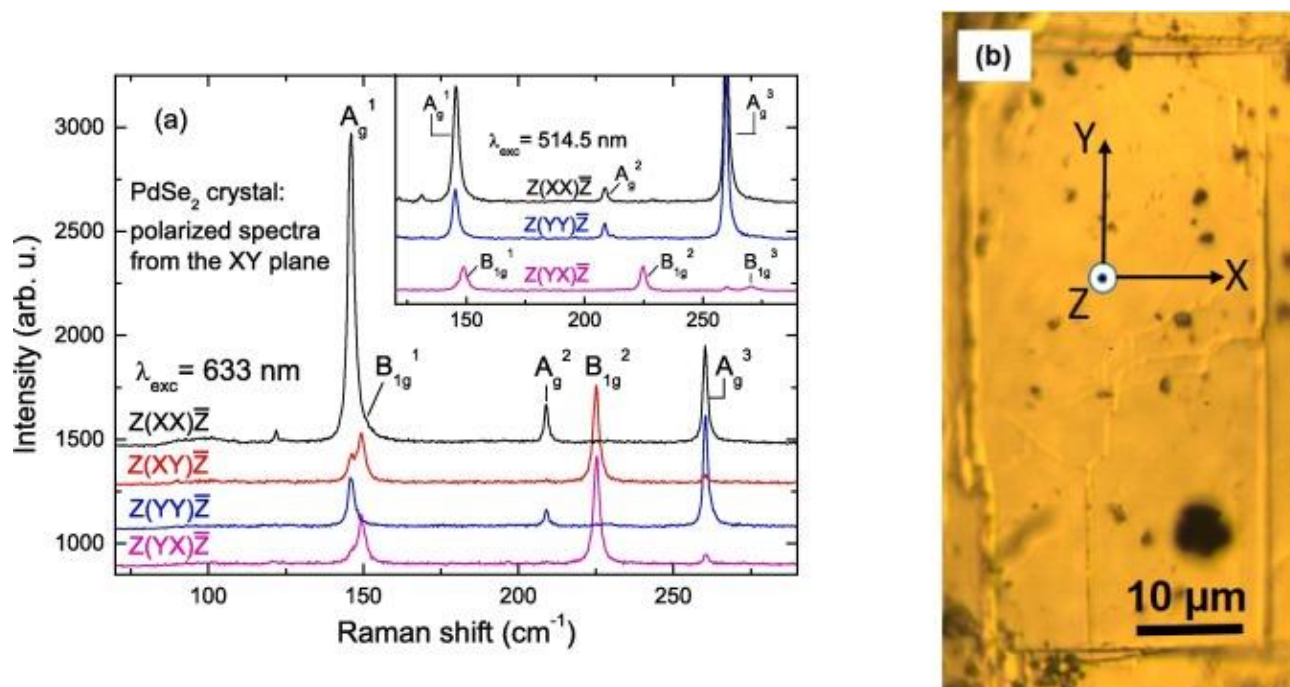
Монокристалите от PdSe₂ са получени чрез флюсов метод (високотемпературен разтвор), като селенът (Se) е използван като разтворител/флюс (фиг. 11a). Поради високото налягане на парите на Se и екзотермичния характер на реакцията между двата елемента, са използвани кварцови ампули със следните параметри: дебелина на стената: 3 mm, диаметър: 20 mm; дължина: 100 mm.

В тези ампули е извършен предварителен твърдофазен синтез на съединението PdSe₂. Като изходни материали са използвани Pd прах (99,98%, Alfa Aesar) и Se прах (99,94%, Alfa Aesar) в стехиометрични количества. След хомогенизиране на сместа, ампулите се вакуумират до $\sim 10^{-5}$ тора и се запечатват. Синтезът се осъществява в пещ при контролирано повишаване на температурата със скорост 20°C/час до 850°C, като пробите се държат при тази температура в продължение на 4 дни. След това системата се охлажда със скорост 40°C/час, а полученият материал се смила и хомогенизира в ахатова топкова мелница, за да се осигури равномерно разпределение на съставните елементи.



Фигура 11. (a) Диаграма на метода на растеж на PdSe₂ кристали от високотемпературен разтвор, (b) снимка на PdSe₂ кристали; (c) AFM изображение на кристална слоеста структура; (d) EDS спектрален анализ (атомни %), съотношение Pd/Se: 1/1.9

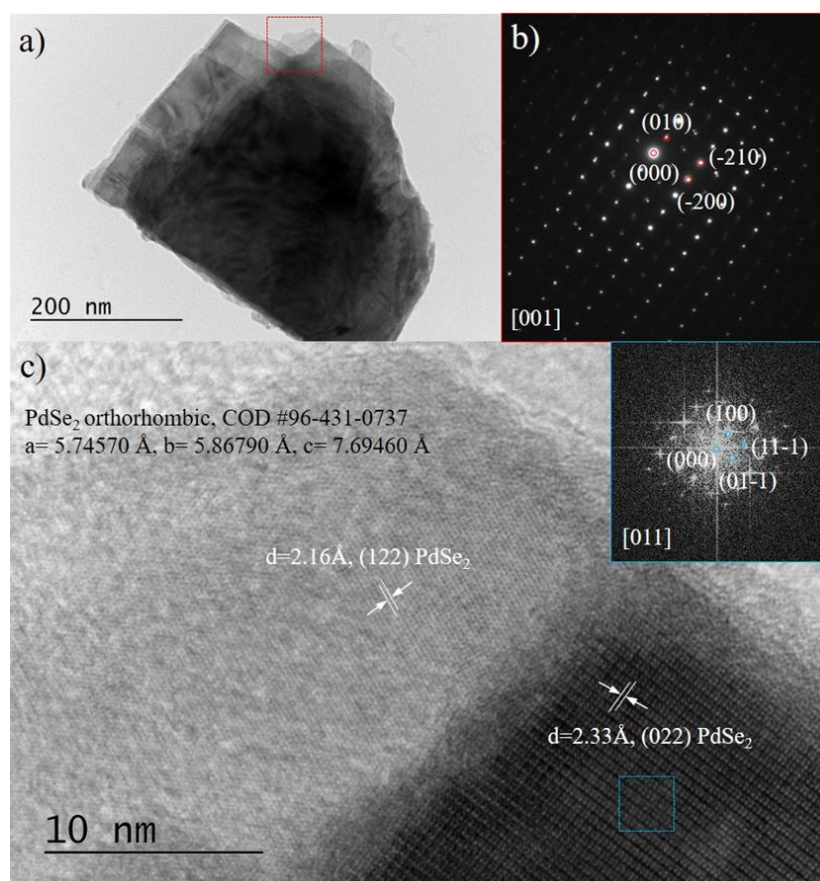
При запълване на ампулите е спазено съотношението PdSe₂/Se = 1:7. Температурата се повишава контролирано със скорост 20°C/час до 850°C и се поддържа в продължение на 3 дни за хомогенизиране на разтвора. След това температурата се понижава до 400°C със скорост 1°C/час, като в този диапазон се осъществява кристализацията. Окончателното охлаждане до стайна температура се извършва със скорост 40°C/час. Получените PdSe₂ кристали се характеризират с добре дефинирана структура (фиг. 11b,c), подходяща за приложения в електронни и оптоелектронни устройства. Енергийно-дисперсионното елементно картографиране показва равномерно разпределение на Pd и Se, а анализът на фиг. 11d показва почти стехиометричен състав на PdSe₂.



Фигура 12. Раманова спектроскопия на PdSe₂ кристал (а) поляризирани Раманови спектри, възбудени при 633 nm в геометрични конфигурации, обозначени с нотациите на Порто. Вмъкната фигура: Същият като основния панел за лазерно възбуждане при 514,5 nm; (b) оптично микроскопско изображение на изследваната монокристална област с указание на основните кристалографски посоки, използвани в конфигурациите за измерване.

На Фиг. 12b е показано оптично микроскопско изображение на изследваната правоъгълна монокристална област, съдейки по спектралното качество. Кристалографските оси се определят чрез позоваване на литературни данни [8,9], отчитащи максимум в интензитета на A_g^1 (145 cm^{-1}) за $Z(XX)\bar{Z}$ геометрия при възбуждане с дължина на вълната 532 nm. В измерванията, както за 633nm, така и за 514,5nm дължина на вълната на възбуждане, интензитетът на A_g^1 показва максимум в паралелна поляризация за възбуждащ лъч, поляризиран по късата страна на правоъгълника, показан на фиг. 12b, и минимум за поляризация по дългата му страна. Следователно, късата страна на правоъгълника трябва да бъде приблизително ориентирана по оста a , а дългата страна по оста b , както е изобразено на фиг. 12b.

Полуширината (FWHM) на честотните модове, получени от спектрите, са обобщени в Таблица 3. Широчината на линиите (FWHM обикновено около 2 cm^{-1}) показва добро кристално качество на пробите. Само B_{1g}^3 мода при $269,5\text{ cm}^{-1}$ има ширина на линията повече от два пъти по-голяма и показва очевидно резонансно поведение, с измерим интензитет само при $514,5\text{ nm}$ дължина на вълната на възбуждане. Наскоро беше установено, че честотите на рамановите модове в PdSe_2 показват значително втвърдяване при преминаване от обемен кристал към монослой поради силно междуслойно свързване и хибридизация [8,10]. Както се очаква за обемна кристална проба, измерените честоти са по-близо до долната граница на стойностите, докладвани в литературата.



Фигура 13. (a) TEM изображение в светло поле, (b) съответната SAED картина и (c) HRTEM изображение заедно с Fast Furrier Transform от синята квадратна област (вмъкване) на кристал PdSe_2

Морфологията на люспа, ексфолирана от монокристал PdSe_2 чрез ултразвук, е представена на фиг. 13а, където ясно се вижда наличието на слоеста структура [11].

Извършеният SAED анализ (фиг. 13b), е доказателство за монокристална структура на кристала, което ни позволява да потвърдим дифракционните отражения с помощта на отворената база данни, принадлежащ на орторомбичен PdSe_2 и да се определи неговата ориентация по зонна ос $[0\ 0\ 1]$ и параметри на елементарната клетка $a = 5.74570\ \text{\AA}$, $b = 5.86790\ \text{\AA}$ и $c = 7.69460\ \text{\AA}$.

От изображението, направено в режим с висока разделителна способност (фиг. 13c) в областта, заобиколена от червен квадрат на фиг. 13 (a), кристалните равнини $(1\ 2\ 2)$ и $(0\ 2\ 2)$ на PdSe_2 в визуализират се две съседни области на люспата. Също така от фиг. 13c) са изчислени междуплоскостните разстояния на семейство от равнини $(1\ 2\ 2)$ и $(0\ 2\ 2)$.

