



**Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
Im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk**

Sieć Badawcza Łukasiewicz – PORT Polski Ośrodek Rozwoju Technologii

mgr Anna Siudzińska

***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

Wrocław, 2022

PODZIĘKOWANIA

Na ostateczny kształt mojej pracy doktorskiej miało wpływ wiele osób, którym chciałabym w tym miejscu serdecznie podziękować. Przede wszystkim dziękuję mojej nieocenionej Pani Promotor dr. hab. inż. Alicji Bachmatiuk, bez której pomocy nie powstałaby ta praca. Dziękuję za wprowadzenie mnie w niesamowity świat transmisyjnej mikroskopii elektronowej, cenną pomoc merytoryczną i wskazówki praktyczne, ogrom wsparcia i wiary w moje możliwości.

Składam serdeczne podziękowania również Panu Promotorowi prof. Detlefowi Hommlowi, za wzięcie mnie pod swoją opiekę, cenne wskazówki, wsparcie naukowe oraz okazaną życzliwość.

Dziękuję całemu zespołowi mikroskopii elektronowej Łukasiewicz – PORT, byłym i obecnym pracownikom, za wspaniałe warunki pracy, w których powstawał ten doktorat oraz liczne wspierające dyskusje.

Równie ważne podziękowania kieruję do mojego męża Miłosza, na którego pomoc zawsze mogę liczyć. Nie tylko za odciążanie mnie w obowiązkach domowych, ale też za chęć dyskusji na tematy związane z doktoratem, które niejednokrotnie owocowały ciekawymi rozwiązaniami.

Finally, I would like to express special acknowledgments to Dr. Sandeep Gorantla for invaluable help in research, wise and useful advice and all the personal support I've received.

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE.....	9
ABSTRACT.....	11
WYKAZ SKRÓTÓW STOSOWANYCH W TEKŚCIE	13
WSTĘP	15
CEL PRACY	17
CZĘŚĆ TEORETYCZNA	19
1. MATERIAŁY DWUWYMIAROWE	21
a. METODY OTRZYMYWANIA MATERIAŁÓW 2D	22
b. GRAFEN	24
c. DICHALKOGENKI METALI PRZEJŚCIOWYCH.....	25
d. MONOCHALKOGENKI METALI.....	27
e. HEKSAGONALNY AZOTEK BORU – hBN	27
f. TLENKI METALI	28
g. INNE MATERIAŁY 2D.....	29
2. TECHNIKI MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ W BADANIACH MATERIAŁÓW	31
a. ZDOLNOŚĆ ROZDZIELCZA MIKROSKOPÓW	31
b. MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA	32
c. SEM	32
d. TEM oraz HRTEM.....	33
e. METODY SPEKTROSKOPOWE I DYFRAKCYJNE.....	35
f. PREPARATYKA MATERIAŁÓW 2D	37
g. TECHNIKI SYMULACJI KOMPUTEROWYCH	38
3. WYSOKOROZDZIELCZA MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA (HRTEM)	40
a. ROZDZIELCZOŚĆ MIKROSKOPU TEM – CZYNNIKI LIMITUJĄCE.....	40
b. ABERRACJE SOCZEWEK	40
c. POWSTAWANIE OBRAZU W HRTEM	43
d. OBRAZOWANIE HRTEM Z KOREKCJĄ ABERRACJI, PRZY NISKICH NAPIĘCIACH PRZYSPIESZAJĄCYCH	45
4. ODDZIAŁYWANIA POMIĘDZY WIĄZKĄ ELEKTRONOWĄ A PRÓBKĄ W TEM.....	47
a. SYGNAŁY W TEM	47
b. USZKODZENIA PRÓBKI POD WPŁYWEM DZIAŁANIA WIĄZKI ELEKTRONOWEJ – “BEAM DAMAGE”	49
c. OBSERWACJE <i>IN SITU</i> DLA MATERIAŁÓW 2D	52
CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	55

1.	MATERIAŁY I METODY	57
a.	OTRZYMYWANIE MATERIAŁÓW 2D – METODY	57
b.	PRZEBADANE METODY TRANSFERU PRÓBEK	58
c.	MIKROSKOPIA ŚWIETLNA	62
d.	MIKROSKOPIA SEM/SEM-EDS.....	62
e.	MIKROSKOPIA TEM/HRTEM	63
f.	ANALIZA EELS.....	63
g.	TECHNIKI SYMULACJI KOMPUTEROWYCH.....	64
2.	BADANIA DICHALKOGENKÓW METALI PRZEJŚCIOWYCH	65
a.	EKSFOLIACJA W FAZIE CIEKŁEJ.....	65
b.	EKSFOLIACJA „SCOTCH TAPE”	67
c.	PORÓWNANIE METOD TRANSFERU EKFSOLIOWANYCH PŁATKÓW	68
d.	WYŻARZANIE W WARUNKACH OBNIŻONEGO CIŚNIENIA	75
e.	OPTYMALIZACJA PARAMETRÓW WIĄZKI ELEKTRONOWEJ	76
f.	SYMULACJE OBRAZÓW HRTEM Z ANALIZĄ ILOŚCI WARSTW MATERIAŁU I ICH WZAJEMNEGO UŁOŻENIA.....	77
g.	ANALIZA HRTEM W ZOPTYMALIZOWANYCH WARUNKACH.....	80
h.	<i>IN SITU</i> MECHANIZMY ZNISZCZEŃ MATERIAŁU POD WPŁYWEM WIĄZKI ELEKTRONOWEJ..	86
3.	BADANIA GRAFENU	89
a.	OPTYMALIZACJA PREPARATYKI	89
b.	OPTYMALIZACJA WARUNKÓW POMIARÓW HRTEM	90
c.	<i>IN SITU</i> MECHANIZMY ZNISZCZEŃ MATERIAŁU POD WPŁYWEM WIĄZKI ELEKTRONOWEJ..	93
4.	BADANIA MoS ₂ OSADZONEGO NA GRAFENIE	95
a.	PREPARATYKA PRÓBEK.....	95
b.	DOBÓR PARAMETRÓW OBRAZOWANIA HRTEM	95
c.	SYMULACJE OBRAZÓW HRTEM Z ANALIZĄ ILOŚCI WARSTW MATERIAŁU.....	97
5.	BADANIA MONOCHALKOGENKÓW METALI	100
a.	OPTYMALIZACJA PREPARATYKI PRÓBEK	100
b.	OPTYMALIZACJA WARUNKÓW POMIARÓW HRTEM	101
c.	BADANIA STRUKTURALNE I SPEKTROSKOPOWE	102
6.	BADANIA TLENKU MIEDZI (I)	105
a.	WSTĘPNE BADANIE KRYSZTAŁÓW Z WYKORZYSTANIEM SEM.....	105
b.	PREPARATYKA PRÓBEK TEM.....	107
c.	OPTYMALIZACJA WARUNKÓW POMIARÓW HRTEM	107

d.	<i>IN SITU</i> OBSERWACJE ZMIAN W MATERIALE Cu ₂ O POD WPŁYWEM WIĄZKI ELEKTRONOWEJ 108	
e.	SYMULACJE KOMPUTEROWE OTRZYMANYCH STRUKTUR	111
f.	ANALIZA SPEKTROSKOPOWA	112
g.	REDUKCJA Cu ₂ O	113
	WNIOSKI	115
1.	PROCEDURA CHARAKTERYSTYKI MATERIAŁÓW 2D PRZY UŻYCIU TECHNIK MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ	116
	BIBLIOGRAFIA	117
	SPIS ILUSTRACJI	125
	ZAŁĄCZNIK 1 Instrukcja charakterystyki materiałów 2D przy użyciu technik mikroskopii elektronowej	129
	ZAŁĄCZNIK 2 Zbiór filmów ilustrujących <i>in situ</i> oddziaływania wiązki elektronowej z materiałami dwuwymiarowymi.....	133

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 popularnych 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 niezwykłą wrażliwością na działanie wiązki elektronowej.

W ramach przedstawionych badań, dla przedstawicieli zróżnicowanych grup materiałów 2D (dichalkogenki metali przejściowych, grafen, monochalkogenki metali oraz Cu_2O) 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.

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 settings, allow 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.

WYKAZ SKRÓTÓW STOSOWANYCH W TEKŚCIE

- **BSE** (ang. back-scattered electrons) – elektrony wstecznie rozproszone
- **CTF** (ang. Contrast Transfer Function) – funkcja przenoszenia kontrastu
- **CVD** (ang. Chemical Vapor Deposition) – chemiczne osadzanie z fazy gazowej
- **EDS** (ang. Energy Dispersive Spectroscopy) – spektroskopia dyspersji energii promieniowania X
- **EELS** (ang. Electron Energy Loss Spectroscopy) – spektroskopia strat energii elektronów
- **hBN** – heksagonalny azotek boru
- **HRTEM** (ang. High Resolution Transmission Electron Microscopy/Microscope) – wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa, wysokorozdzielczy transmisyjny mikroskop elektronowy
- **IPA** – izopropanol
- **Materiały 2D** – materiały dwuwymiarowe
- **PMMA** – polimetakrylan metylu
- **SAED** (ang. Selected Area Electron Diffraction) – dyfrakcja elektronowa z wykorzystaniem przesłony selekcyjnej
- **SE** (ang. secondary electrons) – elektrony wtórne
- **SEM** (ang. Scanning Electron Microscope) – skaningowa mikroskopia elektronowa
- **TEM** (ang. Transmission Electron Microscopy/Microscope) – transmisyjna mikroskopia elektronowa, transmisyjny mikroskop elektronowy
- **TMDC** (ang. Transition Metal Dichalogenides) – dichalkogenki metali przejściowych
- **XRD** (ang. X-ray diffraction) – dyfrakcja rentgenowska

WSTEP

Każda technika pomiarowa stosowana w procesie charakterystyki materiałów jest obciążona błędem, rozumianym jako różnica pomiędzy wynikiem pomiaru, a rzeczywistą wartością mierzonej wielkości. Nie wszystkich błędów da się uniknąć. Błędy systematyczne są niezmiennie wpisane w naturę badań pomiarowych i zwykle wynikają z niedokładności aparatury, czy samej techniki. Natomiast wszelkie błędy, do występowania których w dużej mierze przyczynia się czynnik ludzki, w tym pochodzące ze strony operatora danego urządzenia pomiarowego, mogą i powinny być minimalizowane, a sama metodologia powinna być systematycznie udoskonalana. Charakterystyka materiałów może być oparta o różnorodne techniki – chemiczne, spektroskopowe, mikroskopowe, dyfrakcyjne, a różnorodność analiz instrumentalnych jest ogromna. Jednym z chętniej używanych narzędzi w bezpośredniej charakterystyce materiałów są techniki mikroskopii elektronicznej, pozwalające na dogłębny, nawet z rozdzielczością atomową, wgląd w strukturę i skład badanej próbki.

W technikach mikroskopowych, w tym również w technikach mikroskopii elektronicznej, opartych przede wszystkim na akwizycji i interpretacji obrazów, ogromną rolę odgrywa czynnik ludzki. Sytuacja komplikuje się, kiedy dodatkowo mamy do czynienia z niszczeniem próbki podczas wykonywania badań – błędy mogą być generowane zarówno przez nieuwagę obserwatora, jak i przez źle dobrane warunki pomiarowe. Z takimi problemami często mierzą się operatorzy mikroskopów elektronicznych – niewłaściwie przygotowany preparat, źle dobrane warunki obrazowania, niszczący wpływ wiązki elektronicznej na badany materiał, niedokładnie skalibrowany sprzęt – to tylko część z czynników, które wpływają na jakość uzyskiwanych obrazów, i co za tym idzie, na interpretację tych obrazów. Uwzględniając fakt, że niektóre z badanych materiałów mają większą podatność na działanie wiązki elektronicznej i bardzo łatwo o wprowadzenie dodatkowych, niezamierzonych defektów w próbce, niezbędnym wydaje się stworzenie spójnej, wiarygodnej metodologii pomiarowej.

Metodologia badań różnych grup materiałów powinna minimalizować różne błędy natury technicznej czy interpretacyjnej na każdym z kolejnych etapów badań, zaczynając od etapu preparatyki, aż do interpretacji uzyskanych wyników. Nieodzowne również staje się dogłębne zrozumienie mechanizmów rządzących destrukcyjnym wpływem wiązki elektronicznej na analizowane próbki.

Do takich problematycznych materiałów, należą między innymi materiały dwuwymiarowe (materiały 2D) – krystaliczne substancje o grubości jednej lub kilku warstw atomów. Ze względu na swoją delikatną strukturę są bardzo podatne na uszkodzenia radiacyjne i wymagają precyzyjnej optymalizacji warunków pomiarowych. Rodzina materiałów dwuwymiarowych jest niezwykle rozległa, składa się na nią wiele grup materiałów o różnorodnych właściwościach. Najbardziej znanym i najlepiej przebadanym materiałem 2D jest grafen. Rosnącą popularnością cieszą się dichalkogenki metali przejściowych, monochalkogenki metali, czy tlenki metali i tylko dla nielicznych, wybranych przedstawicieli tych grup zostały szczegółowo opracowane warunki pomiarów przy użyciu technik mikroskopii elektronowej. Biorąc pod uwagę wzrastające możliwości zastosowań materiałów 2D w różnych dziedzinach nanoinżynierii, ważne jest opracowanie dla nich szczegółowych procedur badawczych.

CEL PRACY

Istotą programu „Doktorat wdrożeniowy”, prowadzonego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki, jest połączenie świata nauki ze sferą biznesu, co umożliwia oparcie prowadzonych badań naukowych o rozwiązania technologiczne zadanych problemów, w tym opracowanie nowoczesnych usług pomiarowych. Dla laboratoriów wykorzystujących techniki mikroskopii elektronowej takimi problemami są niedopracowane metodologie pomiarowe problematycznych grup związków chemicznych, a ważną potrzebą laboratoriów świadczących usługi komercyjne jest połączenie szybkości pomiarów z jakością świadczonych usług.

Głównym celem niniejszej pracy, będącej efektem badań prowadzonych w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy”, było stworzenie kompleksowej oferty pomiarów komercyjnych, przy użyciu różnych technik wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM), wspomaganych technikami mikroskopii SEM, odnoszącej się do problematycznej grupy materiałów dwuwymiarowych oraz zbadanie natury oddziaływań tych materiałów z wiązką elektronową podczas obserwacji w HRTEM. Cel ten obejmuje stworzenie procedur postępowania z materiałami 2D, od momentu preparatyki, aż do właściwego pomiaru HRTEM, poprzedzonego badaniami przy użyciu mikroskopowych technik wspomagających.

Dzięki unikalnej strukturze, materiały 2D są doskonałym modelem do badań *in situ* oddziaływań w mikroskopie TEM, wykazując się niezwykłą wrażliwością na uszkodzenia radiacyjne. Dokładne zbadanie natury 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, nawet z atomową precyzją, co przekłada się na szerokie możliwości modyfikacji strukturalnej materiałów 2D oraz dostrajania ich właściwości. Przedstawione badania zawierają nie tylko szczegółową optymalizację badań materiałów 2D technikami mikroskopowymi, ale również ukazują potencjalnie interesującą metodę tworzenia nowych struktur – kryształów miedzi, w obrębie próbki tlenku miedzi (I), przy wykorzystaniu wiązki elektronowej.

CZEŚĆ TEORETYCZNA

1. MATERIAŁY DWUWYMIAROWE

Jedną z prężnie rozwijających się obecnie dziedzin nauki jest nanotechnologia, odnosząca się do grupy materiałów, których przynajmniej jeden z trzech wymiarów nie przekracza 100 nm, a ich właściwości fizykochemiczne w znacznym stopniu różnią się od klasycznych odpowiedników. Obecnie są one stosowane powszechnie w różnych dziedzinach życia – w przemyśle elektronicznym, spożywczym, w medycynie, farmacji, kosmetologii czy transporcie. Do ciągle rozszerzającej się rodziny nanostruktur należą również materiały dwuwymiarowe (2D), definiowane jako krystaliczne materiały składające się z jednej lub kilku warstw atomów.

Alotropowe formy węgla znane były od dziesięcioleci. Pierwszy teoretyczny opis grafenu powstał już w 1947 r. [1], a nanostruktury węglowe odkryto w ostatnich dekadach XX-wieku – rok 1985 przyniósł odkrycie fulerenów [2], zaś rok 1991 nanorurek węglowych [3]. Jednak prawdziwy rozwój nanotechnologii struktur dwuwymiarowych został zapoczątkowany dopiero w 2004 r. odkryciem Konstantina Nowosiołowa i Andrieja Gejma z Uniwersytetu w Manchesterze [4]. Opis właściwości grafenu, otrzymanego przez nich przy pomocy techniki mechanicznego rozwarstwiania grafitu (znaną od tej pory jako technika „scotch tape”) spowodował lawinowy wzrost zainteresowania materiałami dwuwymiarowymi. Od tego czasu otrzymano, opisano i przebadano ogromną różnorodność materiałów, przy czym rodzina materiałów 2D corocznie zyskuje nowych członków – oprócz grafenu wyróżnić warto heksagonalny azotek boru (hBN), dichalkogenki metali przejściowych (TMDC), monochalkogenki metali, tlenki metali, czy też analogi grafenu, takie jak fosforen czy silicen [5]. Ogromne bogactwo materiałów dwuwymiarowych, o zróżnicowanych właściwościach sprawia, że znajdują one potencjalne zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu – zwłaszcza w elektronice, fotonice, katalizie, biomedycynie czy jako elementy detektorów.

Wyjątkowość materiałów dwuwymiarowych w porównaniu do ich klasycznych odpowiedników (kryształów objętościowych) wiąże się ze zwiększeniem stosunku pola powierzchni do objętości, co powoduje znaczny wzrost reaktywności, sprawiając, że materiały takie mają potencjalnie duże zastosowanie przy tworzeniu sensorów, czy jako katalizatory. Efektem ograniczenia rozmiarów jest również ograniczenie kwantowe elektronów i zmiana struktury elektronowej układu, co manifestuje się we właściwościach

elektronicznych i optycznych. Gęstość stanów w paśmie jest inna dla kryształów 3D i dla nanomateriałów – zmodyfikowane struktury pasmowe mogą skutkować zmianą przerwy wzbronionej ze skośnej do prostej lub zmianą wielkości przerwy wzbronionej.

Duża część materiałów 2D powstaje z kryształów molekularnych o budowie warstwowej, gdzie poszczególne warstwy materiału związane są między sobą słabymi oddziaływaniami van der Waalsa. Takie materiały dwuwarstwowe mogą charakteryzować się zwiększoną wytrzymałością w porównaniu do kryształów objętościowych, ze względu na silne wiązania kowalencyjne utrzymujące atomy w warstwach – na przykład grafen ma 1000 razy większą wytrzymałość na rozciąganie niż grafit.

