

mgr Anna Siudzińska

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego
Polskiej Akademii Nauk
Sieć Badawcza Łukasiewicz – PORT Polski Ośrodek Rozwoju Technologii

***In situ* badania oddziaływań materiałów dwuwymiarowych z wiązką elektronową
w transmisyjnym mikroskopie elektronowym**

Rozprawa doktorska wykonana w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” Ministerstwa
Edukacji i Nauki, I edycja (nr umowy 7/DW/2017/01/1)

Promotor: prof. dr Detlef Hommel
Promotor: dr hab. inż. Alicja Bachmatiuk

STRESZCZENIE

Głównym celem niniejszej pracy, będącej efektem badań prowadzonych w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy”, było stworzenie kompleksowej procedury pomiarów, przy użyciu różnych technik mikroskopii elektronowej, odnoszącej się do problematycznej grupy materiałów dwuwymiarowych oraz zbadanie natury oddziaływań tych materiałów z wiązką elektronową. Dzięki unikalnej strukturze, materiały 2D są doskonałym modelem do badań *in situ* oddziaływań w mikroskopie TEM, wykazując się niezwyklej wrażliwością na działanie wiązki elektronowej.

W ramach przedstawionych badań, dla przedstawicieli zróżnicowanych grup materiałów 2D (dichalkogenki metali przejściowych, grafen, monochalkogenki metali oraz Cu₂O) przeprowadzono szczegółową optymalizację preparatyki próbek na potrzeby transmisyjnej mikroskopii elektronowej, ze szczególnym naciskiem na dobranie optymalnej metody transferu delikatnych materiałów dwuwymiarowych na siatki TEM. Wykonano wstępną ocenę materiału przy użyciu mikroskopii świetlnej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej, wykorzystując również wysokorozdzielcze obrazowanie SEM całych próbek. Po dobraniu parametrów mikroskopu TEM, zostały przeprowadzone badania HRTEM, dodatkowo z wykorzystaniem technik dyfrakcyjnych oraz spektroskopowych.

Dla każdej z grup materiałów 2D została wyznaczona zalecana ścieżka badań, odnosząca się do zarówno do etapu preparatyki, jak i do etapu obrazowania HRTEM. W przypadku najszerszej przebadanej grupy dichalkogenków metali przejściowych, proponowana procedura obejmuje: eksfoliację mechaniczną „scotch tape”, transfer materiału wspomagany

PMMA, pomiary HRTEM przy napięciu przyspieszającym 60 kV z trybem monochromatora wiązki oraz zastosowanie technik symulacyjnych. W przypadku grafenu zalecany jest transfer bezpośredni materiału na siatki TEM i pomiary HRTEM przy napięciu przyspieszającym 80 kV lub 60 kV. Dla monochalkogenków metali oraz Cu_2O zalecane warunki pomiarowe obejmują napięcie przyspieszające 300 kV, przy niskiej dawce elektronów. Warte uwagi są badania dotyczące możliwości zastosowania technik symulacji komputerowych do określania fazy materiału oraz ilości warstw w badanej próbce, przeprowadzone dla dichalkogenków metali przejściowych oraz Cu_2O . Przedstawiona instrukcja do badań TEM, stanowiąca wdrożeniową część doktoratu, łączy w sobie jakość badań z szybkością analiz i może być z powodzeniem stosowana w badaniach komercyjnych materiałów dwuwymiarowych.

Przedstawione wyniki zawierają nie tylko szczegółową optymalizację badań materiałów 2D technikami mikroskopowymi, ale również opis mechanizmów oddziaływań wiązki elektronowej z badanym materiałem. Dodatkowo wskazane zostały potencjalne możliwości wykorzystania wiązki elektronowej do tworzenia nowych struktur w obrębie próbki Cu_2O . Dokładne poznanie mechanizmów interakcji pomiędzy wiązką elektronową, a różnorodnymi materiałami 2D oraz precyzyjne określenie parametrów progowych ustawienia mikroskopu, pozwala z jednej strony na pomiary bez uszkodzenia radiacyjnego próbki, a z drugiej strony na kontrolowane wprowadzanie określonych typów defektów, co przekłada się na szerokie możliwości modyfikacji strukturalnej materiałów 2D oraz dostrajania ich właściwości.

***In situ* studies of two-dimensional materials interactions with electron beam in transmission electron microscope.**

ABSTRACT

The most important aim of this work, conducted as part of “Industrial doctoral program”, was to develop a comprehensive measurement procedure, using various electron microscopy techniques, relating to the problematic group of two-dimensional materials and to study the nature of the interaction of these materials with the electron beam. Due to their unique structure, 2D materials are an excellent model for *in situ* studies of beam-material interactions in the TEM microscope, demonstrating remarkable sensitivity to the effects of radiation.

In current research, a detailed optimization of sample preparation for transmission electron microscopy purposes was carried out, with particular emphasis on selecting the optimal method of transferring delicate two-dimensional materials to TEM grids, for representatives of various groups of 2D materials (transition metals dichalcogenides, graphene, metal monochalcogenides and Cu₂O). A preliminary assessment of the material was performed using light microscopy and scanning electron microscopy, including high-resolution SEM imaging of whole samples. After selecting optimal parameters for the TEM measurements, HRTEM studies were carried out, additionally with the use of diffraction and spectroscopic techniques.

For each group of 2D materials, a recommended research path has been established, relating to both the preparation stage and the HRTEM imaging stage. In the case of the most widely studied group of transition metal dichalcogenides, the proposed procedure includes: "scotch tape" mechanical exfoliation, PMMA-assisted material transfer, HRTEM measurements at an accelerating voltage of 60 kV with beam monochromator mode, and the use of simulation techniques. In the case of graphene, direct material transfer to TEM grids and HRTEM measurements at an accelerating voltage of 80 kV or 60 kV are recommended. For metal monochalcogenides and Cu₂O, the recommended measurement conditions include an accelerating voltage of 300 kV, together with a low electron dose. Noteworthy are the studies on the possibility of using computer simulation techniques to determine the phase of the material and the number of layers in the tested sample, carried out for transition metal dichalcogenides and Cu₂O. The presented TEM research instruction, which is the

implementation part of the doctorate, combines the quality of research with the speed of analysis and can be successfully used in commercial research of two-dimensional materials.

The presented results include not only a detailed optimization of 2D materials research with microscopic techniques, but also a description of the interaction of the electron beam with the tested material mechanisms. Additionally, the potential possibility of using the electron beam to create new structures within the Cu_2O sample were indicated.

Accurate understanding of the mechanisms of interaction between the electron beam and various 2D materials and precise determination of the threshold parameters of the microscope setting, allows for measurements without radiation damage to the sample, and for the controlled introduction of specific types of defects, which contributes to the wide possibilities of structural modification of 2D materials and fine-tuning of their properties.