II Приложения

II.1 Приложения на прозрачни, проводими нанослоеви от PtSe_2 като светлинни превключватели на основата на полимер-диспергирани течни кристали (PDLC)

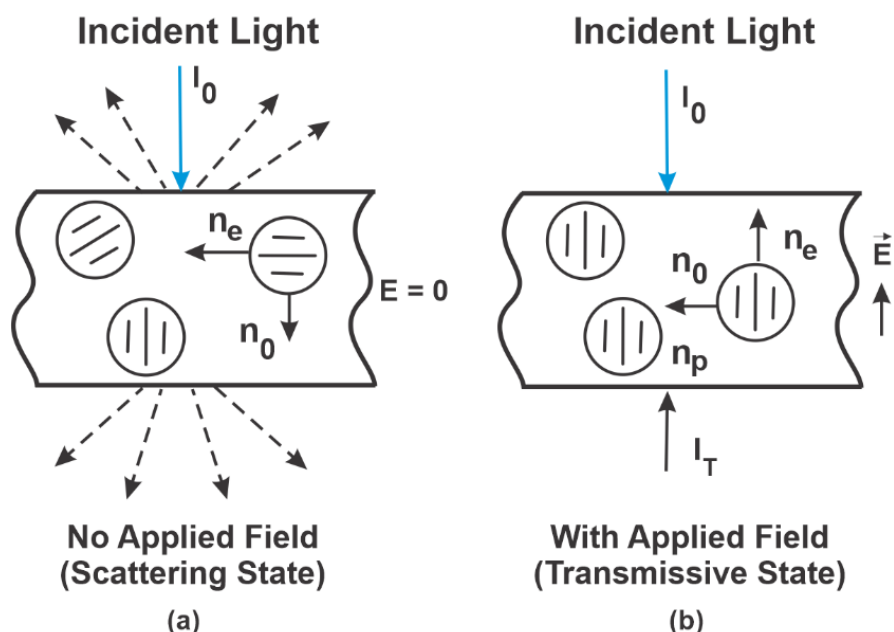
Изключително високата прозрачност на PtSe_2 в близкия инфрачервен спектрален диапазон го прави отличен материал за намаляване на консумацията на енергия чрез модулиране на пропускането на близката инфрачервена светлина. Например, в дизайна на интелигентни прозорци, които могат селективно да модулират пропускането на светлината и цвета. Т.е., интегрирането на PtSe_2 като поддържащ прозрачен проводим слой в устройства, базирани на течни кристали (LCs), отваря нов път за така наречените ITO-free превключватели, дисплеи, както и разнообразие от оптични устройства, работещи в близкия инфрачервен спектър. Освен това, PtSe_2 е стабилен на въздух, което носи допълнителни предимства при приложенията на материала в опто-електрониката.

Течните кристали (LC) са двулъчепрекупващи материали, характеризирани се с два показателя на пречупване – обикновен n_o и необикновен n_e . Тяхната способност да променят подредбата си мигновено под въздействието на електрично поле ги прави идеални за управление на светлината, благодарение на което намират широко приложение в съвременните технологии: в течнокристалните дисплеи (LCD); за направата на оптични

елементи, като лещи [12,13] , полувълнови пластини, фазови модулятори и др. [14,15], във фотониката, биомедицината, 6G комуникациите и автономните коли.

Когато течнокристалните молекули се смесят в полимерна матрица (изотропен материал), те образуват композитни материали, т.нар. полимерно-диспергирани течни кристали (PDLC). Полимерно-диспергираните течни кристали представляват полимеризирани капчици течен кристал с размери по-малки от 1 микрон [16], вградени в полимерна матрица.

Принципът на работа на PDLC устройствата се основава на преориентиране на течнокристалните молекули в полимерната матрица при прилагане на електрично поле, което води до контролиране на оптичния отклик на системата от микроскопичните течнокристални капчици, хаотично разпределени в полимерна матрица. В първоначалното си състояние, PDLC структурата разсейва светлината поради несъответствието на показателите на пречупване между полимерната среда (тип NOA 65, показател на пречупване $n_p = 1.524$) и течния кристал (тип E7, с обикновен $n_o = 1.521$ и необикновен $n_e = 1.72$), образуващи фототвърдяваща се адхезивна полимерна матрица с тегловно



Фигура 14. Принцип на работа на PDLC **а)** Без приложено електрично поле между електродите (изключено състояние) и **б)** с електрично поле между електродите (включено състояние).

съотношение 3:7. При прилагане на външно електрично поле, молекулите на течния кристал се ориентират еднопосочно, което позволява изравняване на показателя на пречупване на полимерната среда (n_p) с този на течния кристал (n_0) и контрол върху оптичната пропускливост на устройството. Т.е., PDLC устройствата работят на принципа на расейване на светлината и по-конкретно:

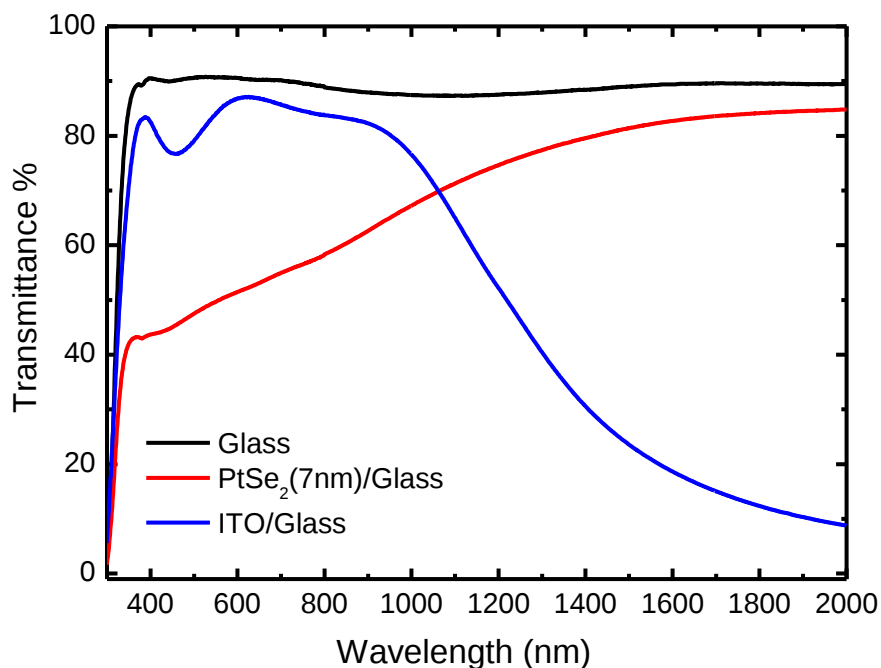
- (i) В отсъствие на приложено електрично поле (непрозрачно състояние ((OFF state))), течено-кристалните молекули в капчиците са ориентирани хаотично. Когато светлината срещне границата между полимера и капчицата, поради разликата в коефициентите n_0 и n_p , тя се пречупва и разсейва във всички посоки. Разсейването на падащата светлина се дължи на несъответствието в показателите на пречупване на течния кристал n_0 и полимерната матрица n_p , което придава на устройството непрозрачен или матов вид [17] (фиг. 14a).
- (ii) При прилагане на електрично поле (прозрачно състояние ((ON state))), молекулите на течния кристал се подреждат в една посока (т.е. получава се колективно преориентиране на течено-кристалните молекули в посока, съответстваща на посоката на електричното поле). При тази ориентация техният обикновен показател на пречупване n_0 е избран така, че да съвпада с този на полимерната матрица n_p . В резултат, несъгласуваността в показателите на пречупване на течено-кристалните LC молекули и полимерната матрица се минимизира, което значително намалява светлинното разсейване и води до преминаване на светлина през PDLC структурата ($n_0 \sim n_p$, светлината не "вижда" граница между полимера и капчицата, в следствие на което преминава направо, без да се разсейва) (фиг.14b).

Така, чрез фин контрол на приложеното електрическо поле е възможно постигането на непрекъснато регулируемо оптично пропускане, което позволява прецизно настройване на пропускането в зависимост от специфичните изисквания на приложението. Като цяло, PDLC технологията предлага универсално и иновативно решение за динамичен контрол на светлината, което я прави съществен компонент в съвременните приложения на интелигентни стъкла [18], както и за направата на фазови модулатори [19], в холографията [20] и дисплеи устройствата. [21]

В традиционните приложения, като прозрачни проводящи слоеве, най-често се използват тънки слоеве (~ 200 nm) от индиево-калаен оксид (ITO), които притежават висока електропроводимост, отлична оптична прозрачност и химическа стабилност. Въпреки тези

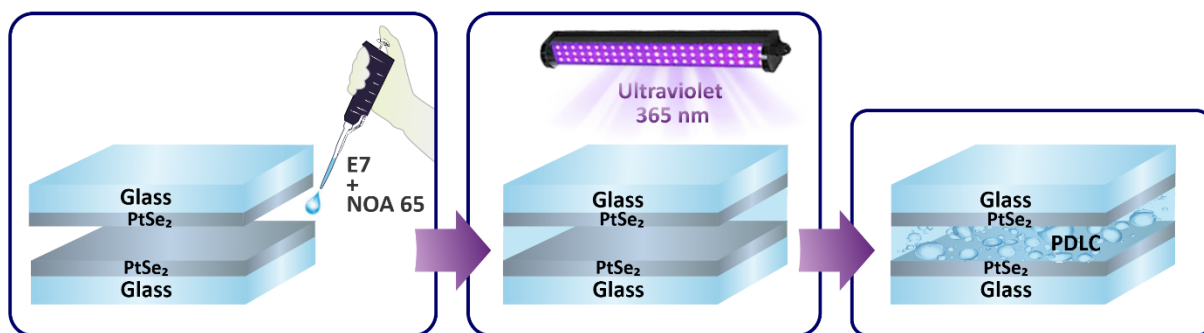
предимства, ограниченията в наличността на индий в природата и неговата екологична цена стимулират изследванията върху разработката на алтернативни материали. Не на последно място са значително ниските стойности на пропускане на ИТО в инфрачервената област от спектъра. В този аспект, платиновия диселенид (PtSe_2) се явява отлична алтернатива на ИТО, като предлага сравними или дори по-добри свойства в близката инфрачервена област (фиг. 15)

За определяне на оптичните свойства на PtSe_2 бяха проведени спектрофотометрични измервания, обхващащи както ултравиолетовата, така и близката инфрачервена област. Спектрофотометричният анализ показва, че най-високи стойности на пропускане се наблюдават в инфрачервения диапазон, като оптимална дебелина за максимална ефективност бе идентифицирана за PtSe_2 слой с дебелина 7 nm. Тази дебелина осигурява добър баланс между висока електропроводимост и стабилна прозрачност, което прави PtSe_2 отличен кандидат за приложения в полимерно-диспергирани течнокристални (PDLC) устройства.