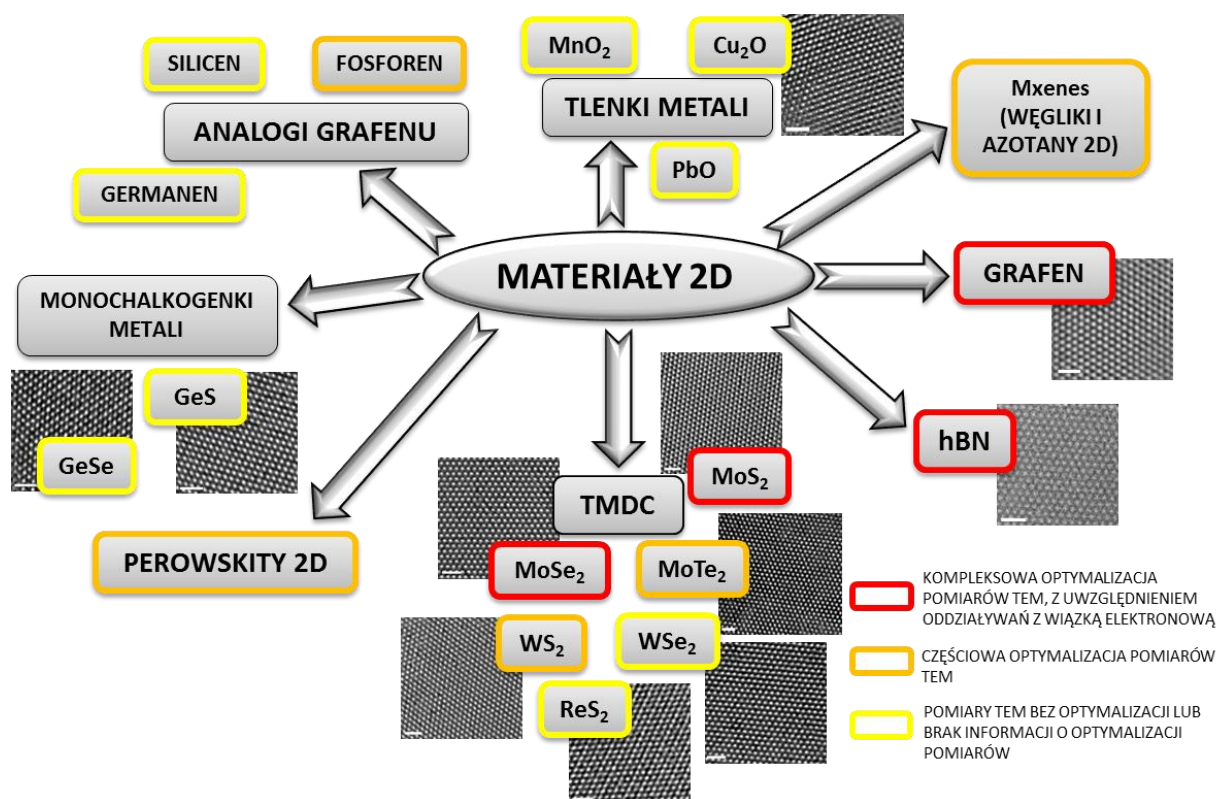
Od momentu otrzymania grafenu metodą eksfoliacji nastąpił nagły wzrost zainteresowania materiałami dwuwymiarowymi, które stały się jednymi z najatrakcyjniejszych obiektów badawczych. Wzrastająca z roku na rok liczba pojawiających się nowych publikacji na temat materiałów 2D, nie była jednak równa liczbie publikacji na temat badań mikroskopowych TEM tych materiałów [6]. Niektóre z bardziej popularnych materiałów 2D jak grafen, hBN, niektóre dichalkogenki metali przejściowych (MoS_2 , MoSe_2 , WSe_2) zostały poddane szczegółowej analizie z wykorzystaniem technik mikroskopii elektronowej wraz ze szczegółową optymalizacją parametrów pomiarowych [7]–[12], pomiary innych materiałów dwuwymiarowych optymalizowano częściowo lub w ogóle nie ma informacji na temat doboru warunków badań TEM (Ryc. 1).

a. METODY OTRZYMYWANIA MATERIAŁÓW 2D

Spośród różnorodnych metod wytwarzania materiałów dwuwymiarowych wyróżnić można dwie główne grupy – metody typu „top-down”, polegające na rozdrabnianiu i rozwarstwianiu litych kryształów oraz metody typu „bottom-up”, opierające się na wzroście monowarstwy kryształu na dedykowanym podłożu.

Metodą rozwarstwiania (eksfoliacji) kryształów objętościowych udało się dotychczas zsyntezować dziesiątki różnych materiałów. Obliczenia symulacyjne wskazują, że można w ten sposób otrzymać ponad tysiąc materiałów dwuwarstwowych o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych [13]. Technika ta, użyta pierwszy raz do otrzymania monowarstwy grafenu (metoda „scotch tape”) bazuje na mechanicznym rozdzielaniu kryształu przy pomocy taśmy samoprzylepnej na coraz cieńsze płatki i przenoszeniu ich na podłoże, a następnie oddzielaniu przy pomocy taśmy kolejnych warstw, końcowo uzyskując

pojedynczą warstwę atomów. Uzyskiwane w ten sposób płatki są bardzo dobrej jakości i dość duże, natomiast nietatwo jest uzyskać wielkopowierzchniowe materiały o grubości monowarstwy.



Ryc. 1. Przedstawiciele grup materiałów dwuwymiarowych oraz dostępność informacji w literaturze o optymalizacji pomiarów technikami mikroskopii elektronowej, wraz z uwzględnieniem oddziaływań pomiędzy wiązką elektronową a próbką. Pasek skali 1 nm.

Eksfoliację mechaniczną kryształów cząsteczkowych można przeprowadzać również w fazie ciekłej przy użyciu rozpuszczalników organicznych i ultradźwięków. Działanie ultradźwięków (tzw. sonikacja) prowadzi najpierw do oddzielenia dużych płatków materiału i powstania pęknięć, a interkalacja rozpuszczalnika powoduje odklejanie się coraz cieńszych warstw, w efekcie czego rozdzielają się pojedyncze warstwy materiału [14]. Powstałe w ten sposób monowarstwy są raczej niewielkich rozmiarów i o większej ilości defektów niż przy metodzie „scotch tape”.

Stosunkowo dobrej jakości warstwy oraz możliwość zastosowania technologii na większą skalę dają metody typu „bottom-up”. Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. Chemical Vapor Deposition, CVD) jest najczęściej wykorzystywanym procesem i polega on na przepuszczeniu gazów prekursorowych przez ogrzewany piec, w którym tworzą one

cienną warstwę wymaganego materiału na określonym podłożu. Proces ten jest z powodzeniem stosowany do otrzymywania monowarstw grafenu i dichalkogenków metali przejściowych [15], [16]. Technika CVD jest łatwa w użyciu i umożliwia wytwarzanie dużych warstw materiałów dwuwymiarowych, jednak warstwy te posiadają znaczącą ilość defektów, a sam proces wymaga dobrania optymalnych warunków (temperatura, ciśnienie gazów, czas reakcji).

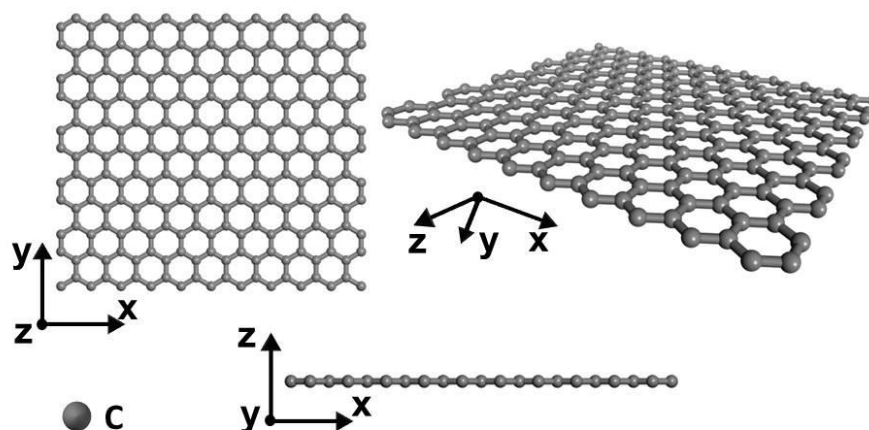
Epitaksja z wiązek molekularnych (ang. Molecular Beam Epitaxy, MBE) to wszechstronna technika wzrostu kryształów, w której cienkie warstwy osadzone są z wiązek molekularnych (lub atomowych) w ultrawysokiej próżni. MBE jest metodą szeroko stosowaną do uzyskiwania wysokiej jakości warstw krystalicznych i heterostruktur na dużych powierzchniach, a w porównaniu z CVD, jest procesem lepiej kontrolowalnym. Technika ta została również z powodzeniem użyta do wytworzenia monowarstw dichalkogenków metali przejściowych [17], [18].

b. GRAFEN

Najlepiej poznany, przebadany i najszerszej stosowany na skalę przemysłową materiał dwuwymiarowy jest jednym z alotropów węgla. Grafen ma formę heksagonalnej sieci atomów węgla połączonych wiązaniami o hybrydyzacji sp^2 , przy czym sieć ta ma grubość tylko jednego atomu (Ryc. 2). Grafen posiada unikalną strukturę pasmową – jest półprzewodnikiem z zerową przerwą energetyczną, jego pasma przewodnictwa i walencyjne stykają się ze sobą w punkcie K (K') strefy Brillouina, tworząc tzw. stożki Diraca [19], ale nie przenikają się wzajemnie. Dzięki temu grafen ma zarówno cechy metali, jak i półprzewodników. Elektrony w warstwie grafenu cechuje wysoka ruchliwość w temperaturze pokojowej, wynosząca $\mu \approx 200\ 000\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ (w przypadku krzemu jest to zaledwie około $1500\ \text{cm}^2/\text{Vs}$) [20]. Dodatkowo grafen charakteryzuje stosunkowo nieduża rezystancja, bardzo wysoka przewodność cieplna [21] i doskonałe właściwości optyczne w porównaniu z istniejącymi materiałami [22]. Czysty grafen pochłania tylko 2% padającego światła widzialnego, jest w praktyce przezroczysty. Jednocześnie jest to materiał o niespotykanej wytrzymałości na rozciąganie. Jest do 300 razy wytrzymalszy od stali, przy zachowaniu niezwyklej elastyczności – warstwa grafenu może być rozciągana do 20% [23].

Unikatowe właściwości fizykochemiczne i mechaniczne grafenu powodują, że stale rośnie liczba prowadzonych badań aplikacyjnych. Możliwości zastosowania grafenu obejmują przede wszystkim elektronikę – sprawdzane są możliwości tranzystorów opartych

na grafenie [24], elastyczność grafenu może być wykorzystywana w produkcji zwijanych w rolkę wyświetlaczy dotykowych [25]. Zastosowania tego niezwykłego materiału nie ograniczają się tylko do elektroniki, potencjał grafenu może ujawnić się przy tworzeniu fotodetektorów [26], lub czujników [27], a także w dziedzinie biotechnologii i medycyny – grafen może być idealnym nośnikiem leków oraz pomagać w procesie sekwencjonowania DNA [28], [29].



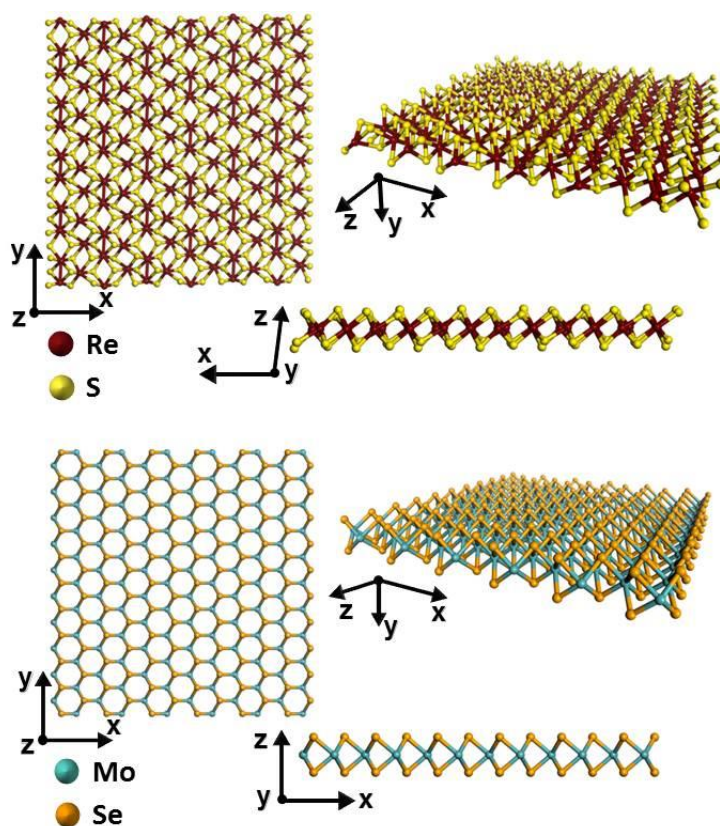
Ryc. 2. Model struktury krystalicznej monowarstwy grafenu.

c. DICHALKOGENKI METALI PRZEJŚCIOWYCH

Oprócz grafenu rosnącą popularnością cieszy się bogata i ciekawa grupa materiałów dwuwymiarowych – dichalkogenki metali przejściowych (TMDC – ang. transition metal dichalcogenides), ze względu na unikalne właściwości i możliwość zastosowania we współczesnej nanofotonice i nanoelektronice. Prawdopodobnie najbardziej znaną cechą TMDC jest pojawienie się prostej przerwy wzbronionej w monowarstwie, podczas gdy w kryształach objętościowych mamy do czynienia ze skośną przerwą wzbronioną [30], [31]. Dichalkogenki metali przejściowych, oparte na bazie molibdenu i wolframu są półprzewodnikami z przerwami wzbronionymi o szerokim zakresie, posiadają więc duże możliwości zastosowania w elastycznej elektronice, optoelektronice lub jako półprzewodniki w nanoskali [32], [33].

Dichalkogenki metali przejściowych to materiały o ogólnym wzorze sumarycznym MX_2 , gdzie M jest metalem przejściowym (np. Mo, W, Ta, Re), a X jest chalcogenem (S, Se lub Te). Monowarstwy TMDC cechuje w przeciwieństwie do grafenu bardziej złożona struktura – dwie warstwy atomów chalcogenu otaczają warstwę atomów metalu (Ryc. 3). Kryształy objętościowe TMDC mają budowę lamelarną – wykazują silne

wewnątrzwarstwowe wiązania kowalencyjne i słabe wiązania van der Waalsa pomiędzy warstwami.

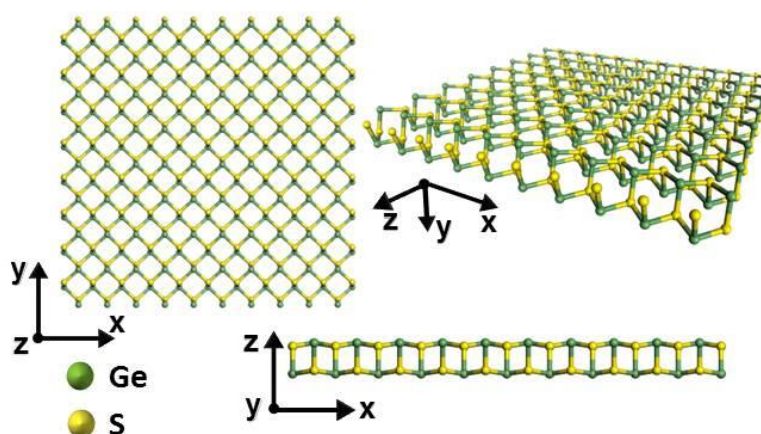


Ryc. 3. Model struktury krystalicznej monowarstwy dichalkogenków metali przejściowych. Na górnym panelu struktura krystaliczna ReS₂ (faza 1T'), na dolnym panelu struktura krystaliczna MoS₂ (faza 2H).

U dichalkogenków w postaci wielowarstwowych płatków pojawia się wielka różnorodność struktur polimorficznych. Trzy najczęściej spotykane fazy określa się jako 1T, 2H i 3R [34] – liczba oznacza liczbę warstw w komórce krystalograficznej, a litera oznacza rodzaj symetrii (T – tetragonalna, H – heksagonalna, R – romboedryczna). Rodzaj atomu metalu występującego w danym materiale wpływa na rodzaj preferowanej fazy. Dla dichalkogenków opartych na metalach z grupy VI (MoX₂ i WX₂) stabilna jest faza 2H, a polimorficzne fazy 3-R i 1-T są niestabilne, ale charakteryzują się unikalnymi właściwościami [34], [35]. Dichalkogenki oparte na renie wykazują zniekształconą strukturę 1T'' z interesującą cechą słabego sprzężenia międzywarstwowego. Objętościowe kryształy ReS₂ wydają się zachowywać jak monowarstwy niesprężone elektronicznie i wibracyjnie, co może sugerować brak zależności między liczbą warstw, a właściwościami materiału [36].

d. MONOCHALKOGENKI METALI

Stosunkowo nową, aktualnie odkrywaną grupą materiałów 2D są monochalkogenki metali, zwłaszcza metali grupy IV, takie jak selenek germanu czy siarczki germanu [37], [38]. Wzór sumaryczny tej grupy materiałów to MX, gdzie M to metale z grupy IV (Si, Ge, Sn), a X to chalkogeny (S i Se). Atomy M i X są ustawione naprzemiennie i tworzą pofałdowaną lub falistą strukturę warstwową (Ryc. 4). Monochalkogenki metali grupy IV są silnie anizotropowymi półprzewodnikowymi kryształami van der Waalsa. Ich wysoka aktywność optyczna, dobra przewodność i pasmo wzbronione w zakresie od 1 do 2 eV sprawiają, że materiały te są idealnym kandydatem do różnych zastosowań w optoelektronice i nanofotonice. Obecnie syntezowane monochalkogenki metali są ograniczone do kilku warstw, nadal wyzwaniem pozostaje synteza stabilnej monowarstwy [37].

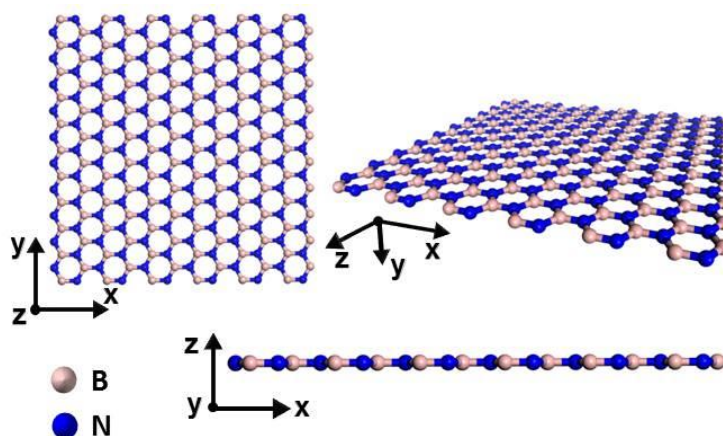


Ryc. 4. Model struktury krystalicznej monowarstwy GeS, przedstawiciela monochalkogenków metali.

e. HEKSAGONALNY AZOTEK BORU – hBN

Heksagonalny azotek boru (hBN) to dwuwymiarowy materiał, izomorficzny w stosunku do grafenu – ma taką samą strukturę krystalograficzną, ale zamiast węgla zawiera naprzemiennie ustawione atomy boru i azotu (Ryc. 5). W przeciwieństwie do grafenu, hBN jest izolatorem szerokopasmowym, z przerwą wzbronioną ok. 5,9 eV. Dzięki heksagonalnej strukturze atomowej, niewielkiemu niedopasowaniu sieci z grafenem (poniżej 2%) i wysokiej jednorodności, hBN zyskał uznanie jako doskonałe podłoże do poprawy właściwości elektronicznych urządzeń opartych na grafenie, jako cenny składnik heterostruktur oraz jako podłoże dla epitaksjalnego wzrostu monowarstw grafenowych [39], [40]. Urządzenia grafenowe na podłożach hBN wykazują ruchliwość nośników, o prawie rząd wielkości lepszą

niż urządzenia na podłożu SiO₂. Dodatkowo dwuwymiarowy heksagonalny azotek boru charakteryzuje wysoka mechaniczna, chemiczna i termiczna stabilność oraz wysoka przewodność cieplna.



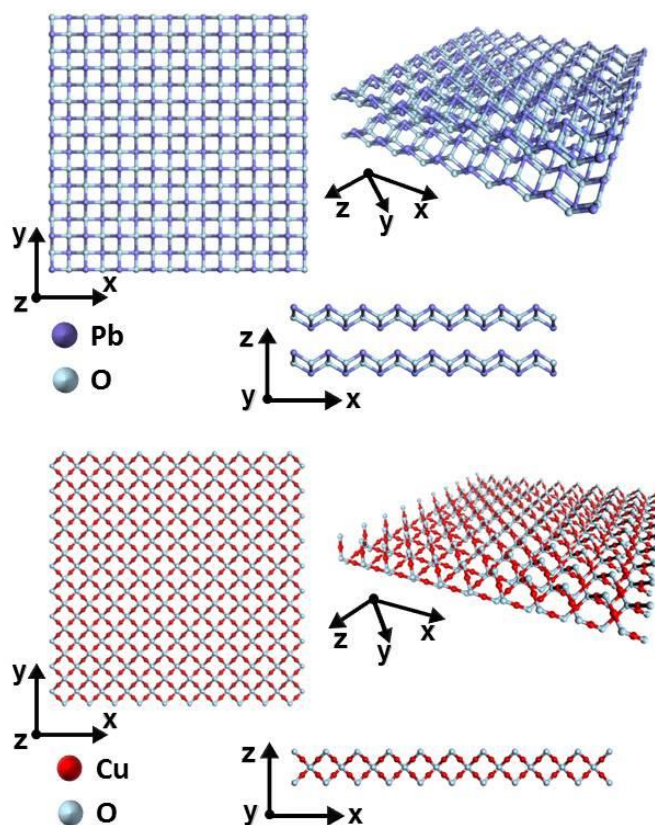
Ryc. 5. Model struktury krystalicznej monowarstwy heksagonalnego azotku boru.

f. TLENKI METALI

Szeroką i jeszcze nie do końca zbadaną grupą materiałów 2D są tlenki metali. Najczęściej są to tlenki ołowiu, fosforu i metali przejściowych. Tlenki 2D w formie kryształu objętościowego mogą występować jako struktury wielowarstwowe lub kryształy molekularne. Warstwowe tlenki 2D, podobnie jak inne warstwowe materiały, charakteryzują się silnymi wiązaniami chemicznymi w płaszczyźnie i słabymi oddziaływaniami van der Waalsa pomiędzy warstwami, podczas gdy niewarstwowe tlenki 2D mają wiązania atomowe w trzech wymiarach [5] (Ryc. 6).

Wiele dwuwymiarowych tlenków metali 2D to cenne materiały funkcjonalne o dużym potencjale zastosowania w katalizie, magazynowaniu energii i elektronice. Tlenki takich metali jak Mn, Fe, Pb, Ti, Cu były w ostatnich latach testowane pod kątem ich pożądanych właściwości w wielu zastosowaniach [41], [42]. Na szczególną uwagę zasługują tlenki miedzi. Cu₂O jest chętnie wykorzystywanym materiałem katalitycznym w różnych reakcjach chemicznych [43], [44], jest również od dawna znanym półprzewodnikiem typu p, krystalizującym w układzie regularnym, o prostej przerwie wzbronionej wielkości ok. 2,17 eV i wysokim współczynnikiem absorpcji w obszarze widzialnym, co czyni go atrakcyjnym kandydatem do zastosowań w ogniwach słonecznych. Podjęto wiele prób wytworzenia wysokowydajnych ogniw słonecznych na bazie Cu₂O [45], [46]. Teoretyczne obliczenia dla monowarstwowego tlenku miedzi (I) oraz wstępne próby wytwarzania Cu₂O

metodą mikroskopii elektronowej *in situ* wskazują, że monowarstwa Cu_2O posiada krystaliczną strukturę regularną (Ryc. 5), prostą przerwę wzbronioną 2,96 eV i charakteryzują ją niezwykle właściwości magnetyczne [47], [48], co dodatkowo zwiększa potencjał wykorzystania Cu_2O w fotowoltaice lub elektronice.



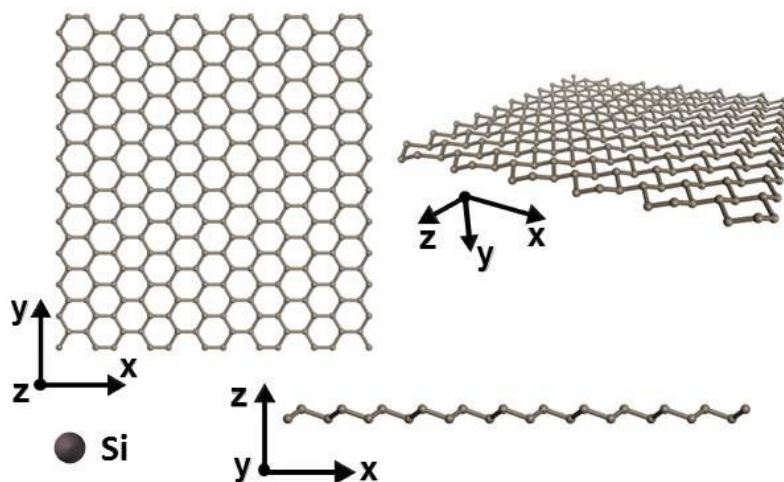
Ryc. 6. Model struktury krystalicznej monowarstwy tlenków metali. Na górnym panelu struktura krystaliczna monowarstwy PbO , na dolnym panelu teoretyczna struktura krystaliczna monowarstwy Cu_2O .

g. INNE MATERIAŁY 2D

Omawiając materiały dwuwymiarowe nie sposób nie wspomnieć o analogach grafenu – dwuwymiarowych materiałach jednoatomowych, takich jak silicen, germanen, stanen, fosforen oraz borofen (alotropowych odmianach odpowiednio krzemu, germanu, cyny, fosforu i boru). Fosforen jest pojedynczą warstwą czarnego fosforu – warstwowego, stabilnego alotropu fosforu. Jest on półprzewodnikiem z prostą przerwą wzbronioną, o pofałdowanej, w odróżnieniu do grafenu, strukturze plastra miodu. Cechuje go dobra

mobilność ładunku ($\sim 1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), dzięki czemu może znaleźć zastosowanie w optoelektronice czy przy wytwarzaniu tranzystorów.

Jednoatomowej grubości warstwy krzemu (silicenu), germanu (germanenu) czy cyny (stanenu) posiadają krystaliczną strukturę heksagonalną podobną do grafenu, przy czym warstwa jest w różnym stopniu pofałdowana (Ryc. 7). Ich właściwości fizykochemiczne są odmienne od grafenu. Anizotropia strukturalna w płaszczyźnie fosforenu, stanenu jako izolator, czy też metaliczny charakter borofenu, sprawiają, że zastosowanie tego typu materiałów w elektronice czy magazynowaniu energii może być bardzo szerokie [5].



Ryc. 7. Model struktury krystalicznej monowarstwy silicenu.

2. TECHNIKI MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ W BADANIACH MATERIAŁÓW

Techniki mikroskopowe – jedne z głównych, bezpośrednich metod pomiarowych, z niesłabnącym zainteresowaniem są wykorzystywane w naukach chemicznych, fizycznych, biologicznych czy medycznych. Równocześnie ciągle udoskonalana technologia pozwala na obrazowanie preparatów z coraz lepszą rozdzielczością. Za początek nauk mikroskopowych można uznać XVII wiek, kiedy Antoni van Leeuwenhoek udoskonalił konstrukcję mikroskopu świetlnego i rozpoczął produkcję pierwszych prostych mikroskopów, pozwalających na obserwacje komórek. Od tego czasu w technikach mikroskopowych nastąpił ogromny postęp. Ze względu na rodzaj promieniowania użytego do obrazowania, wyróżnić można mikroskopię akustyczną, jonową, świetlną i elektronową, przy czym to dwa ostatnie typy mikroskopii grają największą rolę w obrazowaniu próbek, zarówno biologicznych, jak i materiałowych.

a. ZDOLNOŚĆ ROZDZIELCZA MIKROSKOPÓW

Najważniejszą cechą charakteryzującą mikroskop jest jego zdolność rozdzielcza. Oznacza ona najmniejszą odległość pomiędzy dwoma punktami, którą można zaobserwować, przy czym oba obiekty muszą być wyraźnie rozróżnialne. O wyższej zdolności rozdzielczej danego mikroskopu mówimy, gdy odległość ta maleje, a charakteryzuje ją następująca zależność:

$$d = \frac{0,61 \lambda}{n \sin \alpha} \quad \text{Równanie 1}$$

gdzie λ to długość fali promieniowania użytego do obrazowania, n jest współczynnikiem załamania światła ośrodka pomiędzy obiektywem, a badaną próbką, natomiast α oznacza połowę kąta aperturowego soczewki obiektywu. Iloczyn $n \sin \alpha$ jest określany jako apertura numeryczna obiektywu i stanowi ważną wartość stosowaną w optyce. Z powyższej zależności wynika, że im krótsza długość fali promieniowania, tym większa zdolność rozdzielcza mikroskopu, pozwalająca na obserwacje mniejszych obiektów. Do niedawna za granicę rozdzielczości mikroskopu świetlnego uznawano wartość około 200 nm (limit dyfrakcyjny). Ostatnie lata przyniosły rozwój technik wysokorozdzielczej mikroskopii, w tym również pokonanie limitu dyfrakcyjnego w mikroskopii świetlnej fluorescencyjnej o rząd wielkości [49].

Mikroskopia bazująca na świetle widzialnym, choć nadal nieoceniona w badaniach obiektów biologicznych, jest techniką ciągle niewystarczającą w dogłębnych badaniach struktury materiałów, zwłaszcza w przypadku badania materiałów dwuwymiarowych. Przydatność technik mikroskopii świetlnej w charakterystyce materiałów 2D ogranicza się głównie do wstępnej oceny pokrycia podłoża badanym materiałem, rozmiaru płatków i oszacowania grubości warstwy.

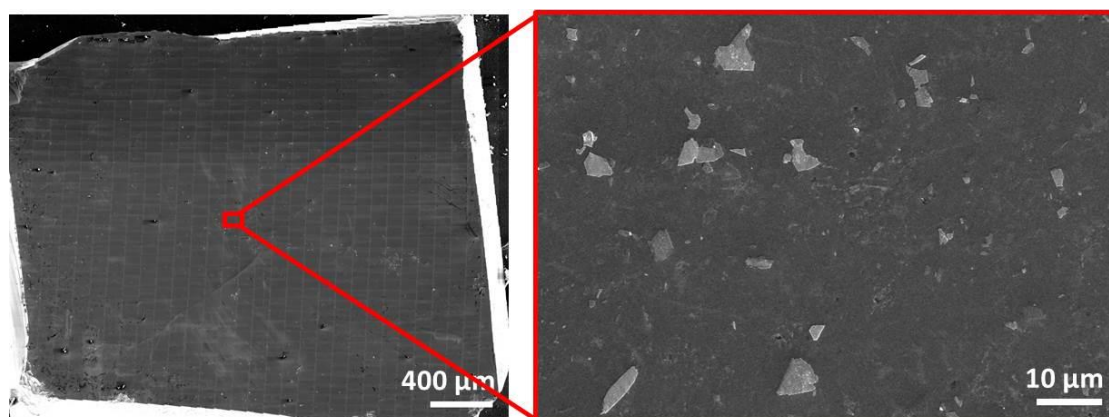
b. MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA

Potrzeba zwiększenia zdolności rozdzielczej mikroskopów doprowadziła do odkrycia i gwałtownego rozwoju mikroskopii elektronowej. Zastosowanie wiązki elektronów, o długość fali o wiele niższej niż światła widzialnego, umożliwiło obserwacje obiektów z rozdzielczością poniżej 0,1 nm. Od 1932 roku, kiedy Ernst Ruska i Max Knoll skonstruowali pierwszy transmisyjny mikroskop elektronowy, techniki oparte na mikroskopii elektronowej są chętnie wykorzystywane w badaniach materiałowych. Mikroskopy elektronowe podzielić można na transmisyjne oraz skaningowe. W mikroskopach skaningowych (SEM) wiązka elektronów skanuje punkt po punkcie zadany obszar, a zbierany sygnał jest rejestrowany przez odpowiednie detektory, zaś w mikroskopach transmisyjnych (TEM) – wiązka elektronowa prześwietla próbkę i rejestrowane są elektrony przechodzące przez preparat. W obu przypadkach wiązka elektronowa wchodzi w interakcje z materiałem próbki, powodując powstawanie szeregu sygnałów w postaci elektronów oraz kwantów promieniowania elektromagnetycznego, co z kolei jest źródłem kontrastu w mikroskopach SEM i TEM. Współczesne mikroskopy elektronowe umożliwiają badanie topografii powierzchni materiałów, ich struktury wewnętrznej (w tym struktury krystalicznej) oraz przekrojów. Dzięki zastosowaniu odpowiednich detektorów możliwe jest poznanie składu pierwiastkowego oraz fazy badanych substancji.

c. SEM

W badaniach materiałowych skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) jest stosowana głównie do określenia topografii materiałów, wydzieleni fazowych, stopnia pokrycia podłoża warstwą, czy składu chemicznego próbki. Mikroskopy SEM mogą też być niezwykle cennym narzędziem w badaniach materiałów 2D. Dają możliwość wstępnej oceny jakości materiału, jego grubości i, co bardzo ważne, czystości próbki, bez konieczności przeprowadzania pracochłonnej i czasochłonnej preparatyki TEM. Mimo, że mikroskopia elektronowa jest techniką badań mikroobszarów, to specjalistyczne oprogramowania

umożliwiają automatyczną wielkopowierzchniową analizę próbki (m.in. FEI Maps 2.0). Setki pojedynczych obrazów SEM, zbieranych przy zadanych warunkach pomiaru, łączone są w wysokiej rozdzielczości obraz całego preparatu (Ryc. 8). Wyjątkowo ważne informacje na temat ilości warstw grafenu udało się również uzyskać korzystając z kontrastu wtórnych elektronów (SE) w mikroskopie SEM. Opracowana ilościowa technika analityczna dała informacje o warstwach grafenu z nanometrową rozdzielczością [50].



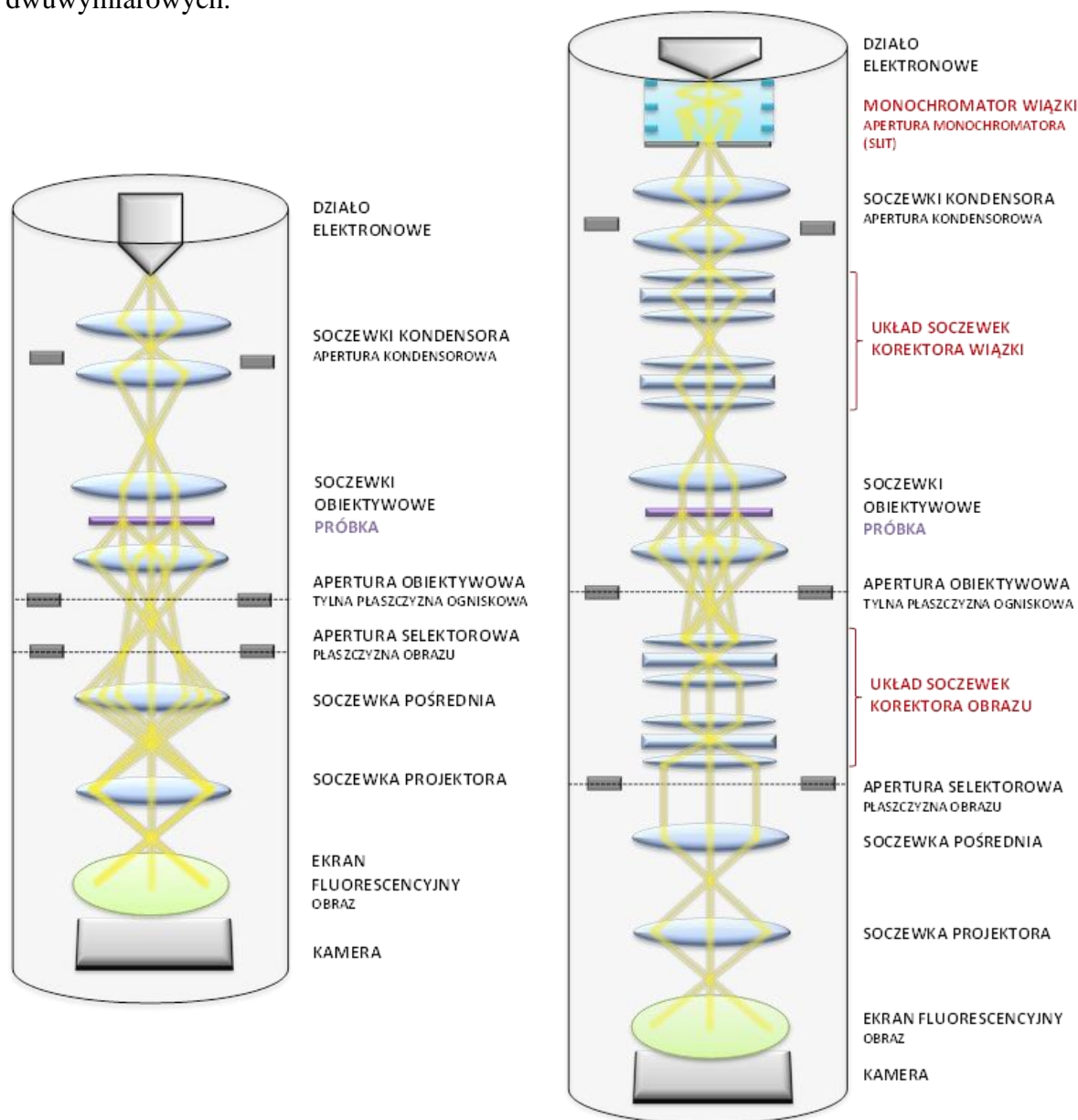
Ryc. 8. Wysokorozdzielczy obraz SEM-SE podłoża Si z eksfoliowanymi płatkami WSe₂ po lewej, razem z pojedynczym obrazem SEM płatków.

d. TEM oraz HRTEM

W przypadku materiałów dwuwymiarowych najcenniejsze informacje można uzyskać przy użyciu technik transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Mikroskop TEM umożliwia obrazowanie nawet z rozdzielczością atomową, co pozwala na dokładne badania strukturalne materiałów dwuwymiarowych, obserwację defektów ich struktury krystalicznej czy określanie ilości warstw w materiale.

W mikroskopie TEM do stworzenia obrazu wykorzystuje się wiązkę elektronów o wysokim napięciu, generowaną przez działło elektronowe i kierowaną do kolumny mikroskopu. Rozbieżna wiązka elektronów jest formowana przez soczewki elektromagnetyczne kondensora. Wiązka przechodzi następnie przez próbkę, która w przypadku mikroskopu TEM musi być bardzo cienka, a elektrony, które nie uległy rozproszeniu, są skupiane przez układ trzech soczewek: obiektywową, pośrednią i projekcyjną, końcowo trafiając na ekran fluorescencyjny bądź kamerę i tworząc obraz, który jest odzwierciedleniem oddziaływań wiązki z preparatem (Ryc. 9).

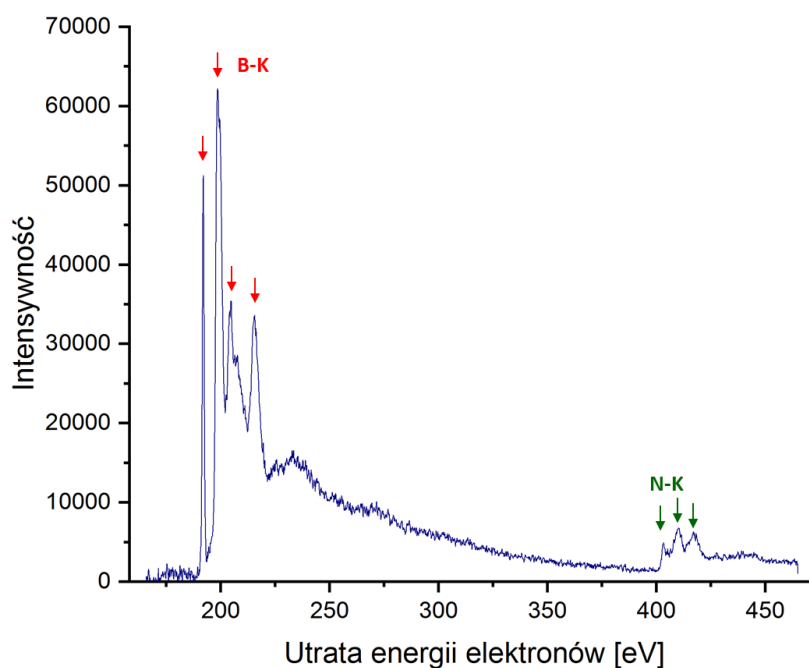
Kontrast obrazów TEM, rozumiany jest jako różnica w intensywności obrazów, podzielona przez intensywność danego obrazu. Mechanizmy powstawania kontrastu mogą mieć różnoraki charakter: rozpraszania i absorpcji elektronów (kontrast rozproszeniowy), dyfrakcji elektronów, czyli ugięcia na płaszczyznach sieciowych (kontrast dyfrakcyjny), czy interferencji ugiętych wiązek (kontrast fazowy). Ten ostatni typ kontrastu jest podstawą wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM), obecnie jednego z najlepszych sposobów na zbadanie struktury krystalicznej oraz ocenę jakości materiałów dwuwymiarowych.