Фигура 15. Оптично пропускане на PtSe₂ слой (7 nm)/стъкло в близкия инфрачервен спектрален диапазон (за сравнение са показани и спектрите на търговски ITO слой/стъкло) в диапазона 320 nm -2000 nm.

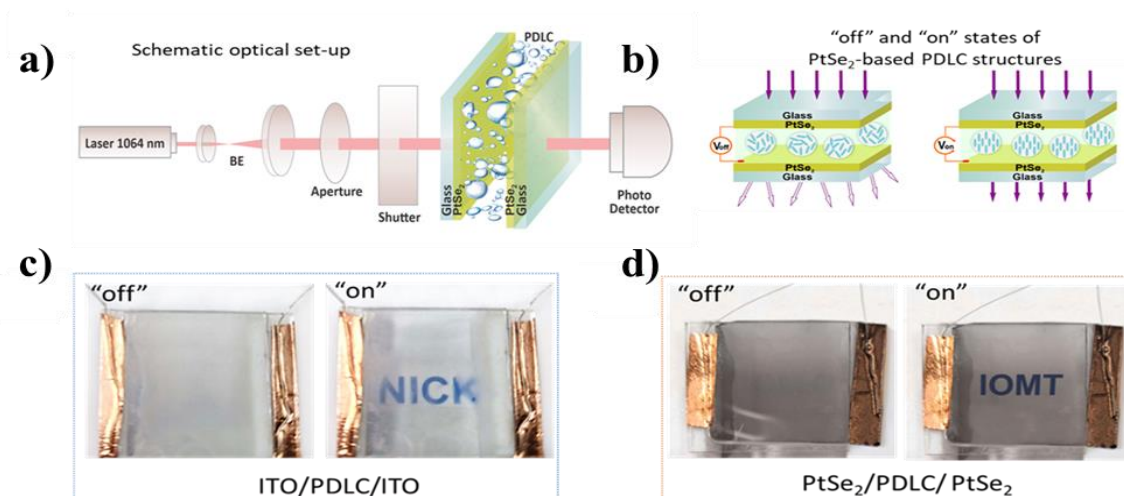
Процесът на направа на PDLC устройства с използването на нанослоевете от PtSe₂ е показан на. фиг.16.



Фигура 16. Направа на PDLC устройства на основата на PtSe₂.

За измерване на електрооптичната модулация и характеристиките на PDLC структурите базирани на PtSe₂ и ITO електроди бе построена оптична схема, показана на

фиг 17 Лазер Cobolt Rumba, излъчващ при $\lambda = 1064 \text{ nm}$, бе използван като източник на облъчване. Допълнително, бе използван и He-Ne лазер с дължина на вълната 633 nm , за да се анализира поведението на структурата при различни условия на осветяване. Тази експериментална установка осигури надеждно сравнение на оптичните и електрическите свойства на различните материали, използвани в PDLC устройствата.

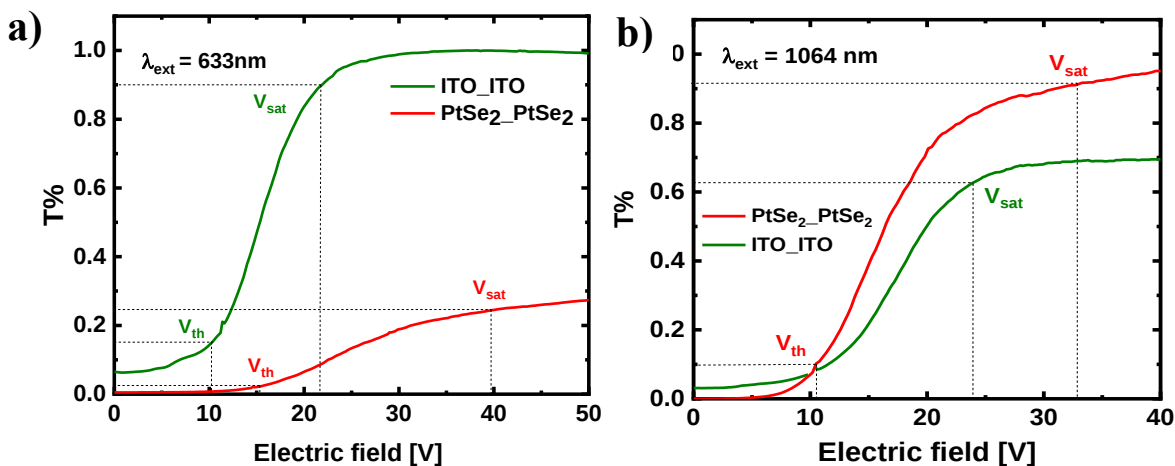


Фигура 17. (a): Експериментална установка за измерване на електрооптични характеристики на PDLC структурите и (b) илюстрация на принципа на работа, снимки на PDLC структури на основата на (c) ITO и (d) PtSe₂ електроди в “off” и “on” състояния.

Фигура 17b илюстрира схема на работа на PDLC изработено с електроди от PtSe₂. Реални PDLC на основата на ITO и PtSe₂ в състояния “off” и “on” са показани на фиг. 17c и фиг. 17d. Както се вижда устройството изработено от ITO е по-прозрачно от устройството от PtSe₂. Този резултат е очакван и отговаря на данните за оптична пропускливост във видимата област на двата материала представени на фиг.15

На фиг 18 са показани резултатите от сравнителния анализ на трансмисията между PDLC структури, изработени от PtSe₂ и ITO, като функция на приложеното напрежение при осветяване с лазер на 633 nm и 1064 nm . За да се извърши количествен анализ на ефективността на устройствата, се използват две ключови величини: прагово напрежение (V_{th}) и напрежение на насищане (V_{sat}). V_{th} определя минималното напрежение, необходимо за достигане на 10% от максималната пропускливост, докато V_{sat} съответства на напрежението, при което се достига 90% от максималното пропускане [22]. Тези параметри играят съществена роля в разбирането на динамиката на светлинната модулация в

структурата, което е от решаващо значение за практическите приложения на PDLC устройствата. Те също така отразяват електрооптичната ефективност на устройствата и тяхната потенциална приложимост в индустрията.



Фигура 18. Зависимост на оптичната пропускливост от приложеното напрежение на PDLC устройства на основата на PtSe₂ и ITO електроди при облъчване са) 633nm и б)1064 nm лазерно лъчение.

За устройството, изработено на основата на PtSe₂ и осветено с 1064 nm, се получават стойности V_{th} (PtSe₂) $\sim$ 9 V и V_{sat} (PtSe₂) $\sim$ 25,6 V. От друга страна, за устройството, изработено на основата на ITO, са измерени стойности V_{th} (ITO) $\sim$ 11 V и V_{sat} (ITO) $\sim$ 24 V при облъчване с 1064 nm Таблица 1.

Таблица 1 Работни напрежения на PDLC светлинен превключвател, изработен на основата на ITO и PtSe₂ проводими слоеве.

Устройство	V_{th} [V]	V_{sat} [V]	Време за отклик [ms]
ITO_ITO	11	24	3-50
PtSe ₂ _PtSe ₂	9	25,6	40

Както се вижда от фиг. 18, двете устройства имат сходно напрежение на насищане, но базираната на PtSe₂ PDLC структура притежава по-ниско прагово напрежение в сравнение с тази, изработена изцяло от ITO. Това предполага по-висока чувствителност и

подобрана ефективност на PtSe_2 структурата в инфрачервения спектрален диапазон. В допълнение, времената на реакция и на релаксация на базираната на PtSe_2 PDLC структура са 40 и 62 ms, което допълнително потвърждава нейната ефективност.

Извод: Демонстрирано е, че интензитетът на преминалата инфрачервена светлина може да се контролира чрез приложено външно напрежение и PDLC структура на основата на PtSe_2 може да функционира като светлинен превключвател за близката инфрачервена област. Освен това PtSe_2 може да замени често използваните ITO проводими слоеве не само поради ограничената чувствителност на ITO в близкия инфрачервен спектрален диапазон, но и поради други практически предимства. Това изследване подчертава значението на PtSe_2 не само като алтернатива на ITO, но и като материал с потенциал за значително подобряване на функционалността и ефективността на бъдещите оптоелектронни технологии.

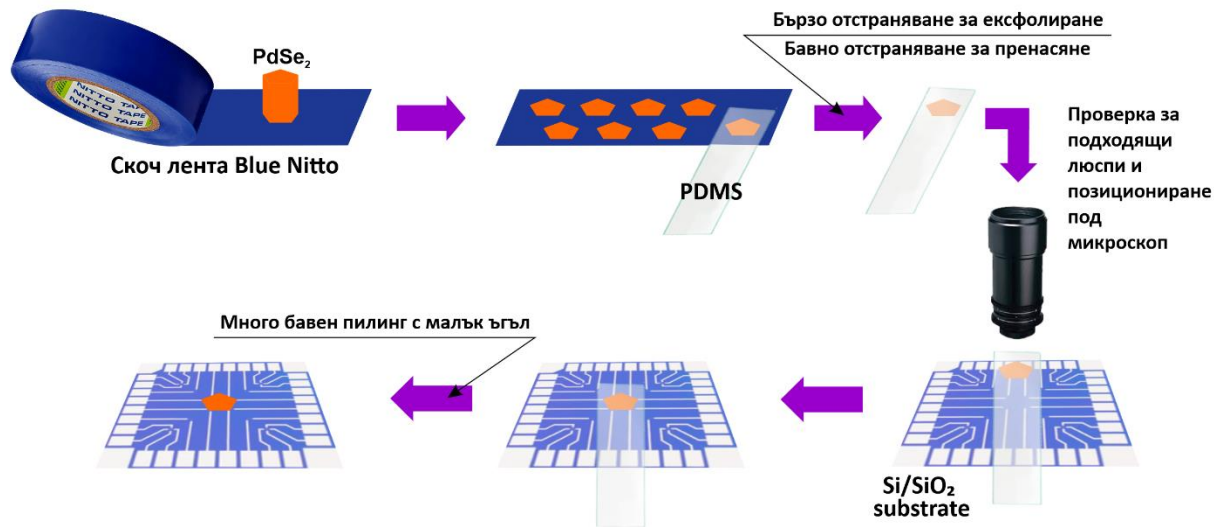
II.2 Приложение на PdSe_2 в полеви транзистор (FET)

За изследването на потенциални бъдещи приложения на PdSe_2 е предложена идея за полеви транзистор чрез трансфериране на люспа от кристала върху предварително отложени електроди фиг. 19. С допълнителна обработка проводимостта на PdSe_2 може лесно да бъде променена в електронна (вакуумно отгряване) или дупчеста (молекулно дотиране с $\text{F}_4\text{-TCNQ}$) [23].