Ryc. 9. Schemat budowy mikroskopu TEM z przebiegiem wiązki elektronowej (po lewej) oraz schemat mikroskopu HRTEM, z wyszczególnionymi dodatkowymi elementami – soczewkami korektorów wiązki i obrazu oraz monochromatorem wiązki (po prawej).

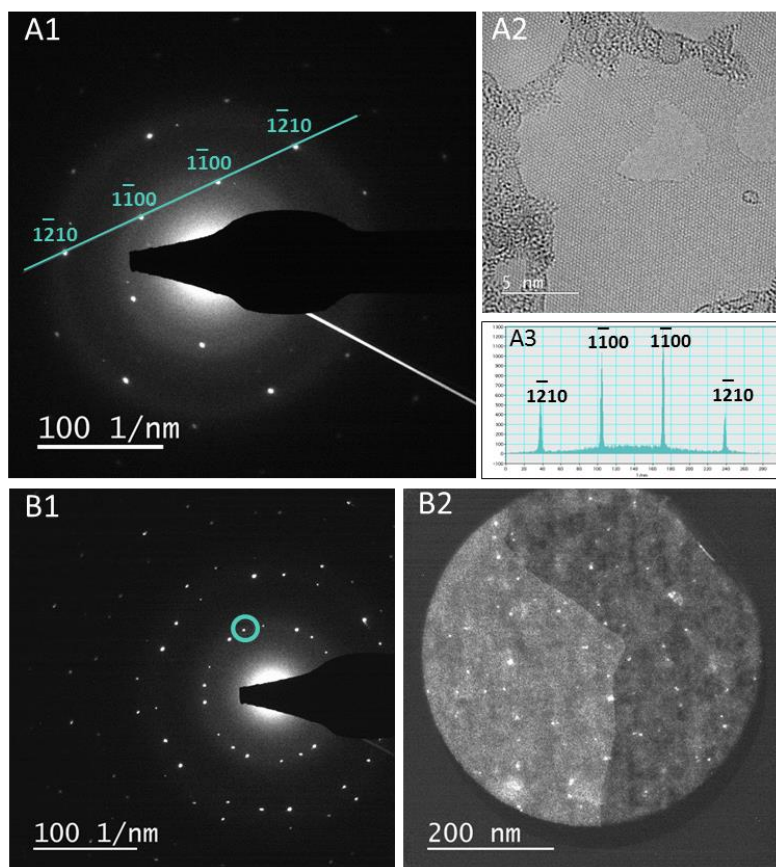
e. METODY SPEKTROSKOPOWE I DYFRAKCYJNE

Mikroskopia elektronowa nie ogranicza się jedynie do zbierania obrazów, a sam obraz materiału dwuwymiarowego, nawet wysokorozdzielczy, nie wystarczy aby przeprowadzić analizę jakości. Metody spektroskopowe są nieodzowne w określaniu chemizmu badanej próbki. Mikroanaliza rentgenowska (EDS – spektroskopia dyspersji energii, ang. Energy Dispersive Spectroscopy), bazująca na detekcji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, pozwala na szybkie określenie składu pierwiastkowego próbki – ilościowego i jakościowego. Siła sygnału zbieranego przez detektory EDS jest zależna od objętości próbki, w przypadku materiałów dwuwymiarowych sygnał jest ten słaby i nie zawsze jest wystarczający do przeprowadzenia wiarygodnej analizy. Sama technika nie jest dedykowana do badań lekkich pierwiastków, w przeciwieństwie do techniki EELS (spektroskopia strat energii elektronów, ang. Electron Energy Loss Spectroscopy), polegającej na analizie rozkładu energetycznego elektronów rozproszonych nieelastycznie na materiale próbki (Ryc. 10). Obie metody mogą i powinny być stosowane komplementarnie. Spektroskopia EELS identyfikuje pierwiastki na podstawie krawędzi absorpcji oraz przesunięcia krawędzi absorpcji, dzięki czemu, w porównaniu do EDS, umożliwia dodatkowo badanie stopnia utlenienia badanego pierwiastka oraz szacowanie wielkości pasma wzbronionego.



Ryc. 10. Przykład zastosowania spektroskopii strat energii elektronów dla materiałów dwuwymiarowych – widmo EELS monowarstwy hBN.

Do badań struktury krystalicznej materiałów dwuwarstwowych w transmisyjnym mikroskopie elektronowym można wykorzystać metody dyfrakcyjne. Dyfrakcja elektronów na płaszczyznach atomowych kryształu prowadzi do powstania refleksów dyfrakcyjnych w tylnej płaszczyźnie ogniskowej mikroskopu, a ich analiza umożliwia określenie rodzaju sieci krystalicznej, odległości między płaszczyznami atomowymi, orientacji kryształu lub występujących defektów sieci. W przypadku materiałów 2D, dzięki dyfrakcji elektronów można uzyskać cenne informacje o grubości (ilości warstw) danego materiału oraz na temat wzajemnego ułożenia tych warstw (tzw. „stacking”). Mając opisane kierunki krystalograficzne oraz odległości międzyatomowe można wyznaczyć fazę badanego materiału. Natomiast obrazy dyfrakcji elektronowej, w połączeniu z techniką obrazowania w ciemnym polu (obrazowanie za pomocą wiązki ugiętej na kryształach), pozwalają wykazać obecność różnych faz w warstwie materiału oraz położenie granic faz (Ryc. 11).



Ryc. 11. Przykład zastosowania technik dyfrakcji elektronowej do badań jakości grafenu: panel A – określanie ilości warstw, panel B – obrazowanie w ciemnym polu wykazujące granice faz. A1 – obraz dyfrakcji elektronowej SAED pojedynczej warstwy grafenu, A2 – korespondujący obraz HRTEM monowarstwy grafenowej, A3 – analiza intensywności

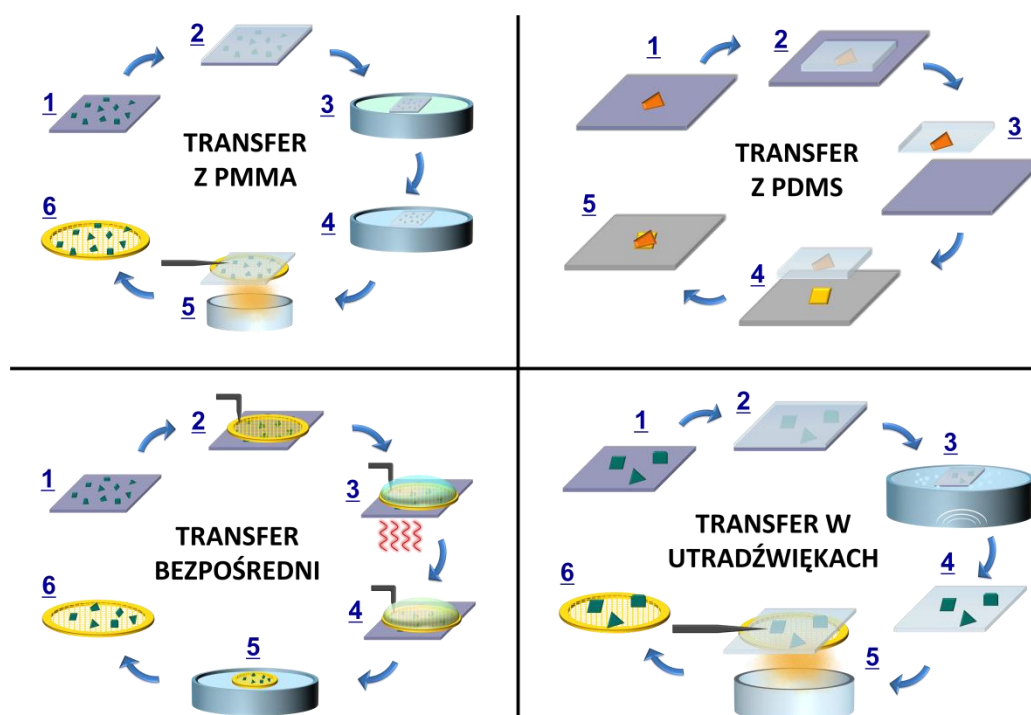
spotów dyfrakcyjnych, wykres charakterystyczny dla jednowarstwowego grafenu, B1 – obraz dyfrakcji elektronowej SAED trójwarstwowego grafenu, B2 – obraz w ciemnym polu, na podstawie jednej z ugiętych wiązek.

f. PREPARATYKA MATERIAŁÓW 2D

W badaniach struktur dwuwymiarowych przy pomocy technik mikroskopii elektronowej ważne jest nie tylko dobranie odpowiedniej metody oraz parametrów pomiaru HRTEM, ale również optymalizacja procedur przygotowania próbki. W przypadku materiałów 2D dobór preparatyki próbek zależy od sposobu syntezy danego materiału. Przykładowo, materiały eksfoliowane w fazie ciekłej wymagają jedynie naniesienia na siatkę TEM, podczas gdy próbki syntezowane na różnych podłożach wymagają dodatkowo dobrania i dopracowania odpowiedniej metody transferu materiału na siatkę TEM. Nieumiejętne przeniesienie badanego materiału może mieć istotny wpływ na stan próbki.

Tradycyjna procedura, powszechnie stosowana w przypadku folii grafenowych, polega na użyciu PMMA (polimetakrylanu metylu) jako warstwy nośnej i wytrawieniu pierwotnego podłoża. Jedną z wad tej techniki jest duża ilość zanieczyszczeń, które mogą pozostać na próbce (pozostałości PMMA i wytrawionego podłoża). Podjęto wiele prób dopracowania techniki transferu delikatnych próbek 2D. W ostatnich latach stają się coraz bardziej popularne różne metody tzw. „suchego” transferu, nie wykorzystujące na żadnym z etapów metod trawienia chemicznego. Niektóre z nich wykorzystują PDMS jako „stempel” do przenoszenia materiału, inne bazują na oddziaływaniach van der Waalsa między nośnikiem a przenoszoną próbką [51], [52]. Metody te mogą odgrywać ogromną rolę w celowanym transferze na różne podłoża, m. in. podczas tworzenia heterostruktur van der Waalsa, jednak rzadko są stosowane w przygotowaniu preparatów TEM, ze względu na delikatność folii węglowej obecnej na siatkach TEM. Inną próbą ulepszenia metody transferu materiałów 2D było zastosowanie warstwy rozpuszczalnego w wodzie polialkoholu winylowego (PVA), dzięki czemu możliwe było odwarstwienie pożądanego materiału od podłoża poprzez rozpuszczenie PVA w wodzie [53]. Procedura jest dość prosta i wydaje się odpowiednia dla transferu warstw syntezowanych metodą CVD. Skuteczną i prostą metodą transferu materiałów syntezowanych techniką CVD jest procedura polegająca na odklejeniu próbki zabezpieczonej warstwą PMMA od podłoża, przy wykorzystaniu ultradźwięków [54]. Całkiem innym podejściem do transferu próbek na siatki TEM była próba bezpośredniego transferu materiału 2D. Technika ta nie wykorzystuje w ogóle polimerów i polega na adhezji

siatki TEM do przeniesionego materiału bezpośrednio na podłożu, oraz na późniejszym wytrawieniu podłoża [55]. Mnogość różnych procedur transferu jest ogromna, przy czym każdy przenoszony materiał 2D wymaga indywidualnego doboru właściwej techniki. Metodę tradycyjną z wykorzystaniem PMMA, metodę bezpośredniego transferu, metodę „suchego” transferu z wykorzystaniem PDMS oraz metodę opartą na ultradźwiękach przedstawiono na schematach na Ryc. 12.



Ryc. 12. Schematyczna ilustracja różnych rodzajów transferu materiałów dwuwymiarowych z podłoża do siatki TEM lub inne podłoża: transfer z warstwą nośną PMMA z trawieniem podłoża i usuwaniem warstwy PMMA w oparach acetonu; „suchy” transfer z wykorzystaniem PDMS jako warstwy przenoszącej materiał na wybrane miejsce docelowe na innym podłożu; metoda bezpośredniego transferu materiału 2D na siatkę TEM wykorzystująca adhezję materiału do siatki TEM oraz podtrawianie podłoża; oraz metoda transferu w ultradźwiękach z wykorzystaniem warstwy nośnej PMMA.

g. TECHNIKI SYMULACJI KOMPUTEROWYCH

Ocena jakości materiałów 2D przy pomocy technik mikroskopowych nie może opierać się jedynie na obrazowaniu HRTEM. Analiza uzupełniona o badania spektroskopowe i dyfrakcyjne staje się pełniejsza, choć nie zawsze umożliwia wiarygodną ocenę grubości warstwy, stopnia zdefektowania struktury krystalicznej oraz typu wzajemnego ułożenia warstw, a są to bardzo ważne informacje, gdyż cechy te silnie wpływają na właściwości

elektroniczne czy magnetyczne materiałów. Techniki komputerowej symulacji obrazów HRTEM oraz analiza porównawcza obrazów symulowanych z prawdziwymi, dostarczają cennych informacji o parametrach kryształów i powinny być wykorzystywane do pełnego zrozumienia struktury zobrazowanych monowarstw.

3. WYSOKOROZDZIELCZA MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA (HRTEM)

a. ROZDZIELCZOŚĆ MIKROSKOPU TEM – CZYNNIKI LIMITUJĄCE

W transmisyjnym mikroskopie elektronowym zdolność rozdzielcza, a co za tym idzie, jakość uzyskanego obrazu, nie jest ograniczona limitem dyfrakcyjnym wiązki elektronowej. Teoretyczna rozdzielczość mikroskopu elektronowego jest funkcją długości fali elektronowej, długość fali zaś zależy od użytego w mikroskopie napięcia przyspieszającego – wzrost napięcia powoduje zmniejszenie długości fali. Teoretycznie możliwa do osiągnięcia rozdzielczość mikroskopu elektronowego wynosi ok. 0,02 nm. Typowe mikroskopy TEM jednak, przy napięciu przyspieszającym 100 kV i odpowiadającej mu długości fali elektronowej 0,0037 nm, są zdolne do uzyskania rozdzielczości niewiele lepszej niż 0,1 nm [56]. Może się wydawać, że zastosowanie odpowiednio wysokiego napięcia umożliwi swobodne obserwacje struktury krystalicznej dowolnej substancji. Występują jednak inne, poza limitem dyfrakcyjnym, czynniki ograniczające rozdzielczość mikroskopu.

Zwiększanie napięcia przyspieszającego, w celu poprawienia rozdzielczości łączy się z automatycznym wzrostem energii elektronów wiązki. Wysokoenergetyczne elektrony silnie oddziałują z próbką, wywołując powstawanie szeregu defektów. Istnieje więc potrzeba takiego doboru napięcia przyspieszającego, aby pogodzić dobrą rozdzielczość ze stabilnością preparatu. Obecnie typowe mikroskopy TEM charakteryzują się napięciem przyspieszającym w granicach 60 – 300 kV. Innym ważnym parametrem wiązki elektronowej, wpływającym bezpośrednio na siłę sygnału i jasność obrazu, a z drugiej strony mogącym wpływać destrukcyjnie na badaną próbkę jest natężenie prądu wiązki. Dawka elektronów oddziałująca z preparatem w danym czasie (ang. „electron dose”) jest iloczynem natężenia prądu wiązki elektronowej oraz czasu naświetlania i oba te parametry powinny być kontrolowane podczas pomiarów TEM. Najważniejszym czynnikiem jednak wpływającym bezpośrednio na rozdzielczość, a więc również na jakość uzyskiwanych danych, są aberracje soczewek.

b. ABERRACJE SOCZEWEK

Za tworzenie obrazu odpowiedzialna jest soczewka obiektywowa, która nawet w najlepszych mikroskopach nie jest pozbawiona niedoskonałości. Te niedoskonałości soczewek, zwane inaczej aberracjami, nakładają dodatkowe ograniczenia na granicę rozdzielczości mikroskopu. Natura wielorakich aberracji soczewek elektromagnetycznych w mikroskopie TEM jest bardzo złożona, jednakże najważniejszą rolę w limitowaniu

rozdzielczości grają aberracja sferyczna, aberracja chromatyczna oraz astygmatyzm. Skutkiem wystąpienia zjawisk aberracji soczewek jest ogniskowanie wiązki elektronowej w różnych punktach osi optycznej mikroskopu (Ryc. 13).

Aberracja sferyczna. Aberracja sferyczna jest spowodowana silniejszym ugięciem promieni wiązki elektronowej przechodzących przez soczewkę dalej od osi optycznej, w porównaniu z promieniami wiązki bliższymi osi optycznej. Wiązki dalsze w stosunku do osi optycznej są silnie ugięte w jej kierunku, co zmniejsza ich ogniskową (Ryc. 13A). Z powodu występowania aberracji sferycznej punkt na preparacie jest obrazowany jako dysk na płaszczyźnie obrazu Gaussa, natomiast promień tego dysku jest miarą wielkości aberracji. Promień aberracji sferycznej r_{sph} określa równanie:

$$r_{sph} = C_s \beta^2 M \quad \text{Równanie 2}$$

gdzie C_s jest nazywany współczynnikiem aberracji sferycznej, β reprezentuje maksymalny półkął zbierania apertury obiektywowej, a M jest powiększeniem [57]. Dla typowego mikroskopu TEM współczynnik aberracji sferycznej soczewki obiektywu mieści się w granicach 0,5-2 mm. Za pomocą specjalnych korektorów aberracji dla soczewki obiektywu można go zredukować do kilku mikronów [58]. Aberracja sferyczna występuje we wszystkich układach soczewek TEM, efektem czego jest znaczne ograniczenie rozdzielczości obrazu TEM.

Aberracja chromatyczna. Aberracja chromatyczna manifestuje się różnym sposobem skupiania wiązek elektronów o różnych energiach przez soczewkę obiektywową. Wiązki elektronów o niższej energii są silniej uginane, w porównaniu do elektronów o wyższej energii (Ryc. 13B). Do powstania aberracji chromatycznej przyczyniają się między innymi rozmycie energetyczne wiązki elektronów emitowanych ze źródła, rozpraszanie elektronów przez próbkę, wahania napięcia przyspieszającego czy fluktuacje prądu w soczewkach. Podobnie jak w przypadku aberracji sferycznej, w efekcie punkt na obiekcie jest obrazowany jako dysk w płaszczyźnie obrazu. Promień dysku aberracji chromatycznej jest określony równaniem:

$$r_{chr} = C_c * \left[\left(\frac{\Delta E}{E_0} \right)^2 + \left(\frac{\Delta I}{I} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \beta M \quad \text{Równanie 3}$$

gdzie C_c jest współczynnikiem aberracji chromatycznej, ΔE to rozmycie energetyczne wiązki elektronów, E_0 to początkowa energia wiązki, $\frac{\Delta I}{I}$ to fluktuacje prądu w soczewce

obiektywowej, β reprezentuje maksymalny półkął zbierania apertury obiektywowej, a M jest powiększeniem [57].

Zazwyczaj rozmycie energetyczne wiązki elektronów w nowoczesnych mikroskopach TEM (wyposażonych w emitery elektronów z emisją polową) jest mniejsze niż 1 eV, natomiast gdy wiązka przechodzi przez próbkę TEM o grubości około 50-100 nm, część elektronów podlega dodatkowemu rozproszeniu w zakresie 15-25 eV, wskutek rozpraszania nieelastycznego. Oznacza to, że im cieńsza próbka TEM, tym efekty aberracji chromatycznej spowodowanej próbką są mniejsze, zatem w przypadku atomowo cienkich materiałów 2D efekty te będą zaniedbywalnie małe. Duże znaczenie za to będzie miało rozmycie energetyczne wiązki pierwotnej. W nowoczesnych mikroskopach HRTEM możliwe jest minimalizowanie tego rozmycia, a więc również aberracji chromatycznej, poprzez stosowanie monochromatora wiązki.

Astygmatyzm. Astygmatyzm pojawia się, gdy wiązka elektronów napotyka niejednorodne pole magnetyczne soczewki (Ryc. 13C). Występowanie astygmatyzmu jest nieodłącznie związane z niedoskonałą budową soczewek elektromagnetycznych, które nie mają idealnej symetrii osiowej i w efekcie posiadają różną ogniskową w dwóch prostopadłych kierunkach. Dodatkowo, do powstawania astygmatyzmu może się przyczyniać niewyśrodkowane ułożenie apertur lub zanieczyszczenia w mikroskopie. Zniekształcenie obrazu wyrażone jest przez wartość r_{ast} :

$$r_{ast} = \beta \Delta f \quad \text{Równanie 4}$$

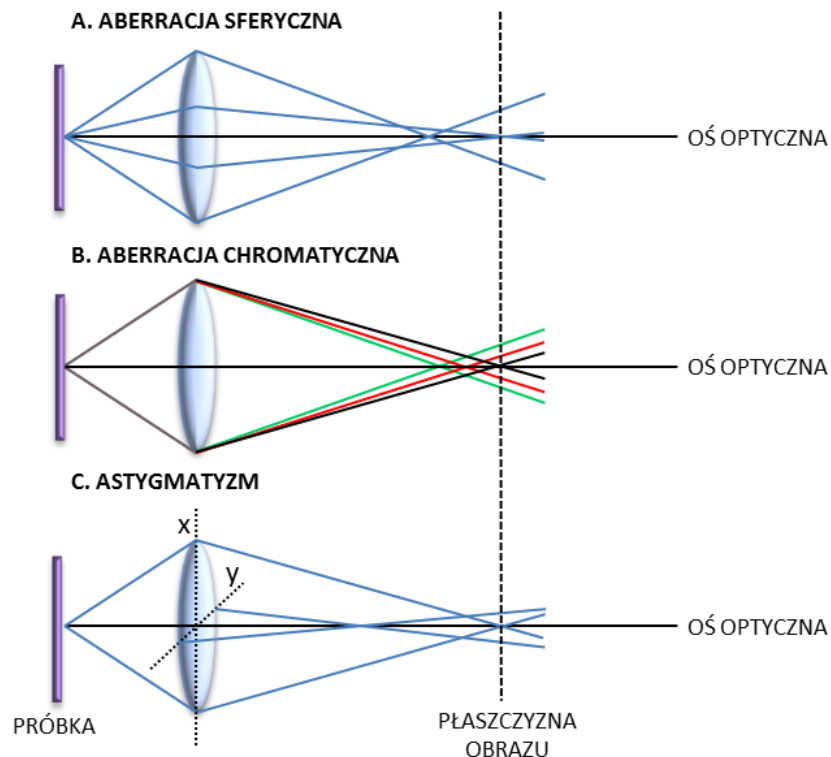
gdzie β to maksymalny półkął zbierania apertury obiektywowej, a Δf to maksymalna różnica w ognisku wiązki spowodowana przez astygmatyzm. Astygmatyzm można łatwo skorygować za pomocą stygmatorów, które wprowadzają dodatkowe pole elektromagnetyczne, równoważące go [57].

Korekcja aberracji. Nowoczesne mikroskopy HRTEM umożliwiają korekcję limitujących rozdzielczość aberracji. Skorygowanie aberracji sferycznej jest możliwe poprzez wprowadzenie dodatkowego korygującego układu soczewek, posiadającego podobne aberracje, ale skierowane w przeciwnym kierunku, tzn. aberrację sferyczną zbieżnej soczewki obiektywu można skompensować dodatkową rozbieżną soczewką, w efekcie dodatkowa ujemna wartość C_s niweluje dodatnią wartość aberracji sferycznej okrągłej soczewki

obiektywowej. Obecnie najwyższa osiągnięta rozdzielczość w mikroskopie HRTEM z korektorem aberracji sferycznej wynosi w granicach 0,05 nm [59].

Zmniejszenie rozmycia energetycznego wiązki elektronowej, a co za tym idzie zniwelowanie negatywnych skutków aberracji chromatycznych jest możliwe w przypadku mikroskopów z monochromatorem wiązki. Monochromator rozprasza padającą wiązkę elektronów, co umożliwia wybranie danego wąskiego zakresu energii elektronów, poprzez użycie specjalnych filtrujących apertur. Wiązka monochromatyczna jest bardziej jednolita energetycznie, co znacznie polepsza możliwości rozdzielcze mikroskopu.

Schemat budowy nowoczesnego mikroskopu HRTEM, wyposażonego w korektory aberracji sferycznej (korektor wiązki dla trybu STEM oraz korektor obrazu dla trybu TEM) oraz monochromator wiązki przedstawiono na Ryc. 9.



Ryc. 13. Schemat tworzenia aberracji soczewek w mikroskopie elektronowym.

c. POWSTAWANIE OBRAZU W HRTEM

Źródłem kontrastu w obrazach wysokorozdzielczych HRTEM jest interferencja wiązek elektronów, które przeszły przez preparat – wiązki centralnej oraz wiązek, które uległy ugięciu na płaszczyznach atomowych. Zjawisko to jest znane jako kontrast fazowy. Kiedy fala elektronowa rozchodzi się w próbce, część z niej jest rozpraszana przez materiał.

Potencjał atomowy próbki powoduje przesunięcie w fazie fal rozproszonych, w stosunku do nierozproszonych. Rozproszone i nierozproszone fale elektronowe przechodzą następnie przez soczewkę obiektywową, tworząc obraz dyfrakcyjny w tylnej płaszczyźnie ogniskowej oraz obraz preparatu w płaszczyźnie obrazu. Intensywność rozpraszania elektronów przez próbkę i, co za tym idzie, przesunięcie w fazie, są zależne od grubości próbki. Atomowo cienkie materiały 2D, rozpraszają falę elektronową w bardzo słaby sposób, przez co określane są jako obiekty słabej fazy (ang. weak phase objects). Potrzebne jest dodatkowe przesunięcie w fazie, aby możliwe było powstanie kontrastu na obrazie, będącego wynikiem interferencji wiązek ugiętych i nieugiętych. To dodatkowe przesunięcie fazowe może być indukowane przez właściwości soczewki obiektywu, tj. poprzez zmianę rozogniskowania soczewki, zmianę wielkości apertury obiektywowej, czy przez aberrację sferyczną soczewki obiektywowej. Ponieważ elastyczne rozpraszanie elektronów jest wysoce zlokalizowane w jądrze atomów w próbce, kontrast fazowy w fali wyjściowej odzwierciedla symetrię struktury atomowej lub położenie atomów próbki. Kontrast ten widoczny jest na obrazie jako charakterystyczne prążki sieciowe, odpowiadające kolumnom atomów. Odległości między prążkami na obrazie odpowiadają odległościom międzyatomowym [57].

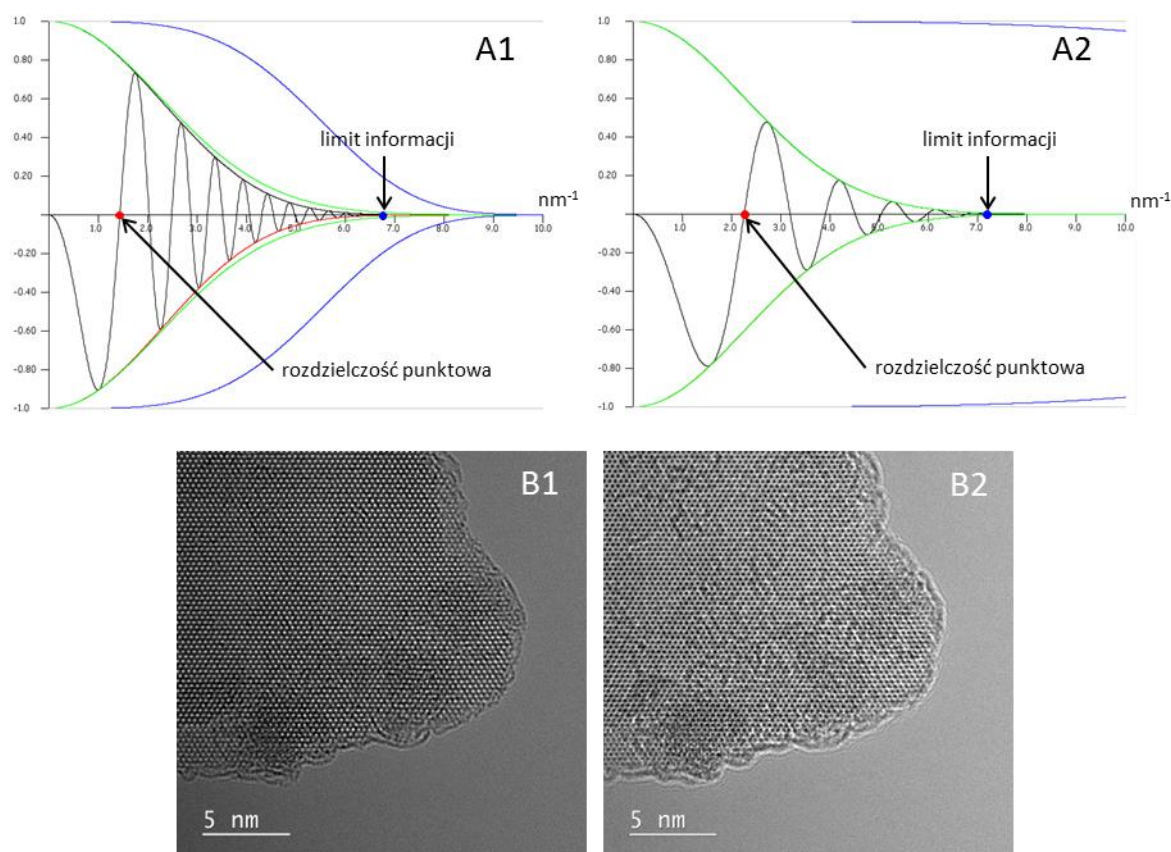
W oparciu o falowo-optyczną teorię obrazowania HRTEM, falę elektronową w tylnej płaszczyźnie ogniskowej soczewki obiektywu można opisać jako transformatę Fouriera struktury próbki, której rozkład amplitudy może być reprezentowany przez funkcję Fouriera $F(q)$, tj. rzeczywiste odległości w strukturze próbki są opisane jako funkcja Fouriera częstotliwości przestrzennych [60]. Dodatkowe przesunięcia fazowe wprowadzone przez aberrację sferyczną oraz rozogniskowanie soczewki obiektywu można potraktować jako współczynnik fazy funkcji $F(q)$. Wynik funkcji Fouriera ważonej aberracją sferyczną można wyrazić jako funkcję przenoszenia kontrastu (CTF) dla różnych częstotliwości przestrzennych.

Funkcja przenoszenia kontrastu. Wpływ mikroskopu na kontrast obrazu opisany jest przez CTF – funkcję przenoszenia kontrastu (ang. Contrast Transfer Function), która jest wyrażona jako zależność kontrastu od odległości międzyatomowych w przestrzeni odwrotnej, dla danego rozogniskowania soczewki obiektywu (Ryc. 14). Wartości funkcji przenoszenia kontrastu oscylują pomiędzy +1 a -1. Kiedy wartość CTF jest dodatnia, kolumny atomowe wydają się jasne, a gdy CTF wartość jest ujemna, kolumny atomowe wydają się ciemne. Wartość CTF próżni wynosi 0 ponieważ nie ma zmiany kontrastu z powodu braku interakcji elektron-próbka. Rozdzielczość punktową określa się jako pierwsze przecięcie z osią x ,

natomiast granicę, po której w ogóle nie ma kontrastu, nazywamy limitem informacji. Punktowa rozdzielczość TEM r_{sch} wyprowadzona z funkcji CTF jest wyrażona równaniem:

$$r_{sch} = 0,66 * (C_s \lambda^3)^{\frac{1}{4}} \quad \text{Równanie 5}$$

gdzie C_s to aberracja sferyczna, a λ to długość fali elektronowej. W oparciu o teorię HRTEM tworzenia obrazu, rozdzielczość punktowa r_{sch} daje najbardziej praktyczną miarę limitu rozdzielczości, który można bezpośrednio zinterpretować w obrazie HRTEM [57].



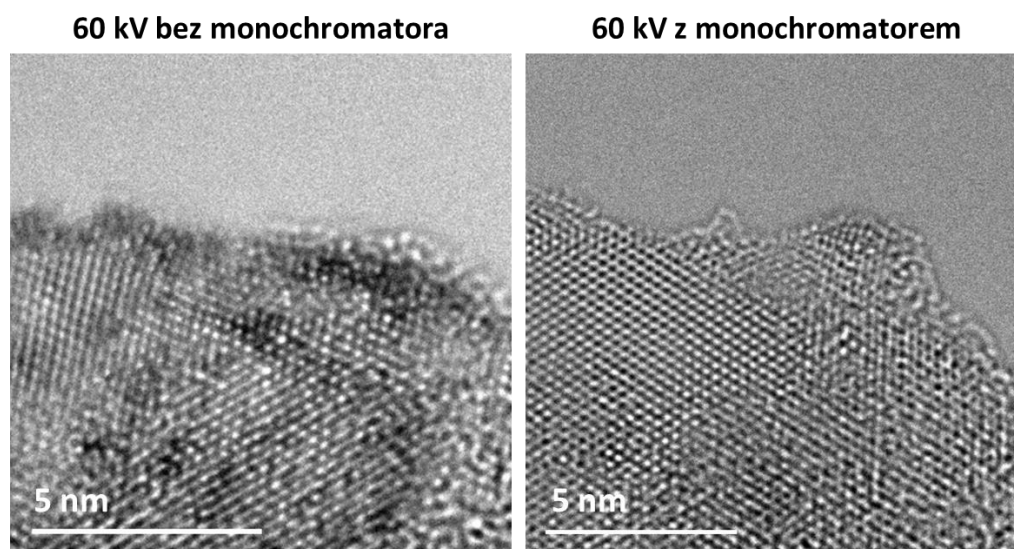
Ryc. 14. Funkcja przenoszenia kontrastu (CTF) dla mikroskopu Titan (FEI) przy napięciu przyspieszającym 60 kV (A1) oraz 300 kV (A2) oraz obrazy HRTEM MoSe₂ zebrane przy dodatniej (B1) i ujemnej wartości CTF (B2).

d. OBRAZOWANIE HRTEM Z KOREKCJĄ ABERRACJI, PRZY NISKICH NAPIĘCIACH PRZYSPIESZAJĄCYCH

Zwykle napięcia przyspieszające powszechnie stosowane w TEM do charakterystyki próbek materiałowych mieszczą się w zakresie 200 – 300 kV, ale przy takich napięciach większość delikatnych materiałów dwuwymiarowych jest podatna na poważne uszkodzenia spowodowane wiązką elektronową. Jednym z rozwiązań jest obniżanie napięcia

przyspieszającego, co jeszcze do niedawna wiązało się ze znacznym spadkiem jakości obrazowania. Im niższa energia wiązki, tym rozmycie energetyczne elektronów jest większe, a zatem rośnie również wartość aberracji chromatycznej.

Najnowsze osiągnięcia w optyce elektronowej z wykorzystaniem korektorów aberracji sferycznej oraz poprawa stabilności platform mikroskopów umożliwia obniżenie napięcia przyspieszającego, bez znacznej utraty rozdzielczości mikroskopu. Mikroskopy elektronowe z korektorem aberracji sferycznej oraz monochromatorem wiązki, działające przy napięciu przyspieszającym rzędu 60 – 80 kV, stały się idealnym narzędziem do badań materiałów wrażliwych na działanie wiązki elektronowej przy użyciu technik wysokorozdzielczych. Przy niskich napięciach niezbędne jest zastosowanie korektora aberracji sferycznej (C_s), w celu zmniejszenia artefaktów obrazowania spowodowanych aberracją sferyczną i niedoskonałościami obiektywu, niezbędnego do zwiększenia rozdzielczości. W konwencjonalnym mikroskopie TEM, wyposażonym w korektor C_s , przy 80 kV oczekiwany limit informacji wynosi około 0,2 nm [56], co również stanowi punktową rozdzielczość instrumentu. Dodatkowo konieczne staje się zastosowanie monochromatora wiązki, jako, że rozmycie energetyczne znacznie ogranicza limit informacji. Zmniejszenie rozmycia energetycznego umożliwia osiągnięcie rozdzielczości co najmniej 0,1 nm, nawet przy niskich napięciach (Ryc. 15).



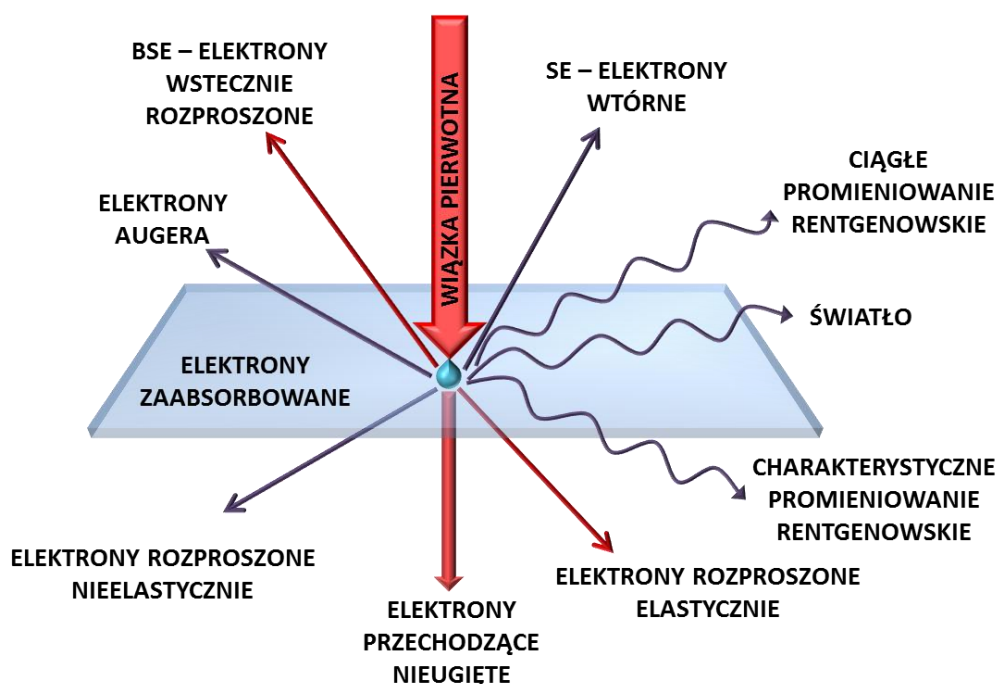
Ryc. 15. Porównanie obrazów HRTEM WS₂, zebranych przy napięciu 60 kV z użyciem monochromatora wiązki oraz bez monochromatora. Obrazy przedstawiają to samo miejsce na próbce.

4. ODDZIAŁYWANIA POMIĘDZY WIĄZKĄ ELEKTRONOWĄ A PRÓBKĄ W TEM

Badania strukturalne z wykorzystaniem technik mikroskopii elektronowej o wysokiej rozdzielczości są niezbędne do określenia jakości i właściwości materiałów 2D. Niestety atomowo cienkie materiały dwuwymiarowe są niezwykle podatne na wpływ wiązki elektronowej, podczas badań w mikroskopie elektronowym. W trakcie obserwacji pojawia się wiele niechcianych, dodatkowych defektów. Zrozumienie mechanizmów powstawania tych defektów jest kluczowe dla opracowania wiarygodnej metodologii badań materiałów 2D w mikroskopie TEM.

a. SYGNAŁY W TEM

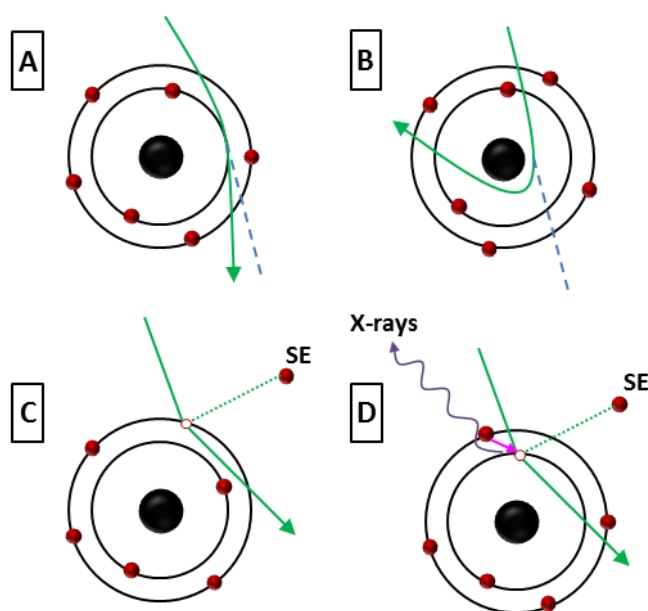
W momencie kiedy wysokoenergetyczna wiązka elektronowa w mikroskopie TEM pada na próbkę, zachodzi szereg interakcji, skutkujących powstaniem różnorodnych sygnałów, w postaci elektronów oraz kwantów promieniowania elektromagnetycznego (Ryc. 16).