За изработката на полеви транзистори (FET) на основата на PdSe_2 , първата стъпка е трансферирането на механично ексфолирани люспи от PdSe_2 от обемен кристал, върху предварително подготвена подложка, подходяща за електрични измервания. Устройството е изработено върху Pt тест чип (<https://www.ossila.com/>) и представлява n-тип дотиран силициев чип с термично израснал SiO_2 (300 nm), които също така играе ролята и на Gate. Металните електроди за Source и Drain са предварително дефинирани и представляват покритие от 50 nm Pt и 10 nm адхезионен Ti слой на разстояние 10 μm и ширина 4 μm (фиг.20b).

Процесът на детерминиран трансфер включва: ексфолиране на тънки люспи от обемен кристал PdSe_2 с тиксо (Nito tape). След достатъчно изтъняване люспите се прехвърлят върху PDMS чрез залепване. Под микроскоп се избира подходяща люспа и се подравнява и позиционира спрямо контактите на подложката. След подравняване, структурата от $\text{PdSe}_2/\text{PDMS}$ се залепва за подложката и се нагрява до $\sim 190^\circ\text{C}$ за постигане

на добра адхезия. Накрая полимерният слой се отлепва бавно, така че PdSe₂ люспата остава точно позиционирана върху устройството –фиг 19. Направеното устройство е показано на фиг.20а, с



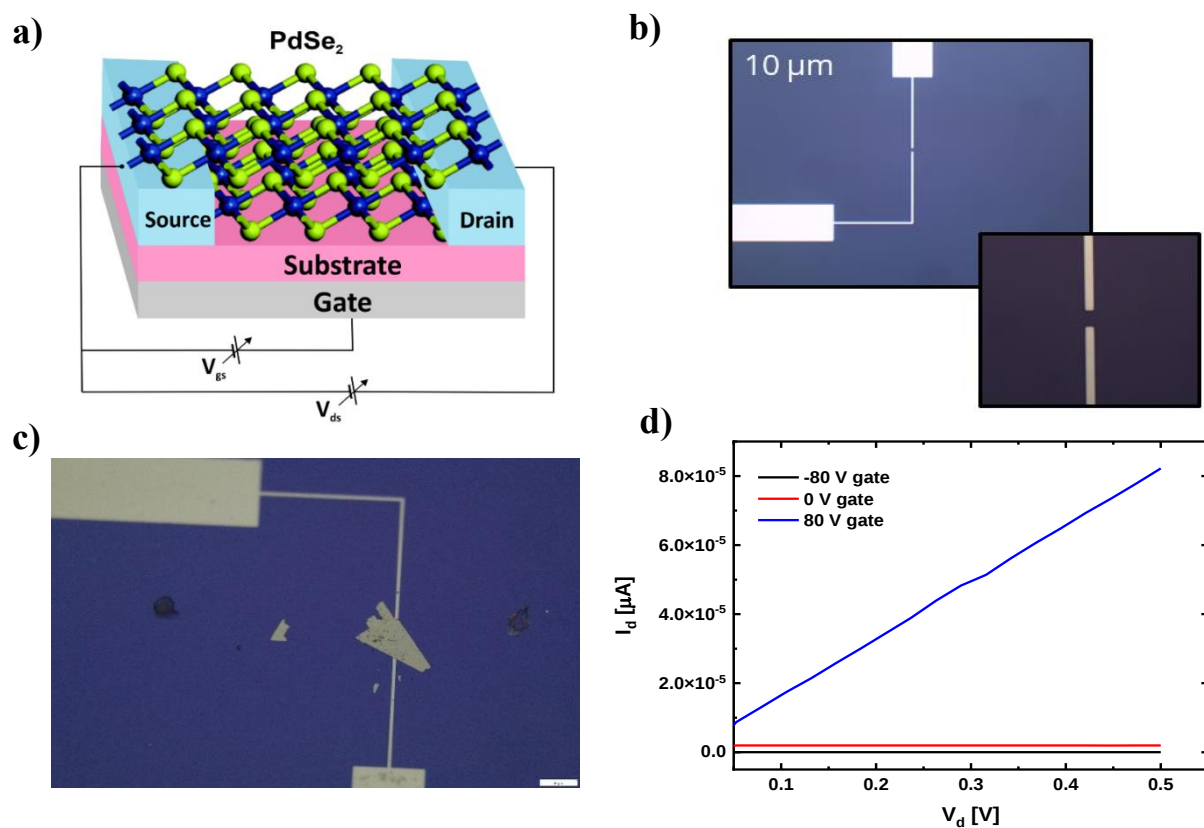
Фигура 19. Изработка на транзистор от PdSe₂.

След направата на транзистора бяха изследвани и неговите електрически характеристики. Първо беше проверена т.н 2D проводимост σ , която се дава със следното уравнение:

$$\sigma = \frac{I_{ds}}{\Delta V} \frac{L}{W} \quad (14)$$

където I_{ds} е токът протичащ между емитера и колектора, ΔV е спадът на напрежението, а L/W е съотношението дължина/ширина на канала. При подадено (стайна температура), напрежение от +80V на базата проводимостта достига $4,11 \times 10^{-4} \text{ S}$ (фиг.20d). Подобни стойности са наблюдавани и при устройства изработени от тънъки (11 nm) PtSe₂ слоеве ($1 \times 10^{-4} \text{ S}$) [24]. Тази стойност е няколко порядъка по-висока от други полупроводникови TMDCs като MoS₂ [24]. Трябва да се подчертае, че тази разлика е за измервания, направени при стайна температура. Също така напредък, в технологиите на синтез и оптимизиране на процеса за изработка на NTMDs FET (подобряване на контакта между електродите и PdSe₂, минимизиране на дефекти, оптимизиране на работния канал и др) биха довели до още по-голяма проводимост. Така изработеното устройство демонстрира модулация на тока от

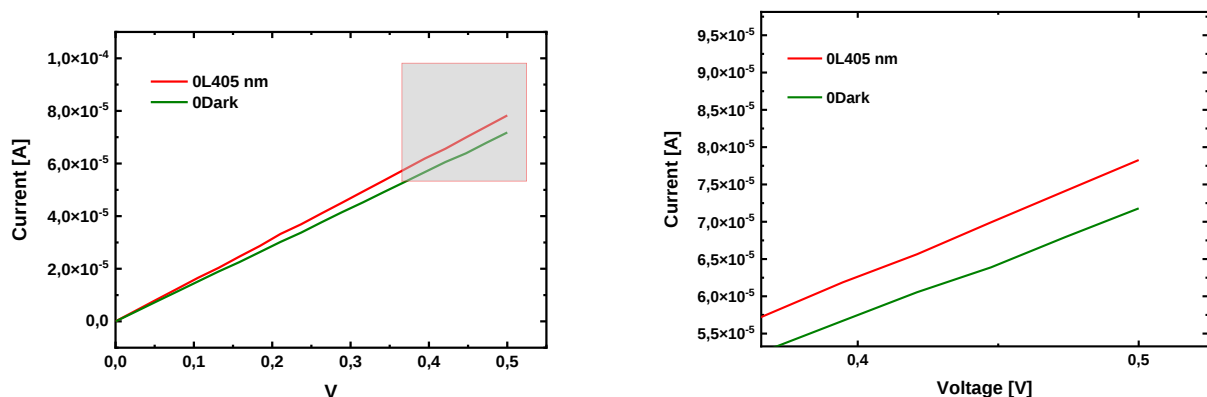
порядъка на 10^3 . Тази висока модулация прави PdSe₂ обещаващ кандидат за активен елемент



при изработката на транзистори.

Фигура 20. а) Схема на полеви транзистор от PdSe₂. б) Снимка от оптичен микроскоп на електроди за изработка на FET. в) Снимки от оптичен микроскоп на полеви транзистор изработен от трансфериран PdSe₂ при увеличение 20x маркер 20 μm . г) Работна характеристика на PdSe₂ FET.

В допълнение, разработеното устройство реагира на светлина. Изследвано е поведението на транзистора при осветяване със светлина с дължина на вълната 405 nm (виолетова светлина) фиг. 21 . Това показва, че PdSe₂ транзисторът има потенциал за приложение като фотодетектор или фототранзистор



Фигура 21. а) Поведение на устройството от PdSe₂ при осветяване с 405 nm светлина, б) региона ограден с червен квадрат в (а).

II.3 PtSe₂ като антибактериални покрития срещу *Escherichia coli*

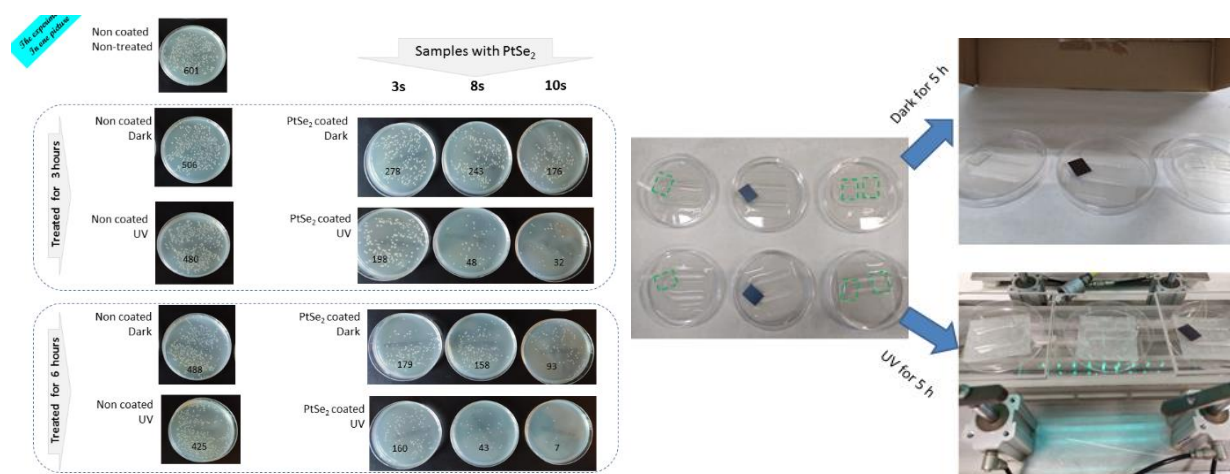
През последните години медицинските технологии постигнаха изключителен напредък, което допринесе и за по-ефективен контрол върху бактериалните и вирусните инфекции. Въпреки това, общественото здравеопазване и превенцията на разпространението на патогени остават сред основните приоритети както за европейските здравни институции, така и за международните организации, подпомагащи по-слабо развитите региони. Допълнителен проблем е и нарастващата антибиотична резистентност, която е на път да се превърне в сериозна заплаха за общественото здраве. Много патогенни микроорганизми развиват устойчивост към традиционните антимикробни средства, което налага спешни мерки за намиране на иновативни стратегии за контрол и лечение. Разработването на иновативни подходи за справяне с инфекциозните заболявания, включително нови антимикробни терапии, ваксини и стратегии за контрол на резистентността, ще играе ключова роля за бъдещето на общественото здраве и сигурността на населението в глобален мащаб.

По принцип, за изследване на антибактериалната активност на различни материали се прилагат международно утвърдени ISO стандарти, разработени от Международната организация по стандартизация (ISO – International Organization for Standardization). В контекста на фотокаталитичните материали, ISO 27447:2019(E) е важен стандарт за тестване на антибактериалната активност на керамични покрития, както и материали съдържащи фотокатализатори. Именно по този стандарт е проведено и настоящето

изследване върху нанослое от PtSe₂, като антибактериална активност беше оценена на тъмно и под въздействие на ултравиолетово (UV) облъчване.

Обикновено, под въздействието на светлина, фотокатализаторите демонстрират широка гама от полезни свойства, сред които разграждане на замърсители във въздуха и водата, самопочистване, предотвратяване на замърсявания и антибактериална активност. Тези ефекти са резултат от генерирането на силно реактивни кислородни радикали, като супероксид (O₂⁻) [25], хидрооксиден радикал (OH[·]), и синглетен кислород (¹O₂), които взаимодействат с органичните молекули на повърхността на материала [26,27]. Особен интерес представлява енергийно ефективният характер на фотокаталитичните процеси, особено когато фотокаталитичното действие се осъществява благодарение на слънчева светлина или ниско енергийно изкуствено осветление.

Методът, който беше използван за изследване на антибактериалната активност на фотокаталитични материали, включва приготвяне на бактериална суспензия и контакт на бактериална суспензия с повърхността на тествания образец под ултравиолетова светлина.



Фигура 22. Провеждане на изследване за антибактериална активност на нано слоеве PtSe₂.

Процедурата се състои в нанасяне на бактериалната суспензия върху повърхността на образца (нанослой от PtSe₂, отложен върху стъкло), разположен в блюдо на Петри. Концентрацията на бактериите беше определена с помощта на UV-VIS спектрофотометър, като се приема, че абсорбция от 0,001 при дължина на вълната 600 nm съответства на приблизително 10⁶ образуващи колонии единици на милилитър (CFU/mL). Въз основа на

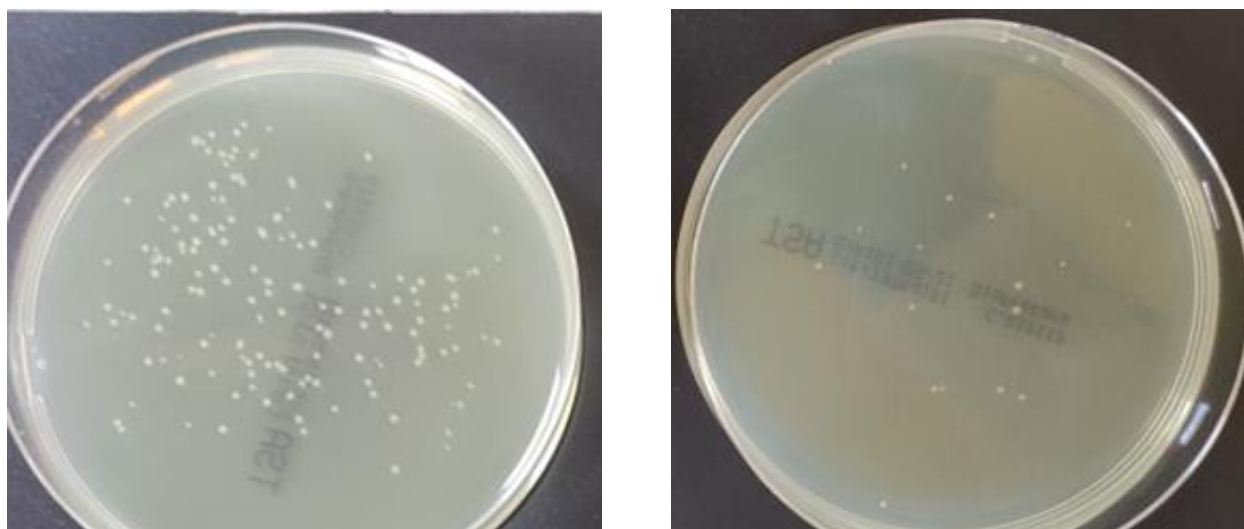
тази зависимост, концентрацията на бактериалната суспензия се преизчислява до 2×10^6 CFU/mL, за да се осигурят оптимални условия за експеримента.

След това пробите се разполагат в петрита с диаметър 80 mm, съгласно изискванията на ISO стандарта. Върху всяко блюдо последователно се добавя филтърна хартия, U-образна стъклена подложка, 4 mL дейонизирана вода, тестваната проба, 50 μ L от бактериалната суспензия, прозрачен защитен слой и накрая стъклен капак за пробите, изледвани на тъмно, или кварцово покритие за тези, изложени на UV облъчване (фиг. 22).

Подготвят се два идентични набора от проби, включващи както контролно стъкло без покритие, така и изпитвания материал PtSe₂. Горните стъпки се повтарят за три различни дебелини 7 nm, 9 nm и 12 nm на получените нанослоеви от PtSe₂. Пробите се обработат в условия на пълна тъмнина или изложени на UV лъчение с интензитет 0,1 W/m² за период от 6 часа.

След обработката, бактериалните колонии, оцелели върху повърхността на пробите, се събират чрез промиване с физиологичен разтвор. След това, върху специален хранителен агар се налива по 100 μ l от всеки разтвор, осигурявайки условия за бактериален растеж.

После съдовете се поставят в инкубатор при 37°C за 24 часа, за да бъде възможно оцелелите бактерии да образуват колонии. Получените колонии представляват отделни бели точки, които могат да бъдат преброени и сравнени (фиг. 23). Броят на образуваните

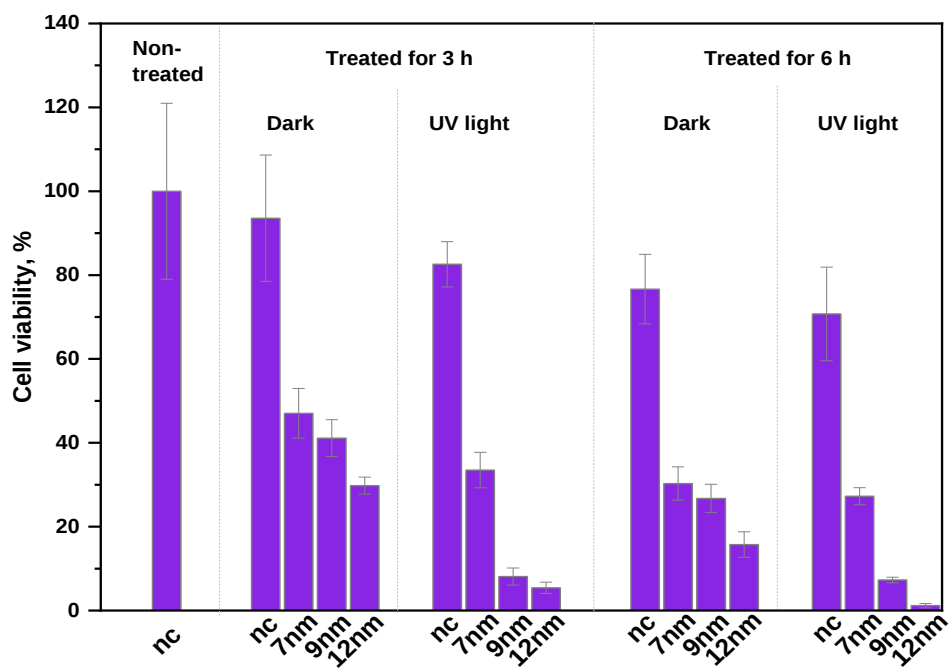


Фигура 23. Снимки на съдовете със хранителен агар с колонии от оцелели бактерии.

колонии служи като основен индикатор за антибактериалната ефективност – колкото по-малко са колонииите, толкова по-висока е активността на изследвания материал .

Резултатите от теста са представени чрез изображения, както и чрез количествено сравнение на броя на колонииите в различните експериментални условия: контролни подложки, третираны на тъмно и под въздействието на UV светлина.

В хода на изследването бяха идентифицирани два механизма на антибактериално действие: (i) без светлинно облъчване, характерно за 2D материалите и (ii) при светлинно облъчване, типично за полупроводниците (влияние на фотокаталитичен ефект).



Фигура 24. Антибактериален ефект на слоеве PtSe₂ с различна дебелина в зависимост от времето за престой на тъмно и светло за 3ч и 6ч.

Когато пробите са на тъмно, антибактериалната активност на PtSe₂ покритията се увеличава постепенно с нарастване на времето за отлагане на Pt слой. След 3 часа третиране (фиг. 24), клетъчната жизнеспособност варира между ~47% PtSe₂-7nm и ~30% PtSe₂-12nm, докато след 6 часа третиране (фиг. 24), жизнеспособността намалява до стойности между

~30% (PtSe₂ 7nm) и ~15% PtSe₂-12nm. Това може да се обясни с увеличената повърхностна грапавост и по-голямото покритие на по-дебелите образци – PtSe₂ (7nm), PtSe₂ (9nm) и PtSe₂ (12nm), което улеснява механичното унищожаване на бактериите [28]. Освен това, повърхностната енергия на тези покрития може да допринесе за по-силно взаимодействие между бактериалните клетки и материала, което допълнително засилва антибактериалния ефект. Важно е да се подчертае, че този механизъм на действие е от значение за развитието на нови антимикробни повърхности в медицината, като например за разработването на стерилни инструменти и филтри за вода. Подобни наблюдения са отчетени и при други двуизмерни материали, като молибден дисулфид (MoS₂) [29] и волфрам диселенид (WSe₂) [30], което показва, че този клас материали има значителен потенциал за разработка на нови антибактериални покрития.