Ryc. 16. Sygnały powstające w transmisyjnym mikroskopie elektronowym w skutek oddziaływania wiązki elektronowej z materiałem próbki.

Część elektronów wiązki pierwotnej przechodzi przez próbkę bez zauważalnych zmian, tworząc wiązkę centralną, część elektronów zostaje całkowicie zaabsorbowana przez

materiał, a część wytraca energię kinetyczną w wyniku zderzeń z atomami próbki. Zderzenia te mogą mieć charakter oddziaływania elastycznego, podczas którego następuje charakterystyczne odchylenie kierunku wiązki elektronów, a zmiana energii jest zwykle zanedbywalnie mała (Ryc. 17). Rozpraszanie to może zachodzić pod różnymi kątami. Rozpraszanie nisko-kątowe przyczynia się do powstawania głównego kontrastu na obrazach TEM oraz w obrazach dyfrakcji elektronowej (kontrast dyfrakcyjny). Uginanie szeroko-kątowe, będące wynikiem oddziaływania elektronów z potencjałem jąder atomów próbki, umożliwia powstanie obrazów w trybie STEM, a jego intensywność zależna jest od liczby atomowej Z (kontrast Z). Może nastąpić nawet całkowite odwrócenie kierunku ruchu elektronu (elektrony wstecznie rozproszone, BSE – ang. backscattered electrons), co ma znaczenie przy tworzeniu obrazów SEM-BSE.



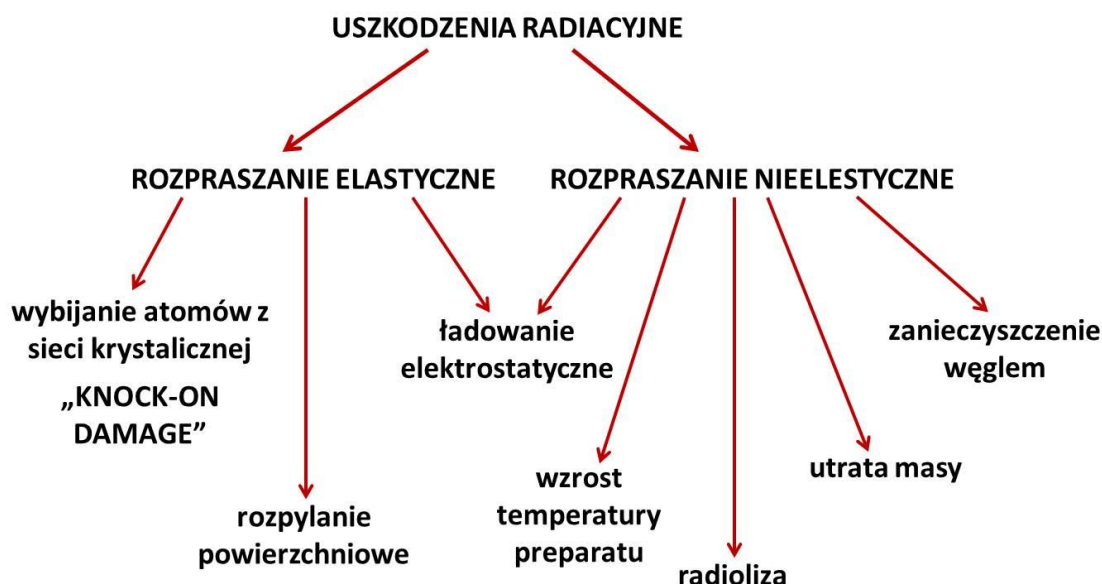
Ryc. 17. Oddziaływanie elektronów z atomami próbki w mikroskopie elektronowym: A, B – rozpraszanie elastyczne nisko-kątowe (A) i szeroko-kątowe (B); C, D – rozpraszanie nieelastyczne, wybijanie elektronu wtórnego (C) oraz emisja charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (D).

W przypadku elektronów rozproszonych nieelastycznie następuje zmiana zarówno kierunku wiązki, jak i zauważalna strata energii. Większość utraconej energii jest przekształcana w energię ciepłą. Jednym z głównych sygnałów powstających na drodze nieelastycznego rozpraszania są niskoenergetyczne elektrony wtórne (SE – ang. secondary electrons), wybijane z próbki, z powłoki walencyjnej lub pasma przewodnictwa, mające znaczenie w tworzeniu obrazów SE w mikroskopach SEM (kontrast topograficzny).

W mikroskopach transmisyjnych z oddziaływań nieelastycznych płyną cenne informacje o składzie chemicznym próbki. Przy odpowiednio wysokiej energii wiązki pierwotnej może dojść do wybicia elektronu z wewnętrznej powłoki energetycznej (jonizacja atomu). We wzbudzonym w ten sposób atomie wolny poziom energetyczny jest zapelniany przez elektron z wyższego poziomu, a nadmiar energii uwalniany jest w postaci kwantu promieniowania rentgenowskiego lub elektronu Augera. Różnica energetyczna pomiędzy poziomami wyznacza charakterystyczną energię przejścia i umożliwia identyfikację pierwiastków przy pomocy spektrometru dyspersji energii (EDS). Dodatkowo analiza elektronów wiązki, które utraciły energię w skutek oddziaływań nieelastycznych przez spektroskopię strat energii elektronów (EELS) pozwala na analizę struktury elektronowej próbki.

b. USZKODZENIA PRÓBKII POD WPŁYWEM DZIAŁANIA WIĄZKI ELEKTRONOWEJ – “BEAM DAMAGE”

Podczas pomiarów TEM często do chodzi do zniszczenia materiału wysokoenergetyczną wiązką elektronową (ang. beam damage, radiation damage – uszkodzenia radiacyjne). Zmiana struktury może być punktowa, dotyczyć powierzchni lub całości próbki i może mieć różnoraki charakter. Jednym ze sposobów kategoryzacji uszkodzeń radiacyjnych jest podział ich według rodzaju rozpraszania elektronów, które jest ich źródłem (Ryc. 18).



Ryc. 18. Rodzaje uszkodzeń próbki w mikroskopie TEM powodowanych oddziaływaniami z wiązką elektronową.

Oddziaływania elastyczne powodują punktowe wybijanie atomów z sieci krystalicznej (ang. knock-on damage), rozpylanie powierzchniowe atomów oraz przyczyniają się do gromadzenia ładunku. Oddziaływania nieelastyczne również są przyczyną ładowania próbki, a z drugiej strony mogą skutkować wzrostem temperatury materiału, utratą masy, kontaminacją węglem oraz zrywaniem wiązań na drodze radiolizy. Spośród wymienionych zjawisk, w przypadku materiałów dwuwymiarowych, najważniejszą rolę odgrywają knock-on damage oraz radioliza.

Knock-on damage, wybicie atomu z sieci krystalicznej wskutek elastycznych zderzeń z elektronami wiązki, następuje z powodu przeniesienia pewnej ilości energii z elektronu na atom po ich zderzeniu. Elektron odchylony o kąt θ w polu pojedynczego jądra atomowego przenosi pewną ilość energii E , określoną wzorem:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\max} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad \text{Równanie 6}$$

gdzie E_{\max} jest maksymalnym transferem energii, odpowiadającym $\theta = 180^\circ$. Wartość E_{\max} rośnie wraz z energią pierwotnej wiązki elektronów E_0 i maleje wraz ze spadkiem masy atomu [61], [62]. Przy niewielkich kątach uginania wartość tej energii jest zanedbywalnie mała, natomiast w przypadku rozpraszania szeroko-kątowego może odgrywać już znaczącą rolę w procesie niszczenia próbki.

Jeśli przenoszona energia przekroczy pewną wartość energii E_d (displacement energy), która stanowi właściwość badanej próbki i jest zależna od siły wiązania, typu sieci krystalicznej i masy atomowej atomów, wówczas rozpraszanie elastyczne szeroko-kątowe może spowodować przesunięcie atomu do pozycji międzywęzłowej, a tym samym doprowadzić do degradacji sieci krystalicznej. Dla danej energii E_d istnieje odpowiadająca jej energia progowa wiązki E_{th} (threshold energy) – energia wiązki pierwotnej, powyżej której następuje wybicie atomu z sieci krystalicznej. Aby zapobiegać zjawisku niszczenia sieci krystalicznej na drodze knock-on damage, ważne jest wyznaczenie tej progowej energii dla badanego materiału.

Radioliza jest wynikiem nieelastycznego rozpraszania elektronów. Elektron wiązki pierwotnej przekazuje pewną energię elektronowi próbki, który podlega procesowi wzbudzenia. Efekt tego transferu energii może być różny, w zależności od charakteru materiału. W przewodnikach radioliza nie odgrywa dużej roli ze względu na dużą gęstość elektronową i szybki proces powrotu elektronu do podstawowego stanu energetycznego.

Duży udział w niszczeniu próbki radioliza ma w przypadku próbek organicznych, izolatorów oraz w przypadku półprzewodników o dużej przerwie wzbronionej. Ze względu na niską koncentrację elektronów w paśmie przewodnictwa, część energii wzbudzenia zostaje zmagazynowana jako energia potencjalna, w efekcie czego następuje zmiana wiązania międzyatomowego, prowadząca do jego degradacji. W przeciwieństwie do procesu knock-on damage, dla radiolizy nie ma progowej energii wiązki pierwotnej, radioliza zależy głównie od natężenia prądu tej wiązki. Bezpośrednią miarą wrażliwości próbki na uszkodzenia na drodze radiolizy określa przekrój na uszkodzenia σ_d (ang. damage cross section)

$$\sigma_d = \frac{q}{D_e} \quad \text{Równanie 7}$$

gdzie q jest ładunkiem elektrycznym. D_e (characteristic dose) stanowi właściwość danego materiału i wyznacza jego odporność na radiolizę, jest to dawka ładunku potrzebna do zmniejszenia grubości próbki lub intensywności spotów dyfrakcyjnych o współczynnik $e=2,718$ [61]. Aby uniknąć uszkodzeń na drodze radiolizy podczas obrazowania w mikroskopie TEM stosuje się technikę „low-voltage”, obrazowania przy niskim natężeniu prądu wiązki.

W celu uniknięcia uszkodzeń radiolitycznych należy stosować różne ustawienia mikroskopu – dla próbek dobrze przewodzących, gdzie dominującym zjawiskiem jest knock-on damage konieczne jest dobranie odpowiedniego napięcia przyspieszającego wiązki, dla próbek izolujących (dominacja radiolizy) ważne jest stosowanie niskiego prądu wiązki lub chłodzenie preparatu [63]. W przypadku próbek półprzewodnikowych oba procesy niszczenia próbek mogą zachodzić jednocześnie. Przykładowo, dla dichalkogenków metali przejściowych zaobserwowano procesy niszczenia monowarstw MoS_2 i MoSe_2 pod wpływem wiązki elektronów o energii 80 keV, chociaż obliczona teoretycznie energia progowa wiązki E_{th} dla uszkodzeń typu knock-on damage, w przypadku MoS_2 i MoSe_2 wynosiła odpowiednio 90 keV i 190 keV. Wskazywało to na dodatkowy udział uszkodzeń radiolitycznych w degradacji materiału [64], [65]. Przykład ten pokazuje, jak niezwykle ważne jest dobieranie parametrów pomiarowych z uwzględnieniem typu oddziaływań danego materiału z wiązką elektronową.

Poza uszkodzeniami próbki na drodze radiolizy oraz niszczeniem sieci krystalicznej na drodze knock-on damage, podczas pomiarów TEM dość znaczną rolę może grać zjawisko lokalnego podgrzewania preparatu. Mimo, że standardowe pomiary TEM przeprowadzane są w temperaturze pokojowej, to wysokoenergetyczna wiązka elektronów jest w stanie znacznie

podnieść lokalną temperaturę preparatu, co zostało wykazane zarówno w mikroskopie SEM jak i TEM [66], [67]. Podczas rozpraszania nieelastycznego większość energii niesiona przez wiązkę elektronową jest przekształcana na ciepło w próbce, powodując lokalny wzrost temperatury. W przypadku materiałów o niskim przewodnictwie cieplnym oraz dla bardzo cienkich próbek może to prowadzić do nieprzewidywalnych zmian w strukturze krystalicznej.

Niepożądanym efektem działania wiązki elektronowej na próbkę może być również osadzanie się amorficznych warstw węglowych na powierzchni preparatu. Do uzyskania wysokiej jakości zdjęć HRTEM materiałów dwuwymiarowych niezbędna jest czysta próbka. Wszelkie zanieczyszczenia pochodzące z preparatyki (np. pozostałości rozpuszczalników) lub z niewłaściwego przechowywania, mogą być źródłem kontaminacji węglem. Cząsteczki węglowodorów znajdujące się na powierzchni próbki TEM lub SEM ulegają polimeryzacji pod wpływem działania wiązki elektronowej, tworząc cienką warstwę węglową, utrudniającą obrazowanie.

c. OBSERWACJE *IN SITU* DLA MATERIAŁÓW 2D

Zmiany w próbce pod wpływem wiązki elektronowej mogą być obserwowane i rejestrowane w czasie rzeczywistym – *in situ*. Dogłębna analiza *in situ* oddziaływań próbka – wiązka elektronowa, z wykorzystaniem technik obrazowania, dyfrakcyjnych, spektroskopowych i symulacji komputerowych pozwala na dokładne określanie jakości próbek materiałów 2D oraz wiarygodną identyfikację defektów struktury krystalicznej. Mając określone parametry progowe wiązki elektronów dla wybranych materiałów dwuwymiarowych, poniżej których uszkodzenia radiacyjne nie występują, lub są ograniczone, można również te parametry wykorzystać do celowego wprowadzania zmian w strukturze materiałów.

Większość defektów struktury krystalicznej ma negatywny wpływ na właściwości materiału, niektóre jednakże prowadzą do pożądanych zmian właściwości fizykochemicznych. Niszczący charakter wiązki elektronowej wykorzystano do selektywnego modelowania grafenu, w celu wytworzenia przewodzących nanowstążek [68], [69]. W przypadku dichalkogenków metali przejściowych udało się przy użyciu wiązki elektronów w trybie STEM oraz TEM uzyskać nanodrut o szerokości kilku atomów, przy czym niektóre obliczenia wskazują na metaliczny charakter uzyskanych struktur [70], [71]. Wybijanie atomów z sieci krystalicznej prowadzi do osłabiania sąsiadujących wiązań i powiększania defektu – przy pomocy wiązki elektronowej były w ten sposób wytwarzane nanopory

w warstwach grafenu, hBN oraz MoS₂ [72]. Warstwa MoS₂ z wytworzonymi nanoporami była testowana pod kątem zastosowania w urządzeniach sekwencjonujących DNA, osiągając wysoki stosunek sygnału do szumu przy wykrywaniu czterech rodzajów nukleotydów [73].

Wiązka elektronowa może działać nie tylko w niszczący sposób na badany materiał. Pod wpływem działania radiacyjnego wielokrotnie obserwowano wzrost *in situ* nanodrutów, nanorurek lub innych struktur w obrębie badanego materiału, również w temperaturze pokojowej [74]–[76]. Naświetlanie wiązką elektronową może prowadzić również do powstawania całkiem nowych monowarstw w badanej próbce – wolnostojącej monowarstwy Fe wewnątrz nanoporów grafenowych, powstałej z atomów żelaza obecnych na powierzchni próbki [77], czy też wolnostojącej warstwy CuO na podłożu grafenowym [47].

Znajomość oddziaływań wiązki elektronowej z badanym materiałem jest nieodzowna zarówno przy badaniach właściwości materiałów, jak i ich celowej modyfikacji. Możliwości jakie obecnie daje nowoczesna transmisyjna mikroskopia elektronowa wiążą się z rosnącym stopniem skomplikowania mikroskopów, co z kolei powoduje, że istnieje potrzeba opracowania spójnych procedur ułatwiających wykorzystanie mikroskopii HRTEM do badań materiałowych.

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

1. MATERIAŁY I METODY

W ramach badań oddziaływań materiałów dwuwymiarowych z wiązką elektronową przebadano następujące grupy materiałów:

- dichalkogenki metali przejściowych (TMDC): MoS₂, MoSe₂, MoTe₂, WS₂, WSe₂, ReS₂
- monochalkogenki metali: GeSe, GeS
- grafen
- Cu₂O

a. OTRZYMYWANIE MATERIAŁÓW 2D – METODY

Eksfoliacja mechaniczna TMDC. Wszystkie próbki dichalkogenków metali przejściowych (MoS₂, MoSe₂, MoTe₂, WS₂, WSe₂, ReS₂) zostały uzyskane z wysokiej jakości kryształu objętościowego techniką eksfoliacji mechanicznej „scotch tape”, używając niebieskiej taśmy Nitto. Eksfoliowane płatki przeniesiono następnie na podłoże Si/SiO₂ (100) przez delikatne dociśnięcie taśmy do podłoża. Przed naniesieniem płatków, podłoża Si/SiO₂ pocięto na fragmenty o wymiarach 3x3 mm i oczyszczono kolejno w acetonie, etanolu i wodzie destylowanej, pod działaniem ultradźwięków. Do badań wybrano podłoża o grubości warstwy tlenku krzemu 285 nm, ponieważ dają one dobry kontrast optyczny dla monowarstw TMDC [78], dzięki czemu pod mikroskopem świetlnym można było łatwo odróżnić atomowo cienkie płatki od podłoża.

Eksfoliacja w roztworze TMDC. Opracowując optymalną metodę uzyskiwania cienkich warstw dichalkogenków metali przejściowych, część kryształów (MoSe₂, MoTe₂) przygotowano metodą eksfoliacji „na mokro” w różnych roztworach. Niewielką ilość kryształu zmiażdżono w moździerzu, a następnie zawieszono w izopropanolu lub w 45% alkoholu etylowym i poddano działaniu ultradźwięków przez 3 h. Następnie zawiesinę odwirowano (30 minut, 5,5 tys. RPM). Niewielką kroplę płynu z górnej warstwy zawiesiny naniesiono na siatki TEM pokryte filmem węglowym typu lacey. Przed badaniami w mikroskopie transmisyjnym siatki TEM były dodatkowo czyszczone w 120 °C, w warunkach obniżonego ciśnienia (10⁻⁵ mbar), przez min. 12 h, w celu pozbycia się zanieczyszczeń.

Przygotowanie próbek monochalkogenków metali. Próbki monochalkogenków metali (GeSe, GeS) zostały przygotowane z wysokiej jakości kryształów objętościowych. Próbowano zastosować techniki preparatyki zbliżone do procedur użytych dla TMDC (eksfoliacja mechaniczna taśmą Nitto na podłoże krzemowe, a następnie transfer na siatki TEM). Ze względu na stwierdzoną niestabilność monochalkogenków w warunkach atmosferycznych, preparaty otrzymano poprzez mechaniczną eksfoliację bezpośrednio na siatki TEM pokryte filmem węglowym typu lacey.

Eksfoliacja w roztworze Cu₂O. Cienkie warstwy Cu₂O pochodziły z naturalnego kryształu kuprytu. Kryształy objętościowe zostały przebadane w mikroskopie SEM w stanie nienaruszonym. W celu przeprowadzenia pomiarów technikami transmisyjnej mikroskopii elektronowej, cienkie warstwy przygotowano na dwa sposoby. W pierwszej próbie rozdrobniona w moździerz próbka proszku była nakładana na siatkę TEM, a następnie badana w mikroskopie transmisyjnym. Drugie podejście obejmowało eksfoliację w roztworze. Niewielką ilość kryształu zmiażdżonego w moździerz zawieszono w izopropanolu i poddano działaniu ultradźwięków przez 90 minut. Następnie zawiesinę odwirowano (30 minut, 5,5 tys. RPM). Niewielką kroplę płynu z górnej warstwy zawiesiny naniesiono na siatki TEM pokryte filmem węglowym typu lacey. Przed badaniami w mikroskopie transmisyjnym siatki TEM były dodatkowo czyszczone w 120 °C, w warunkach obniżonego ciśnienia (10⁻⁵ mbar), przez min. 12 h.