При третиране с ултравиолетова светлина, трите изследвани PtSe₂ покрития проявяват различно поведение (фиг. 24). Покритието PtSe₂ (7nm) показва ниска чувствителност към светлина, тъй като клетъчната жизнеспособност на тъмно и при UV облъчване остава сходна – ~47% и ~33% за пробите, третирани 3 часа, и ~31% и ~27% за тези, третирани 6 часа. От друга страна, покритията PtSe₂-9nm и PtSe₂-12nm демонстрират значително повишена антибактериална активност на светлина, което показва фотоиндуцирано антибактериално поведение, ставащо по-забележимо с увеличаване на времето за отлагане на Pt слой,. По-конкретно, клетъчната жизнеспособност на PtSe₂ (9nm) след 6 часа облъчване намалява до 7,3%, докато при PtSe₂-12nm достига 1,2%. Това означава, че материалът може да се използва за създаване на самодезинфекциращи се повърхности, които да бъдат особено полезни в болнични условия.

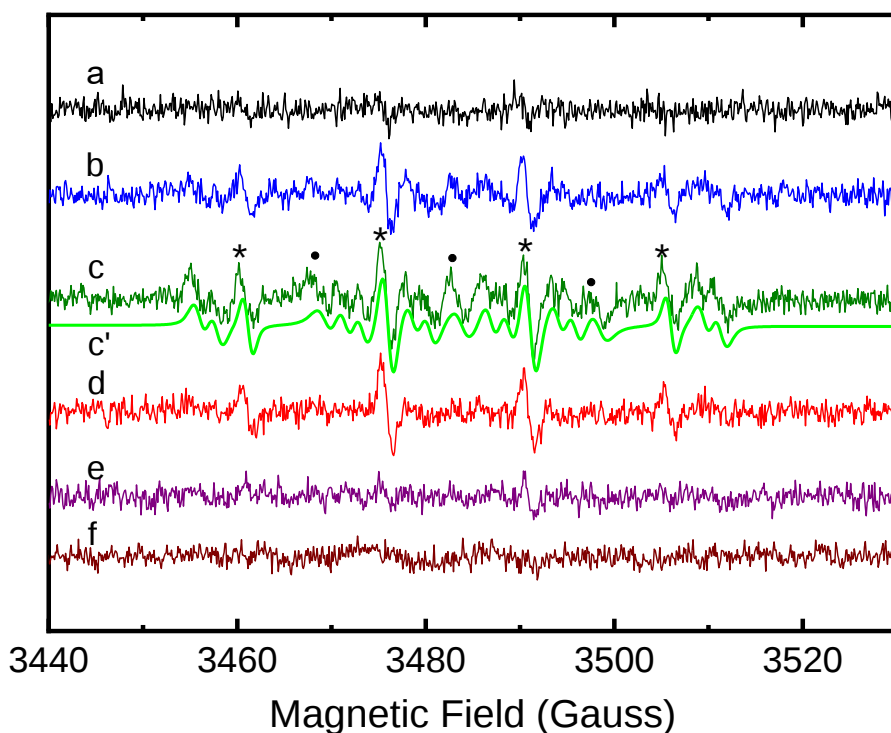
Високата фотоиндуцирана антибактериална активност на PtSe₂ (12nm) може да се дължи на няколко фактора: (i) висока кристалинност; (ii) наличие на забранена зона от ~0,64 eV, позволяваща възбуждане на електрони при светлинно облъчване; (iii) повърхност с дефицит на Se, която благоприятства генерирането и улавянето на възбудени електрони. Предполага се, че създадените носители на заряд допринасят за образуването на кислородни радикали (ROS), които унищожават бактериите чрез оксидативен стрес. За да бъде проверена тази хипотеза, бяха направени изсмервания използвайки Електронен Парамагнитен Резонанс (EPR) анализ. Тази техника позволява засичането на образувалите

се на повърхността кислородни радикали при UV облъчване на PtSe₂ покритията. За целта беше използван експериментален подход, основан на прихващане и идентификация на краткотрайни ROS посредством високочувствителни спин-уловители. По-конкретно, беше използван нитрон DMPO (5,5-диметил-1-пиридин N-оксид) спин-уловител, който е добре познат със своята способност да формира стабилни парамагнитни адукти с редица радикали, включително хидроксилни ($\cdot\text{OH}$) и супероксидни радикали ($\cdot\text{O}_2$). DMPO е сам по себе си „прозрачен“ за EPR (непроявяващ собствен електронен парамагнитен резонансен сигнал), но при взаимодействие с ROS участва в електронен трансфер, водещ до формирането на нитроксидни спин-аддукти. Тези аддукти, поради тяхната парамагнитна природа, могат да бъдат лесно детектирани чрез EPR спектроскопия, което позволява да се направи както качествен, така и количествен анализ на присъстващите кислородни радикали.

Фиг. 25 илюстрира спектралните характеристики на аддукти, получени при взаимодействието между ROS и DMPO под UV облъчване на PtSe₂ с различна дебелина: (7nm), (9nm) и (12nm). Контролният спектър (а), регистриран на тъмно, не показва сигнал от кислородни радикали, което потвърждава липсата на фотогенерирани ROS. За разлика от него, спектрите (b), (c) и (d), снети след UV облъчване, ясно демонстрират наличието на характерни сигнали, свързани с образуването на радикали. Доминиращият сигнал, маркиран със звездички, принадлежи на DMPO/ $\cdot\text{OH}$ комплекса, чиито EPR характеристики включват четири отчетливи линии със съотношение между интензитетите 1:2:2:1 и хиперфини константи на куплиране $a_N = a_H = 14.9$ Гаус [31], в пълно съответствие с литературата.

Освен основния сигнал, в спектър (c) се наблюдават допълнителни компоненти, характеризирани с хиперфини константи $a_N = 14.7$ Гаус, обозначени с плътни кръгове. Тези сигнали вероятно отразяват присъствието на деградирани форми на DMPO, получени в резултат на странични реакции. Допълнителния набор от линии в същия спектър сочи към възможното наличие на алкилен радикал, който най-вероятно представлява окислителен продукт на DMPO. Тази хипотеза е подкрепена от симулации на спектралните параметри, показващи добра съвместимост с стойности $a_N \approx 15.5$ Гаус, $a_{H1} \approx 25.8$ Гаус и $a_{H2} \approx 1.7$ Гаус, представени в спектър (в'). Въпреки, че DMPO/ $\cdot\text{OH}$ аддуктът е преобладаващ в спектрите,

не може да се изключи възможността той да произхожда от трансформацията на нестабилния $\text{DMPO} \cdot \text{O}_2^-$ комплекс. Известно е, че този супероксиден аддукт има ограничено време на живот във водна среда, като неговото време на пулоразпад е силно зависимо от киселинността на средата $t_{1/2} = 27\text{s}$ при $\text{pH}=5$ и $t_{1/2} = 91\text{s}$ при $\text{pH}=9$. Това бързо разграждане води до образуването на $\text{DMPO} \cdot \text{OH}$ като вторичен продукт [32]



Фигура 25. EPR спектри: а) на проба (PtSe_2 12nm) преди осветяване; б), в) и д) на проби (PtSe_2 7nm), (PtSe_2 9nm) и (PtSe_2 12nm) след 1. 5 мин. осветяване; с') е теоритичен фит към експерименталния спектър с); е) е спектърът на (PtSe_2 12nm), получен в присъствие на 20 % (v/v) DMSO; (f) е спектърът на (Pt 10s), получен, когато спиновият капан DMPO е разтворен в ацетонитрил.

За да се провери достоверността на тази хипотеза, експериментите бяха повторени в присъствието на 20% обемен разтвор на диметилсулфоксид (DMSO), органичен разтворител, който е ефективен уловител на хидроксилни радикали, но не възпрепятства формирането на супероксидни аддукти с DMPO. Полученият спектър (е) показва

значително намаляване на интензитета на DMPO/ $\cdot$ OH сигнала, което категорично сочи, че наблюдаваният $\cdot$ OH радикал не произхожда от DMPO/ O_2^- , а се формира директно чрез фотоиндуцирано окисление на водата от фотогенерирани дупки (h^+) на повърхността на фотокаталитичния материал.

С цел допълнително потвърждение на способността на PtSe₂ да инициира прехвърляне на електрони към молекулен кислород без участие от водната среда и формирането на $\cdot$ OH радикали, беше проведен допълнителен експеримент с ацетонитрил. Този органичен разтворител има значително по-висока разтворимост на кислород и не съдържа вода, елиминирайки по този начин възможността за вторично образуване на хидроксилни радикали. В тази среда се очаква стабилизиране на DMPO/ $\cdot O_2^-$ аддукта. Полученият спектър (f), обаче, не показва наличие на EPR активни видове, което още веднъж потвърждава, че при UV облъчване на PtSe₂ във водна среда основният механизъм за формиране на DMPO/ $\cdot$ OH аддукти е директната окислителна реакция с участието на фотогенерирани дупки, а не чрез междинен супероксиден етап. Това наблюдение подчертава важността на водната среда за реализиране на пълния фотокаталитичен потенциал на PtSe₂ при UV експозиция и отваря перспективи за неговото приложение в окислителни процеси и пречистване на вода чрез генериране на силно реактивни кислородни радикали.

Този механизъм е подобен на този при други полупроводникови материали като TiO₂ [33], но предлага допълнителни предимства, като по-висока ефективност при по-ниски енергийни нива.

Важно е да се отбележи, че жизнеспособността на бактериите върху стъклена подложка без покритие също намалява след третиране в продължение на 3 и 6 часа, но в рамките на допустимите норми според ISO методите. Освен това, Pt е добре познат катализатор [34] което поставя въпроса дали тя е отговорна за наблюдаваната антибактериална активност. Въпреки това, анализите с XRD и XPS не разкриват наличие на метална Pt, което позволи тази хипотеза да бъде изключена. Това подкрепя заключението, че именно структурните и оптичните свойства на PtSe₂ са отговорни за отчетените антибактериални свойства.

Представените резултати ясно показват, че PtSe₂ проявява антибактериална активност срещу *Escherichia coli* както на тъмно, така и при облъчване със светлина. В сравнение с други известни антибактериални материали, като графенов оксид и TiO₂, PtSe₂ показва съчетание на механичен и фотокаталитичен ефект, което може да го направи конкурентен в специфични приложения. Тези резултати могат да бъдат свързани със слоестата 2D морфология, кристалната структура и оптичните свойства на приготвените слоеве. По-нататъшни изследвания могат да се фокусират върху модифицирането на структурата на PtSe₂ с цел допълнително подобряване на антибактериалната му ефективност и разширяване на неговите потенциални приложения в индустрията и медицината.

Това изследване за първи път демонстрира антибактериалната фотокаталитична активност на покритията PtSe₂ и отваря пътя за по-нататъшните им изследвания като функционални покрития за внедряване в медицинско оборудване, самостерилизиращи се повърхности и др.

Изводи

Алтернатива на конвенционалните прозрачни, проводими ITO електроди: Демонстрирано е, че PtSe₂ слоевете могат успешно да заменят индиево-калаения оксид (ITO) като прозрачни, проводими електроди в PDLC устройства (полимерно-диспергирани течни кристали). За първи път е показано, че PtSe₂ слоевете с дебелина 7nm работят ефективно като светлинни превключватели в близката инфрачервена област (1064 nm).

Приложения в полеви транзистори: Показано е приложение на PdSe₂ като активен елемент в полеви транзистори (FET). Устройството е изработено чрез прецизно позициониране (т.нар. "сух" трансфер) на люспа PdSe₂ върху електроди. Демонстрирана е добра електрична проводимост, чувствителност към светлина и висока устойчивост на въздух.

Антибактериална ефективност: Доказана е висока антибактериална активност на PtSe₂ слоеве срещу *Escherichia coli*. Установено е, че при UV облъчване жизнеспособността на бактериите намалява до 1.2%, което се дължи на фотокаталитичното генериране на реактивни кислородни видове (ROS).

Заклучение

Настоящият дисертационен труд представлява цялостно изследване, насочено към разработването на технологични методи за синтез и охарактеризиране на нови 2D материали от групата на дихалкогенидите на преходни благородни метали (TMDCs) – по-конкретно платинов диселенид (PtSe_2), платинов дителурид (PtTe_2) и паладиев диселенид (PdSe_2) и демонстриране на техните приложения в оптоелектрониката и биотехнологиите. В хода на работата бяха постигнати няколко съществени резултата:

Успешно бе оптимизиран методът на термично асистирана конверсия (ТАС) за получаване на наноразмерни слоеве с контролирана дебелина. Този подход се доказва като ефективна и мащабируема алтернатива на традиционното химическо отлагане от газова фаза (CVD), позволявайки синтез върху разнообразни подложки при по-ниски температури и атмосферно налягане. Предложените техники за получаване и разработените рецепти предоставят иновативна перспектива за синтеза на PtSe_2 чрез ТАС подход, което позволява равномерно покритие върху големи площи и използването на евтини подложки (напр. стъкло). В сравнение с конвенционалните методи, ТАС технологията осигурява по-ниски температури на обработка, по-добър контрол върху морфологията на слоя и потенциал за мащабируемост. В допълнение, възможността за интеграция с различни подложки прави този метод перспективен за разработване на оптоелектронни системи, включително инфрачервени превключватели, енергийно ефективни устройства и интелигентни фотонни структури.

Чрез детайлен анализ на структурните, морфологичните и оптичните свойства бе установена тясна зависимост между условията на синтез и физичните характеристики на материалите. Доказано бе, че слоевете запазват своята стабилност и висока кристалност, което е критично за тяхното практическо приложение.

В областта на фотониката и оптоелектрониката бе демонстриран потенциалът на PtSe_2 като прозрачен проводим материал в течнокристални устройства (PDLC), предлагащ конкурентни характеристики спрямо стандартния ИТО, особено в инфрачервената област.

В областта на биомедицината и нанотехнологиите бе установен силен антибактериален ефект на PtSe₂ слоевете, активиран от светлина, което отваря пътя към създаването на нови видове самодезинфекциращи се повърхности и сензори.

В заключение, получените резултати потвърждават, че дихалкогенидите на благородните метали притежават уникална комбинация от свойства, които ги правят изключително перспективни за следващото поколение интелигентни материали. Разработените методи за синтез и трансфер предоставят стабилна база за бъдещи изследвания, насочени към интегрирането на тези 2D структури в гъвкавата електроника, високочувствителните фотодетектори и каталитичните системи. Работата допринася за обогатяване на познанията в областта на физиката на кондензираната материя и материалознанието, като предлага практически решения за актуални технологични предизвикателства.

Основни приноси на дисертацията

- Изследвано е влиянието на два различни метода на синтез: (1) двустепенен процес на термично активирана конверсия (ТАС) с магнетронно разпрашен метален слой и с течен прекурсор при атмосферно налягане и (2) химично отлагане от газова фаза (CVD) при ниско налягане с използване на твърди прекурсори, върху структурата и свойствата на 2D нанослоеви от халкогениди на благородни преходни метали.
- Разработени са рецепти за контролируем, възпроизводим синтез на PtSe_2 и PtTe_2 върху натриево-калциево стъкло, Si/SiO_2 и кварц чрез селенизация на предварително отложени Pt слоеве при атмосферно налягане и ниски температури.
- Успешно са синтезирани монокристали от PdSe_2 по метода на високотемпературните разтвори (флюсов метод).
- Демонстрирано е приложението на PdSe_2 като активен елемент в полеви транзистор (FET), с изразена фото-чувствителност.
- За първи път е демонстрирано приложение на PtSe_2 -7nm като прозрачни, проводящи слоеве в полимерно-диспергирани течнокристални структури, работещи като светлинни-превключватели в близката инфрачервена област.
- За първи път е демонстрирана антибактериална активност на PtSe_2 покрития срещу *Escherichia coli*.

Списък на авторски публикации, използвани в дисертацията

1. N. Minev, K. Buchkov, N. Todorova, R. Todorov, V. Videva, M. Stefanova, P. Rafailov, D. Karashanova, Hr. Dikov, C. Trapalis, S. H. Lin, D. Dimitrov and V. Marinova “Atmospheric pressure TAC synthesis of 2D PtSe₂ layers and their integration in near infrared light shutters” *ACS Omega* 2024, 9, 14874–14886 (2024) <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08235>
2. Vera Marinova, Nikolay Minev, Blagovest Napoleonov, Daniela Karashanova, Peter Rafailov, Daniela Kovacheva, Velichka Strijkova, Bogdan Ranguelov, Valentina Mussi, Walter Fuscaldo, Dimitrios C. Zografopoulos, and Dimitre Dimitrov “PdSe₂ Single Crystals Synthesized by the Self-Flux Method” *Journal of Crystal Growth* 643, 127812, (2024)
3. Nadia Todorova, Nikolay Minev, Vera Marinova, Krastyo Buchkov, Vladimira Videva, Rosen Todorov, Peter Rafailov, Velichka Strijkova, Vassilis Psycharis, Tatiana Giannakopoulou, Ilias Papailias, Dimitre Dimitrov, and Christos Trapalis “Two-dimensional PtSe₂ coatings with antibacterial activity” *Appl Surface Sci*, 611, Part A, 155534 (2023) <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155534>
4. Nikolay Minev, Irnik Dionisiev, Krastyo Buchkov, Hristosko Dikov, Vladimira Videva, Velichka Strijkova, Peter Rafailov, Dimitre Dimitrov and Vera Marinova “2D PtTe₂ Layers Synthesized by Thermally Assisted Conversion Method” XXXI International Scientific Conference ELECTRONICS – ET 2022, IEEE Xplore (2022) DOI: 10.1109/ET55967.2022.9920318

Списък на забелязаните цитати

Nadia Todorova, Nikolay Minev, Vera Marinova, Krastyo Buchkov, Vladimira Videva, Rosen Todorov, Peter Rafailov, Velichka Strijkova, Vassilis Psycharis, Tatiana Giannakopoulou, Ilias Papailias, Dimitre Dimitrov, and Christos Trapalis “Two-dimensional PtSe₂ coatings with antibacterial activity” Appl Surface Sci, 611, Part A, 155534 (2023) <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155534>

1. Zhen-Long Dou, Li Cheng, Zhi-Yong Wu, Li-Jiong Chen, Li Zhou, Qu-Quan Wang “Asymmetric Overgrowth of Au/AuPt/PtSe₂ and Au/AgPtSe₂ Heterorods for Optimizing Nonlinear Enhancements”, Advanced Optical Materials, Volume 12, Issue 7, 2302140 (2024) <https://doi.org/10.1002/adom.202302140>
2. Francesca Ubaldi, Federica Valeriani, Veronica Volpini, Giusy Lofrano and Vincenzo Romano Spica “Antimicrobial Activity of Photocatalytic Coatings on Surfaces: A Systematic Review and Meta-Analysis” Coatings, 14(1), 92 (2024)
3. Lina Zhang, Kai Feng, Yizhe Liu, Yubo Liu, Xiaowei Pei, Bo Yu, Yang Wu, Lijia Liu, Chunhong Zhang, Feng Zhou “Transparent hydrophilic-oleophobic waterborne coating for multifunctional applications” Progress in Organic Coatings, Volume 191, 108454 (2024)
4. Jing Wu, Shuqing Xiang, Ming Zhang, Ninglin Zhou, Mingqian Wang, Li Li, Jian Shen “Self-Assembled Nanoflowers Realizes Synergistic Sterilization with Photothermal and Chemical Kinetics Therapy” Langmuir, 40, 5, 2591–2600 (2024)
5. Peter Hess “Group–XB Transition-Metal Dioxide and XB Dichalcogenide Monolayers” Chapter, pp 593–638, in Bonding, Structure, and Performance of Two-Dimensional Materials (2025)
6. Jiao Chen, Zonglin Gu “Molecular landscape of robust membrane disruption by Janus MoSSe nanosheet” Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Volume 254, 114840 (2025)
7. Tresserras Gonzalo, Bernat. "Mechanical exfoliation and characterization of 2D materials." BS thesis, Uni Barcelona (2025).
8. Akram Seifi, Hossien Riahi-Madvar & Mumtaz Ali “Progress and Future Trends of E. coli Removal from Water Environment Sources using Antibacterial Activity of Photocatalytic Coated-Surfaces: A Comprehensive Review” Water, Air, & Soil Pollution, Volume 237, article number 93 (2026)

N. Minev, K. Buchkov, N. Todorova, R. Todorov, V. Videva, M. Stefanova, P. Rafailov, D. Karashanova, Hr. Dikov, C. Trapalis, S. H. Lin, D. Dimitrov and V. Marinova “Atmospheric pressure TAC synthesis of 2D PtSe₂ layers and their integration in near infrared light shutters” ACS Omega 2024, 9, 14874–14886 (2024) <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08235>