Synteza monowarstwy grafenu – CVD. Monowarstwy grafenowe zostały przygotowane z mieszaniny gazów metan/wodór na folii Nilaco 99,9% Cu, przy użyciu techniki CVD wspomaganą plazmą. Przed rozpoczęciem procesu folię oczyszczono przez 15 minut w mieszaninie etanol/izopropanol/acetone (1:1:1), przy użyciu ultradźwięków, a następnie poddano działaniu kwasu octowego (30 s), w celu usunięcia warstwy tlenków. Parametry procesu CVD:

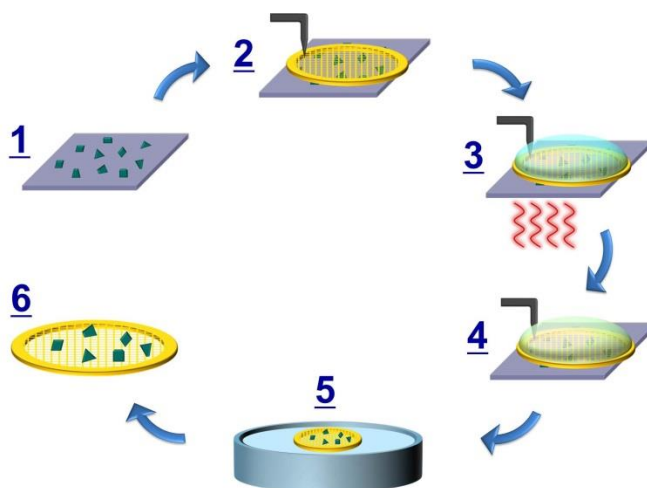
- wyżarzanie w atmosferze wodoru w 1040 °C przez 30 min.: ciśnienie 15 Pa, przepływ H₂ – 20 sccm,
- właściwa synteza w 1040 °C przez 5 min.: ciśnienie 15 Pa, przepływ CH₄ – 10 sccm, przepływ H₂ – 20 sccm, moc plazmy 200W.

b. PRZEBADANE METODY TRANSFERU PRÓBEK

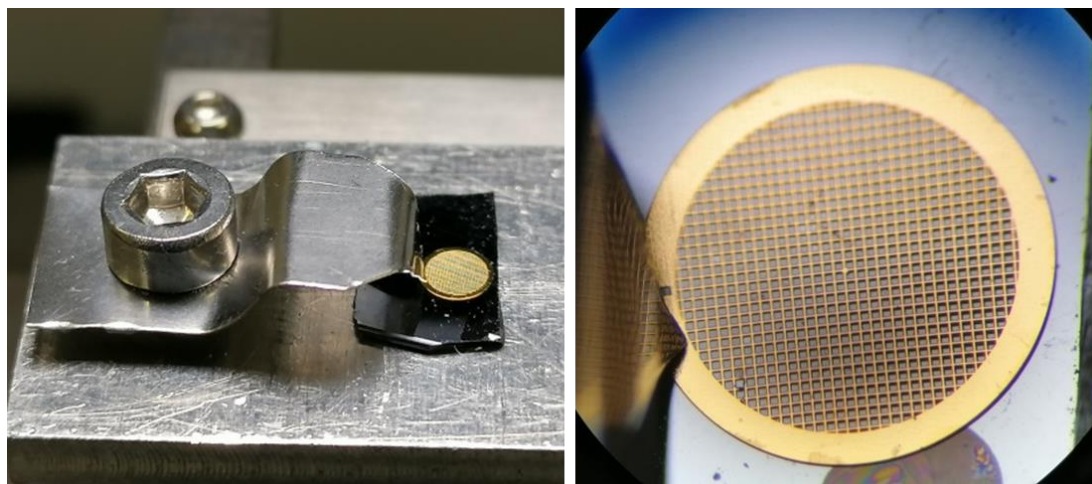
Dla materiałów przygotowanych na drodze eksfoliacji na podłoże stałe (TMDC, grafen, monochalkogenki metali), zostały przetestowane trzy metody transferu na siatki TEM,

będące zmodyfikowanymi procedurami: klasycznego transferu z zastosowaniem PMMA [79], bezpośredniego transferu na siatkę TEM [55] oraz transferu z wykorzystaniem ultradźwięków [54]. Wszystkie trzy procedury zostały przetestowane i porównane pod względem wydajności transferu dla dichalkogenków metali przejściowych. W przypadku grafenu, opierając się na uzyskanych wynikach, wykorzystano techniki transferu bezpośredniego oraz transferu z PMMA, a dla monochalkogenków testowano technikę z warstwą ochronną PMMA.

Transfer bezpośredni TMDC. Szczegółową procedurę bezpośredniego transferu w oparciu o trawienie podłoża krzemowego kwasem fluorowodorowym przedstawiono na schemacie na Ryc. 19. Złotą siatkę TEM z filmem węglowym typu lacey umieszczono na krzemowym podłożu z eksfoliowanymi płatkami TMDC, pod kontrolą mikroskopu świetlnego. Zarówno podłoże, jak i siatka TEM zostały zabezpieczone w specjalnym, samodzielnie wykonanym na potrzeby tego eksperymentu, mocowaniu, aby zapobiec przesuwaniu się siatki (Ryc. 20). Na powierzchnię siatki naniesiono kroplę etanolu, a następnie całość ogrzewano, aby polepszyć adhezję płatków do filmu na siatce (120 °C; 15 minut). Po schłodzeniu, na wierzch siatki naniesiono kroplę 2% kwasu fluorowodorowego i pozostawiono na około 40 minut, w celu wytrawienia górnej warstwy podłoża. Następnie siatkę zdjęto delikatnie z podłoża krzemowego, czyszczono w wodzie destylowanej przez 30 minut i pozostawiono do wyschnięcia w warunkach atmosferycznych.



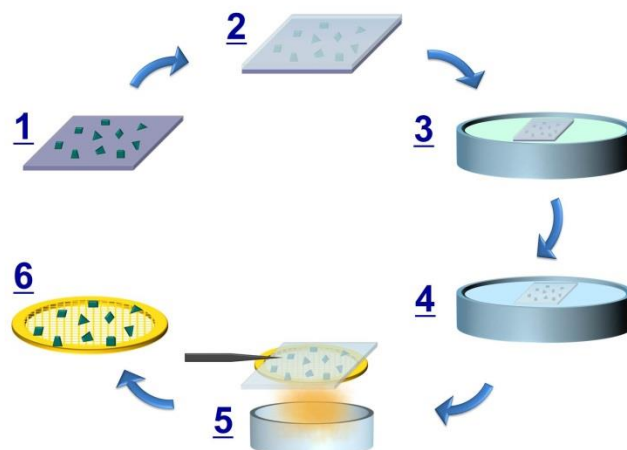
Ryc. 19. Schemat przebiegu bezpośredniego transferu eksfoliowanych płatków dichalkogenków metali przejściowych. 1. Materiał 2D na podłożu, 2. Umieszczenie siatki TEM na wybranym miejscu na podłożu, 3. Nakropienie etanolu i podgrzanie, 4. Nakropienie odczynnika trawiącego podłoże, 5. Płukanie próbki, 6. Materiał 2D na siatce TEM.



Ryc. 20. Mocowanie siatki TEM na podłożu – metoda bezpośredniego transferu.

Transfer bezpośredni grafenu. W przypadku grafenu zastosowano lekko zmodyfikowaną procedurę bezpośredniego transferu. Złotą siatkę TEM z filmem węglowym typu lacey umieszczono na miedzianej folii z grafenem. Na powierzchnię siatki naniesiono kroplę izopropanolu, a następnie całość ogrzewano, aby polepszyć adhezję płatków do filmu na siatce (120 °C; 15 minut). Po schłodzeniu, folię Cu z grafenem i siatką TEM umieszczono na powierzchni 1M FeCl₃ i pozostawiono do całkowitego wytrawienia podłoża (ok. 1 h). Następnie siatkę z grafenem płukano kolejno w H₂O z dodatkiem HCl (20 minut) oraz w wodzie destylowanej (30 minut) i pozostawiono do wyschnięcia w warunkach atmosferycznych.

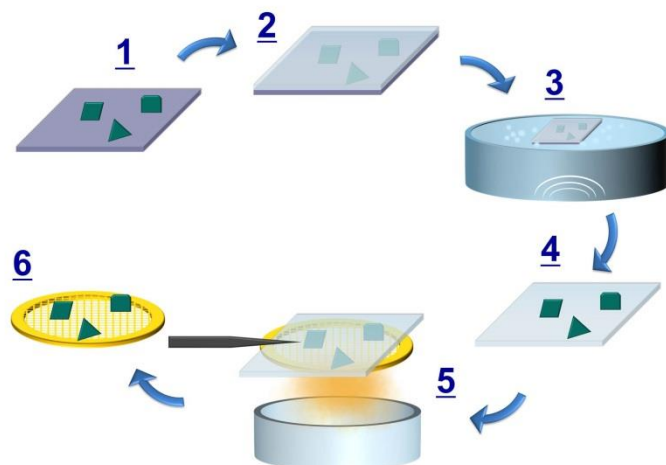
Transfer wspomagany PMMA dichalkogenków metali przejściowych. Kolejna testowana metoda transferu (oparta na warstwie ochronnej z PMMA) przebiegała zgodnie z procedurą przedstawioną na Ryc. 21. W pierwszym etapie na powierzchnię podłoża Si/SiO₂ z eksfoliowanymi płatkami TMDC naniesiono polimetakrylan metylu (PMMA), a następnie całość wygrzewano w temperaturze 160 °C przez 20 minut. Powstałą warstwę PMMA zdrapano z krawędzi podłoża. Podłoże z płatkami pokrytymi warstwą PMMA umieszczono na powierzchni 2% kwasu fluorowodorowego i pozostawiono na około 20 minut w celu wytrawienia górnej warstwy krzemu. Następnie warstwę PMMA z płatkami TMDCs delikatnie oderwano od podłoża i płukano w wodzie destylowanej. PMMA z płatkami umieszczono na siatce TEM (miedziana, z filmem węglowym Quantifoil®), z płatkami skierowanymi do warstwy węgla na siatce. Na koniec warstwę PMMA rozpuszczono w oparach acetonu, pozostawiając eksfoliowane płatki na siatce TEM.



Ryc. 21. Schemat przebiegu transferu wspomaganego PMMA materiałów dwuwymiarowych. 1. Materiał 2D na podłożu 2. Nałożenie warstwy PMMA, 3. Trawienie podłoża 4. Płukanie próbki, 5. Usuwanie PMMA w oparach acetonu, 6. Materiał 2D na siatce TEM.

Transfer wspomagany PMMA grafenu. W przypadku grafenu procedura transferu z użyciem PMMA jako warstwy nośnej wyglądała następująco. Na powierzchnię folii miedzianej z grafenem naniesiono polimetakrylan metylu (PMMA), za pomocą spin coatera, a następnie całość wygrzewano w temperaturze 60 °C przez 15 minut. Folię miedzianą z PMMA przycięto na krawędziach, umieszczono na powierzchni 1M FeCl₃ i pozostawiono do całkowitego wytrawienia podłoża. Następnie siatkę z grafenem płukano kolejno w H₂O z dodatkiem HCl (20 minut) oraz w wodzie destylowanej (30 minut) i pozostawiono do wyschnięcia w warunkach atmosferycznych.

Transfer w ultradźwiękach. Ostatnia z testowanych procedur transferu (z użyciem ultradźwięków) została przedstawiona na Ryc. 22. Na materiał 2D znajdujący się na powierzchni podłoża Si/SiO₂ naniesiono polimetakrylan metylu (PMMA), a następnie całość wygrzewano w temperaturze 60 °C przez 10 minut i w 160 °C przez 20 minut. Powstałą warstwę PMMA zdrapano z krawędzi podłoża. Podłoże z płatkami pokrytymi warstwą PMMA umieszczono w zlewce z wodą destylowaną i poddano działaniu ultradźwięków w temperaturze 50 – 60 °C. Odklejoną folię PMMA z materiałem 2D umieszczono na siatce TEM (miedzianej, z filmem węglowym typu lacey), z płatkami skierowanymi do warstwy węgla na siatce. Na koniec warstwę PMMA rozpuszczono w oparach acetonu, pozostawiając materiał 2D na siatce TEM.



Ryc. 22. Schemat przebiegu transferu materiałów dwuwymiarowych z użyciem ultradźwięków. 1. Materiał 2D na podłożu 2. Nałożenie warstwy PMMA, 3. Zanurzenie w wodzie i poddanie działaniu ultradźwięków 4. Odklejenie PMMA z materiałem od podłoża, 5. Usuwanie PMMA w oparach acetonu, 6. Materiał 2D na siatce TEM.

c. MIKROSKOPIA ŚWIETLNA

Wstępna analiza mikroskopowa podłoża z eksfoliowanymi płatkami została przeprowadzona przy pomocy mikroskopu świetlnego polaryzacyjnego Nikon Eclipse LV100POL w trybie światła odbitego. Do akwizycji obrazów użyto oprogramowanie ToupView 3.7 (ToupTek).

d. MIKROSKOPIA SEM/SEM-EDS

Analizy SEM oraz SEM-EDS materiałów dwuwymiarowych na dedykowanych podłożach oraz na siatkach TEM zostały wykonane przy użyciu mikroskopu Dual-Beam Helios NanoLab 450HP (FEI). Do akwizycji obrazów SEM wykorzystano detektory elektronów wtórnych (SE) oraz wstecznie rozproszonych (BSE), przy odpowiednio dobranym napięciu przyspieszającym oraz prądzie wiązki. W celu potwierdzenia składu chemicznego wybranych materiałów przeprowadzono spektroskopię rentgenowską z dyspersją energii, przy użyciu detektora EDS Octane Pro (EDAX).

W przypadku badań dichalkogenków metali przejściowych, przed transferem na siatkę TEM dokładnie zmapowano podłoża krzemowe z eksfoliowanymi płatkami. W tym celu wykorzystano oprogramowanie Maps 2.0 (FEI), dostępne w mikroskopie Helios, dzięki któremu uzyskano wysokorozdzielcze obrazy SEM-SE całych próbek, składające się z setek pojedynczych obrazów sąsiednich obszarów. To samo mapowanie całej próbki zastosowano

w przypadku siatek TEM, po przeniesieniu płatków. Uzyskane wysokorozdzielcze obrazy posłużyły do śledzenia lokalizacji wybranych płatków.

e. MIKROSKOPIA TEM/HRTEM

Pomiary HRTEM wszystkich badanych próbek przeprowadzono za pomocą mikroskopu FEI (Thermo Fisher Scientific) Titan³ G2 (S)TEM 60-300, z podwójną korekcją aberracji sferycznych C_s , wyposażonego w emiter elektronów X-FEG o wysokiej jasności, monochromator z filtrem Wien, korektor obrazu, korektor wiązki DCOR, spektrometr EELS Gatan Continuum (model 1077) oraz system detektorów super-X EDS ChemiSTEM. Dla każdego badanego materiału, przed przeprowadzeniem właściwych badań HRTEM, zoptymalizowano następujące parametry pomiarów, uwzględniając oddziaływania materiału z wiązką elektronową:

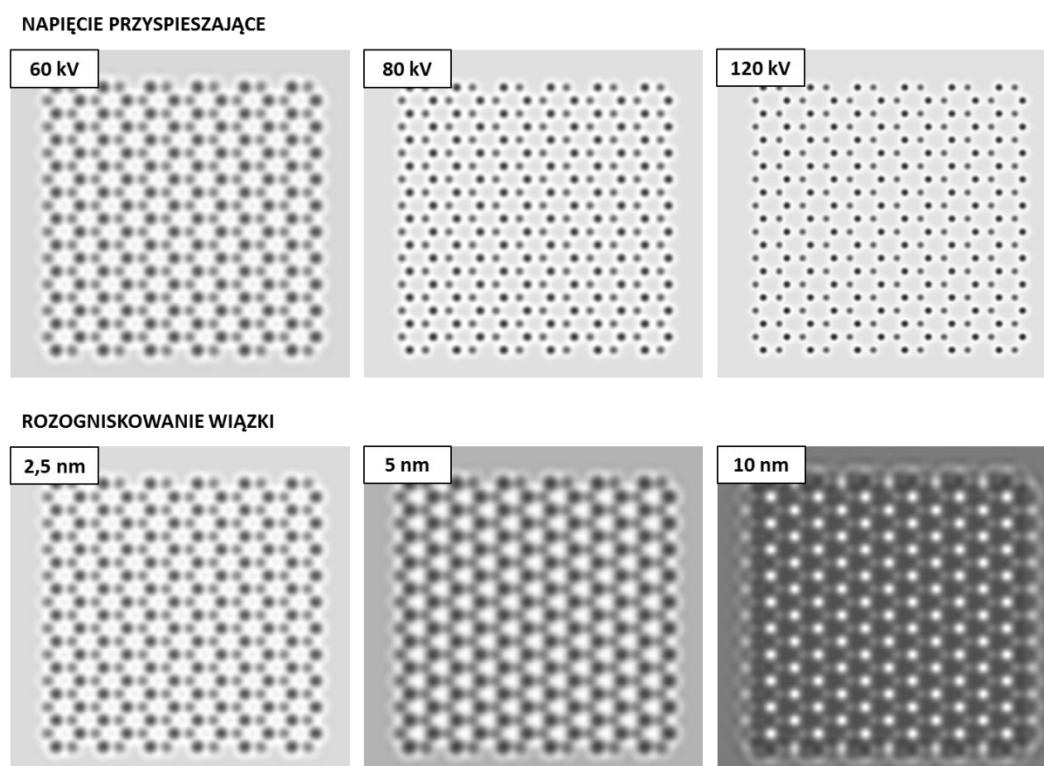
- napięcie przyspieszające – zbadano wpływ napięcia o wartości 60 kV, 80 kV i 300 kV,
- dawka elektronów (500 – 3000 $e/\text{Å}^2\text{s}$),
- czas ekspozycji (0,3 – 10 s),
- wartość korekcji aberracji obrazu (aberracje wyższego rzędu 200 nm – 5 μm , aberracje niższego rzędu 2 nm – 100 nm),
- wzbudzenie monochromatora wiązki: wartości umowne wzbudzenia 0,25 – 1,5 (odczyt z monochromatora), przekładające się na rozdzielczość energetyczną wiązki (odczyt z widma EELS) 0,3 – 0,09 eV

f. ANALIZA EELS

Badania spektroskopii strat energii elektronów przeprowadzono przy użyciu spektrometru Gatan Continuum (model 1077), zbierając widma EELS w trybie TEM lub STEM, przy parametrach doświadczalnych dobranych do badanego materiału. Parametry pomiarów dla dichalkogenków metali przejściowych: napięcie przyspieszające 60 kV, wielkość apertury EELS 5 mm i dyspersja 0,3 lub 0,75 eV/ch; dla Cu_2O : napięcie przyspieszające 300 kV, wielkość apertury EELS 5 mm i dyspersja 0,75 eV/ch; dla monochalkogenków metali: napięcie przyspieszające 300 kV, wielkość apertury EELS 5 mm i dyspersja 0,3 eV/ch.

g. TECHNIKI SYMULACJI KOMPUTEROWYCH

Modele struktury krystalicznej badanych materiałów zostały utworzone przy użyciu oprogramowania Materials Studio (Material Studio 7.0, Accerlys Software Inc.). Na podstawie tych modeli przeprowadzono symulacje wysokorozdzielczych obrazów HRTEM, wykorzystując oprogramowanie JEMS do symulacji obrazów HRTEM, w oparciu o metodę multislice. Symulacje wykonano z uwzględnieniem bieżących parametrów pomiarowych, w tym aberracji soczewki obiektywowej, ustawienia korektora obrazu, rozogniskowania soczewki oraz stopnia zaszumienia obrazu (przykładowe symulacje obrazów HRTEM przy różnych parametrach mikroskopu pokazano na Ryc. 23). Profile intensywności rzeczywistych i symulowanych obrazów HRTEM porównano przy użyciu oprogramowania ImageJ.



Ryc. 23. Symulacje komputerowe obrazów HRTEM MoSe₂, wykonane przy użyciu oprogramowania JEMS, z uwzględnieniem różnych parametrów pomiarowych. W górnym rzędzie obrazy symulowane dla różnych wartości napięcia przyspieszającego przy stałej, optymalnej wartości rozogniskowania soczewki obiektywu. W dolnym rzędzie obrazy symulowane dla różnych wartości rozogniskowania soczewki przy napięciu przyspieszającym 60 kV.