1. Qianyong Zhang, Jing Wang, Guoshun Li, Jinhu Wang, Xiuhui Yue, Heze Guo, Kai Jiang, Wei Xia and Wenjing Tang “Optimized-selenization preparation and laser Q-switching characteristics of layered PtSe₂” Mater. Res. Express, 11, 105009 (2024)
2. Yimin Lu, Manman Xu, Yaoyu Hu, Lin Xi, Chunlai Yang “Synthesis of the infrared transparent and conductive DLC coating based on PLD” Infrared Physics & Technology, Volume 151, 106069 (2025)
3. Mengyu Ge, Shaoqiu Ke, Shengyan Zu, Jinyu Kang, Xiaohuan Wei, Zikai Lin, Xindi Zhang, Zhiwei Huang, Guanzhou Liu, Jinrong Zhou, Jinfu Lin, Fangbiao Li, Shaoying Ke “Polarization-Encoded Transmission Enabled by PtSe₂/Si PIN Photodetectors with Circular Groove Light-Trapping Architecture” Advanced Functional Materials, e19663 (2025)

Библиография

- [1] M. Snure, M.J. Motala, T.A. Prusnick, E.M. Smith, D. Moore, C. Muratore, S.R. Vangala, N.R. Glavin, Two step synthesis of ultrathin transition metal tellurides, *J. Vac. Sci. Technol. A*. 40 (2022). <https://doi.org/10.1116/6.0001893>.
- [2] M. O'Brien, N. McEvoy, C. Motta, J.Y. Zheng, N.C. Berner, J. Kotakoski, K. Elibol, T.J. Pennycook, J.C. Meyer, C. Yim, M. Abid, T. Hallam, J.F. Donegan, S. Sanvito, G.S. Duesberg, Raman characterization of platinum diselenide thin films, *2D Mater.* 3 (2016) 1–7. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/3/2/021004>.
- [3] G.E. Jellison, F.A. Modine, Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 371–373. <https://doi.org/10.1063/1.118064>.
- [4] A. Redinger, S. Siebentritt, Loss Mechanisms in Kesterite Solar Cells, *Copp. Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Sol. Cells*. 627 (2015) 363–386. <https://doi.org/10.1002/9781118437865.ch16>.
- [5] J. Xie, D. Zhang, X.-Q. Yan, M. Ren, X. Zhao, F. Liu, R. Sun, X. Li, Z. Li, S. Chen, Z.-B. Liu, J.-G. Tian, Optical properties of chemical vapor deposition-grown PtSe₂ characterized by spectroscopic ellipsometry, *2D Mater.* 6 (2019) 035011. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab1490>.
- [6] F. Zhang, B. Zheng, A. Sebastian, D.H. Olson, M. Liu, K. Fujisawa, Y.T.H. Pham, V.O. Jimenez, V. Kalappattil, L. Miao, T. Zhang, R. Pendurthi, Y. Lei, A.L. Elias, Y. Wang, N. Alem, P.E. Hopkins, S. Das, V.H. Crespi, M.H. Phan, M. Terrones, Monolayer Vanadium-Doped Tungsten Disulfide: A Room-Temperature Dilute Magnetic Semiconductor, *Adv. Sci.* 7 (2020). <https://doi.org/10.1002/advs.202001174>.
- [7] J. Zou, Z. Cai, Y. Lai, J. Tan, R. Zhang, S. Feng, G. Wang, J. Lin, B. Liu, H.M. Cheng, Doping Concentration Modulation in Vanadium-Doped Monolayer Molybdenum Disulfide for Synaptic Transistors, *ACS Nano*. 15 (2021) 7340–7347. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c00596>.
- [8] A.D. Oyedele, S. Yang, L. Liang, A.A. Puzetzy, K. Wang, J. Zhang, P. Yu, P.R. Pudasaini, A.W. Ghosh, Z. Liu, C.M. Rouleau, B.G. Sumpter, M.F. Chisholm, W. Zhou, P.D. Rack, D.B. Geohegan, K. Xiao, PdSe₂: Pentagonal Two-Dimensional Layers with High Air Stability for Electronics, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 14090–14097. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b04865>.
- [9] D. Wu, J. Guo, J. Du, C. Xia, L. Zeng, Y. Tian, Z. Shi, Y. Tian, X.J. Li, Y.H. Tsang, J. Jie, Highly Polarization-Sensitive, Broadband, Self-Powered Photodetector Based on Graphene/PdSe₂/Germanium Heterojunction, *ACS Nano*. 13 (2019) 9907–9917. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b03994>.
- [10] L. Pi, C. Hu, W. Shen, L. Li, P. Luo, X. Hu, P. Chen, D. Li, Z. Li, X. Zhou, T. Zhai, Highly In-Plane Anisotropic 2D PdSe₂ for Polarized Photodetection with Orientation Selectivity, *Adv. Funct. Mater.* 31 (2021). <https://doi.org/10.1002/adfm.202006774>.
- [11] J. Yu, X. Kuang, J. Li, J. Zhong, C. Zeng, L. Cao, Z. Liu, Z. Zeng, Z. Luo, T. He, A. Pan, Y. Liu, Giant nonlinear optical activity in two-dimensional palladium diselenide, *Nat. Commun.* 12 (2021) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21267-4>.
- [12] Y.-H. Lin, H.-S. Chen, Electrically tunable-focusing and polarizer-free liquid crystal lenses for ophthalmic applications, *Opt. Express*. 21 (2013) 9428. <https://doi.org/10.1364/oe.21.009428>.
- [13] C.-H. Lin, Y.-Y. Wang, C.-W. Hsieh, Polarization-independent and high-diffraction-efficiency Fresnel lenses based on blue phase liquid crystals, *Opt. Lett.* 36 (2011) 502. <https://doi.org/10.1364/ol.36.000502>.

- [14] D.K. Yang, L.C. Chien, J.W. Doane, Cholesteric liquid crystal/polymer dispersion for haze-free light shutters, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 3102–3104. <https://doi.org/10.1063/1.106765>.
- [15] B.G. Wu, J.H. Erdmann, J. William Doane, Response times and voltages for PDLC light shutters, *Liq. Cryst.* 5 (1989) 1453–1465. <https://doi.org/10.1080/02678298908027783>.
- [16] A. Duparré, S. Kassam, Relation between light scattering and the microstructure of optical thin films, *Appl. Opt.* 32 (1993) 5475. <https://doi.org/10.1364/ao.32.005475>.
- [17] C.-C. Hsu, Y.-X. Chen, H.-W. Li, J. Hsu, Low switching voltage ZnO quantum dots doped polymer-dispersed liquid crystal film, *Opt. Express.* 24 (2016) 7063. <https://doi.org/10.1364/oe.24.007063>.
- [18] P.S. Drzaic, Polymer dispersed nematic liquid crystal for large area displays and light valves, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 2142–2148. <https://doi.org/10.1063/1.337167>.
- [19] H. Ren, Y.H. Lin, Y.H. Fan, S.T. Wu, Polarization-independent phase modulation using a polymer-dispersed liquid crystal, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 1–3. <https://doi.org/10.1063/1.1899749>.
- [20] H. Ren, S.T. Wu, Inhomogeneous nanoscale polymer-dispersed liquid crystals with gradient refractive index, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 3537–3539. <https://doi.org/10.1063/1.1519102>.
- [21] C.D. Sheraw, L. Zhou, J.R. Huang, D.J. Gundlach, T.N. Jackson, M.G. Kane, I.G. Hill, M.S. Hammond, J. Campi, B.K. Greening, J. Francl, J. West, Organic thin-film transistor-driven polymer-dispersed liquid crystal displays on flexible polymeric substrates, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1088–1090. <https://doi.org/10.1063/1.1448659>.
- [22] C.G. Pochi Yeh, *Optics of Liquid Crystal Displays*, Volume 67 (2009) 792.
- [23] W.L. Chow, P. Yu, F. Liu, J. Hong, X. Wang, Q. Zeng, C.H. Hsu, C. Zhu, J. Zhou, X. Wang, J. Xia, J. Yan, Y. Chen, D. Wu, T. Yu, Z. Shen, H. Lin, C. Jin, B.K. Tay, Z. Liu, High Mobility 2D Palladium Diselenide Field-Effect Transistors with Tunable Ambipolar Characteristics, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1002/adma.201602969>.
- [24] Y. Zhao, J. Qiao, Z. Yu, P. Yu, K. Xu, S.P. Lau, W. Zhou, Z. Liu, X. Wang, W. Ji, Y. Chai, High-Electron-Mobility and Air-Stable 2D Layered PtSe₂ FETs, *Adv. Mater.* 29 (2017). <https://doi.org/10.1002/adma.201604230>.
- [25] M. Hayyan, M.A. Hashim, I.M. Alnashef, Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications, *Chem. Rev.* 116 (2016) 3029–3085. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00407>.
- [26] K. Sunada, T. Watanabe, K. Hashimoto, Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 156 (2003) 227–233. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00434-3](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00434-3).
- [27] K. Sunada, T. Watanabe, K. Hashimoto, Bactericidal activity of copper-deposited TiO₂ thin film under weak UV light illumination, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 4785–4789. <https://doi.org/10.1021/es034106g>.
- [28] Y. Liu, J. Wen, Y. Gao, T. Li, H. Wang, H. Yan, B. Niu, R. Guo, Antibacterial graphene oxide coatings on polymer substrate, *Appl. Surf. Sci.* 436 (2018) 624–630. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.006>.
- [29] L. Gong, Z. Gu, *Two Dimensional Transition Metal Dichalcogenides*, Springer Singapore, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-9045-6>.
- [30] Y. So, D. Bin Yim, S. Lee, H. Lee, H. Kim, Y. Yu, C. Choi, J.H. Kim, Insights into the selective bactericidal activity of W(Mo)Se₂ nanosheets for therapy of pathogenic bacterial infections, *Chem.*

- Eng. J. 468 (2023) 143727. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143727>.
- [31] Test Method for Antibacterial Activity of Semiconducting Photocatalytic Materials, Japan Ind. Stand. Comm. Tokyo Tokyo, Japan. (2009).
 - [32] G.R. Buettner, L.W. Oberley, Considerations in the spin trapping of superoxide and hydroxyl radical in aqueous systems using 5,5-dimethyl-1-pyrroline-1-oxide, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 83 (1978) 69–74. [https://doi.org/10.1016/0006-291X\(78\)90398-4](https://doi.org/10.1016/0006-291X(78)90398-4).
 - [33] F. Ubaldi, F. Valeriani, V. Volpini, G. Lofrano, V. Romano Spica, Antimicrobial Activity of Photocatalytic Coatings on Surfaces: A Systematic Review and Meta-Analysis, *Coatings*. 14 (2024). <https://doi.org/10.3390/coatings14010092>.
 - [34] M.A.R. Khan, M.S. Al Mamun, M.H. Ara, Review on platinum nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications, *Microchem. J.* 171 (2021) 106840. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106840>.