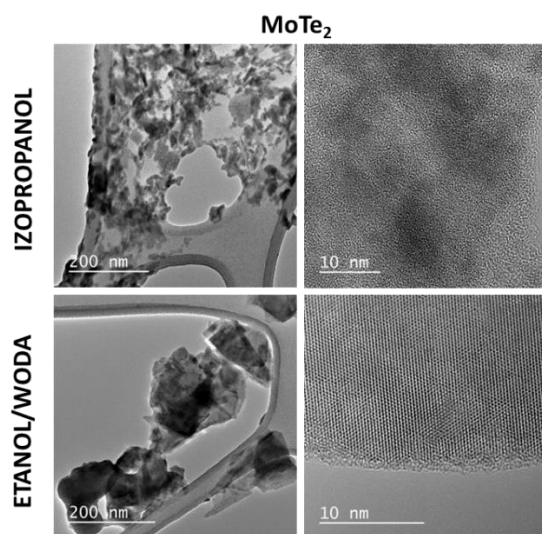
2. BADANIA DICHALKOGENKÓW METALI PRZEJŚCIOWYCH

Dla różnych grup materiałów dwuwymiarowych przeprowadzono optymalizację parametrów analiz mikroskopowych, dla każdej grupy indywidualnie dobierając zakres prac. Podsumowanie przeprowadzonych badań dla wszystkich grup materiałów przedstawiono w formie grafiki w Załączniku 1.

Najbardziej szczegółową optymalizację parametrów pomiarowych wykonano dla wybranych przedstawicieli niezwykle wymagającej grupy dichalkogenków metali przejściowych z grupy VI (MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , WS_2 , WSe_2) oraz przedstawiciela innej grupy dichalkogenków – RS_2 . Badania obejmowały przygotowanie materiału 2D z kryształu objętościowego, testowanie różnych metod transferu materiału na siatkę TEM, dobranie najlepszych parametrów wiązki elektronowej podczas obserwacji oraz symulacje komputerowe badanych struktur. Optymalizacja pomiarów HRTEM uwzględniała oddziaływanie wiązki elektronowej z materiałem i *in situ* obserwacje tych interakcji.

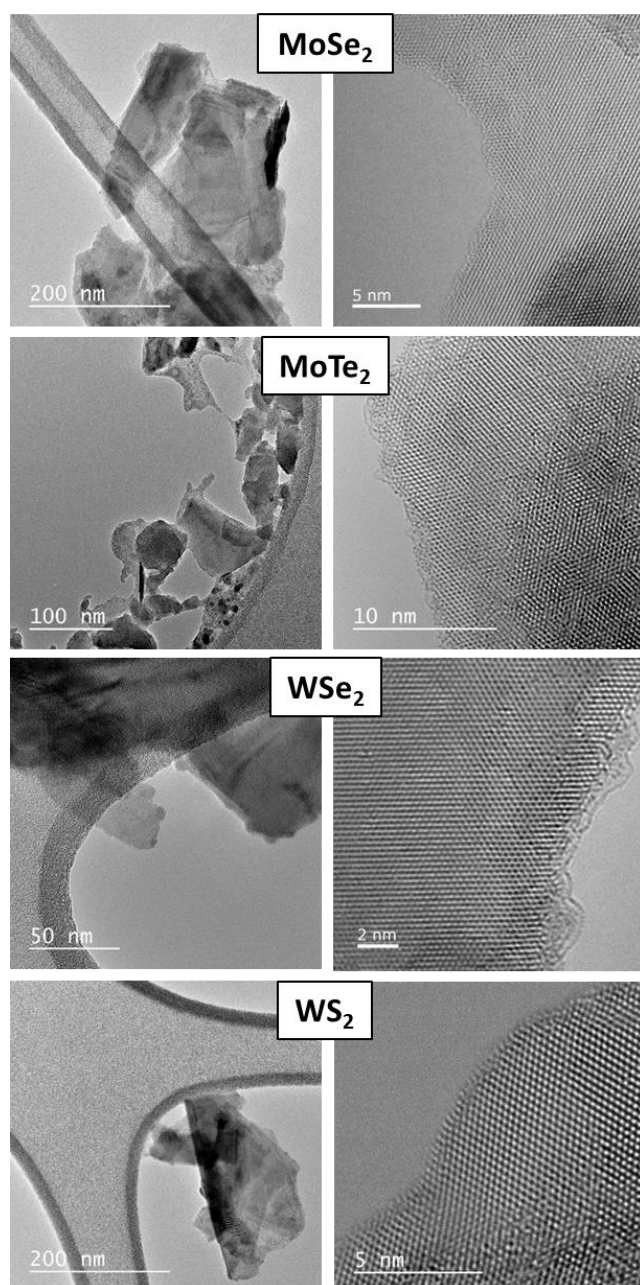
a. EKSFOLIACJA W FAZIE CIEKŁEJ

Jako pierwszą metodę przygotowania cienkich warstw dichalkogenków metali przejściowych przetestowano eksfoliację kryształów w fazie ciekłej, z użyciem rozpuszczalników o niskiej masie cząsteczkowej. Przetestowano dwa rodzaje rozpuszczalników, łatwo dostępnych do szerokich zastosowań w pracy laboratoryjnej – izopropanol oraz 45% wodny roztwór etanolu.



Ryc. 24. Obrazy TEM i HRTEM płatków MoTe_2 eksfoliowanych z użyciem różnych rozpuszczalników – izopropanolu oraz 45% etanolu w wodzie.

Na przykładzie MoTe_2 (Ryc. 24) widać wyraźnie, że zdecydowanie lepsze rezultaty uzyskano przy użyciu etanolu – eksfoliowane płatki były zdecydowanie większe niż w przypadku izopropanolu oraz widocznie zachowana była struktura krystaliczna materiału. W przypadku użycia izopropanolu bardzo duża ilość zanieczyszczeń w postaci amorficznej warstwy na drobnych płatkach uniemożliwiła badania HRTEM. Podobne rezultaty eksfoliacji z użyciem roztworu etanolu uzyskano również dla MoSe_2 , WSe_2 i WS_2 (Ryc. 25).

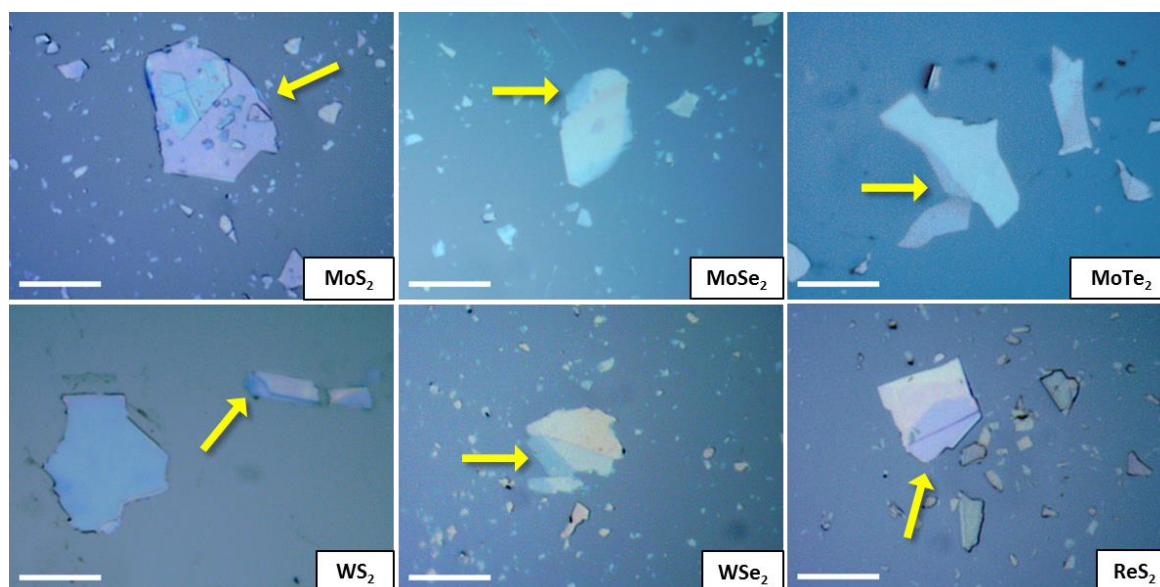


Ryc. 25. Obrazy TEM i HRTEM płatków różnych przedstawicieli dichalkogenków metali przejściowych eksfoliowanych z użyciem 45% etanolu w wodzie.

Eksfoliacja w fazie ciekłej z użyciem ultradźwięków i różnych rozpuszczalników jest chętnie stosowaną metodą otrzymywania materiałów dwuwymiarowych, przy czym ogromna różnorodność rozpuszczalników została przetestowana dla różnych materiałów. Wiele badań wskazuje na najlepszą efektywność eksfoliacji z użyciem rozpuszczalników polarnych, takich jak DMSO (dimetylosulfotlenek), DMF (dimetyloformamid), etanol, izopropanol, woda [80]–[82]. Do przedstawionych badań zostały wybrane jedynie rozpuszczalniki nadające się do zastosowań w badaniach komercyjnych i przede wszystkim rozpuszczalniki niskocząsteczkowe, w celu uniknięcia problemów z zanieczyszczeniem próbki w badaniach HRTEM. Wyniki wskazujące na dość dobrą efektywność mieszaniny etanolu i wody są w zgodzie z danymi z literatury dla grafenu oraz MoS₂ [82], [83]. Jednakże uzyskiwane tą metodą płatki dichalkogenków metali przejściowych okazały się zbyt małe do dalszych badań nad optymalizacją analiz mikroskopowych materiałów 2D i zaniechane zostały kolejne testy dotyczące eksfoliacji w fazie ciekłej.

b. EKSFOLIACJA „SCOTCH TAPE”

Do dalszych badań nad stworzeniem optymalnej procedury analiz dichalkogenków metali przejściowych z użyciem technik mikroskopowych próbki materiałów przygotowano drogą eksfoliacji mechanicznej „scotch tape”.



Ryc. 26. Obrazy z mikroskopu świetlnego eksfoliowanych mechanicznie płatek dichalkogenków metali przejściowych. Żółte strzałki wskazują zidentyfikowane potencjalnie cienkie krawędzie do wykorzystania w dalszych analizach. Pasek skali jest równy 10 μm .

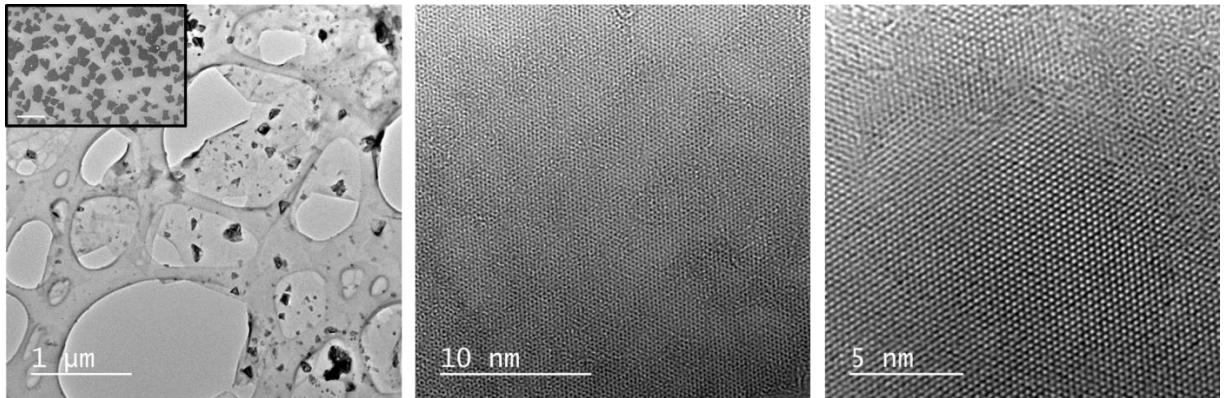
Przygotowane na podłożach Si/SiO₂ płatki TMDC poddano wstępnej analizie przy użyciu mikroskopii świetlnej, potwierdzając obecność płatków posiadających bardzo cienkie krawędzie, nadające się do finalnych badań HRTEM (Ryc. 26). Próbki przygotowane w ten sposób musiały następnie zostać przeniesione na siatki TEM i to właśnie dobranie najlepszej metody transferu delikatnych płatków TMDC było kolejnym krokiem przeprowadzonych prac.

c. PORÓWNANIE METOD TRANSFERU EKSFOLIOWANYCH PŁATKÓW

Ponieważ analiza HREM jest jedną z najlepszych bezpośrednich metod potwierdzania jakości materiałów dwuwymiarowych, istnieje potrzeba prostej, ale skutecznej metody przenoszenia badanego materiału na siatkę TEM, bez uszkodzenia jego delikatnej struktury. W ostatnich latach tradycyjne metody transferu, wykorzystujące wysoce reaktywne środki trawiące, takie jak HF, są odrzucane na rzecz tzw. „suchych” metod transferu [51], [84]. Jednak większość z metod niewykorzystujących trawienia chemicznego odnosi się do transferu z jednego stałego podłoża na drugie lub do wytwarzania struktur van der Waalsa, czyli nakładania na siebie kolejnych warstw materiałów 2D, również na stałym podłożu. Przygotowanie próbki TEM wymaga przeniesienia materiału na delikatną siatkę TEM, zwykle powleczoną bardzo cienką folią węglową. Ze względu na delikatną strukturę nośnej węglowej folii na siatce, zastosowanie metod „suchego transferu” wydaje się niezwykle trudne. Stosowanie konwencjonalnej techniki transferu opartej na wytrawianiu warstwy podłoża pozostaje metodą pierwszego wyboru. Niemniej jednak istnieje potrzeba uproszczenia całego procesu.

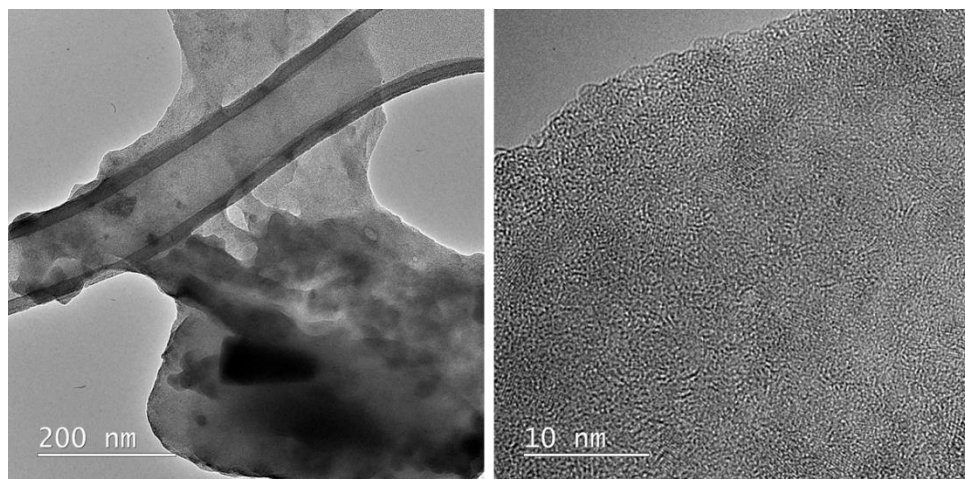
Transfer z użyciem ultradźwięków. W ramach przedstawionej pracy przetestowano trzy proste metody transferu eksfoliowanych mechanicznie płatków dichalkogenków metali przejściowych, z podłoża krzemowego na siatkę TEM, do zastosowania w komercyjnych badaniach tych materiałów. Pierwszy z testowanych protokołów bazuje na wykorzystaniu ultradźwięków [54]. Przedstawiona przez Ma i in. [54] technika opiera się na procesie mechanicznego odrywania folii MoS₂ od podłoża. Zapadanie się mikropęcherzyków generowanych przez ultradźwięki na połączeniu między powleczoną polimerem (PMMA) warstwą MoS₂ a podłożem, powoduje powstanie sił wystarczających do odklejenia materiału. Przy wykorzystaniu ultradźwięków, przenoszono warstwy MoS₂ z różnorodnych podłoży (krzem, mika, tytanian strontu i szafir) na inne podłoża (w tym siatki TEM), przy zachowaniu pierwotnej morfologii i jakości próbki.

Wstępne testy z użyciem metody wykorzystującej ultradźwięki dotyczyły, podobnie jak w przypadku Ma i in. [54] przeniesienia warstwy MoS_2 , syntezowanej techniką CVD z podłoża krzemowego na siatkę TEM. Analiza TEM wykazała obecność na siatce przeniesionej cienkiej warstwy MoS_2 z dodatkowymi kryształami, co odpowiadało obrazowi próbki przed transferem (Ryc. 27). Pomimo dużej ilości zanieczyszczeń pozostałych po transferze, możliwe były obserwacje HRTEM struktury krystalicznej materiału.



Ryc. 27. Obrazy TEM oraz HRTEM warstwy MoS_2 (z syntezy CVD) przeniesionej na siatkę TEM przy użyciu transferu wykorzystującego ultradźwięki. W rogu pierwszego zdjęcia umieszczono obraz SEM próbki przed transferem (pasek skali równy $2 \mu\text{m}$).

Kolejne próby transferu opartego na ultradźwiękach, przeprowadzone dla docelowej grupy dichalkogenuków metali przejściowych, uzyskanych drogą eksfoliacji mechanicznej nie dały jednak zadowalających rezultatów, co zostało pokazane na przykładzie WS_2 (Ryc. 28).

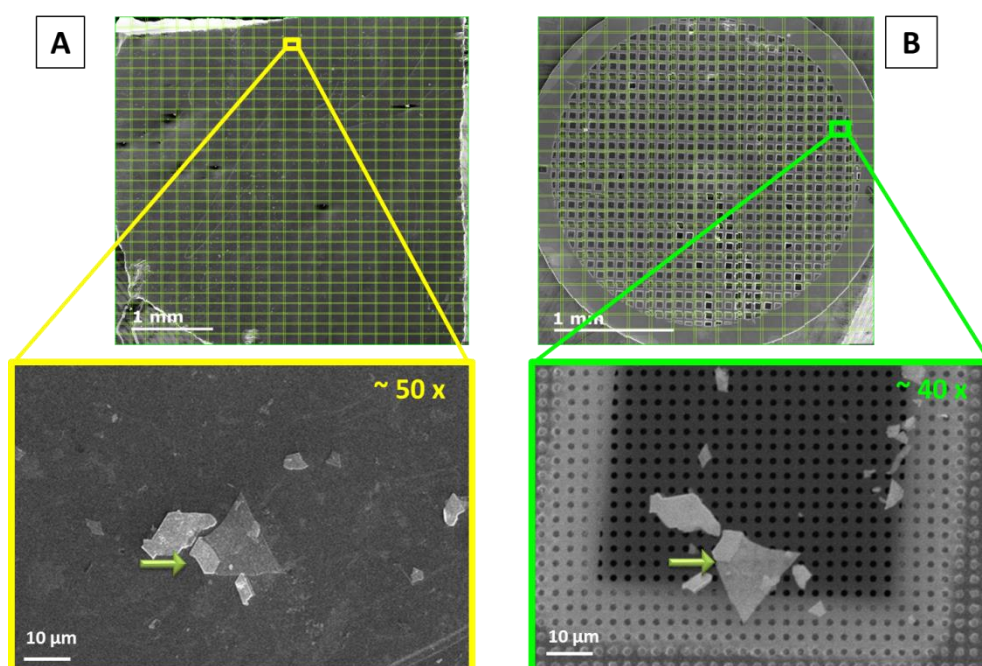


Ryc. 28. Obrazy TEM płatków WS_2 przeniesionych na siatkę TEM przy użyciu transferu wykorzystującego ultradźwięki.

Niewiele płatków z podłoża zostało przeniesionych na siatkę TEM, a te które znalazły się na siatce, były pokryte grubą amorficzną warstwą – przypuszczalnie pozostałościami PMMA, uniemożliwiająca badania HRTEM. Uznane zostało, że technika z wykorzystaniem ultradźwięków, dająca dobre efekty w przypadku warstw CVD, nie jest optymalnym sposobem przenoszenia drobnych i delikatnych płatków z eksfoliacji mechanicznej.

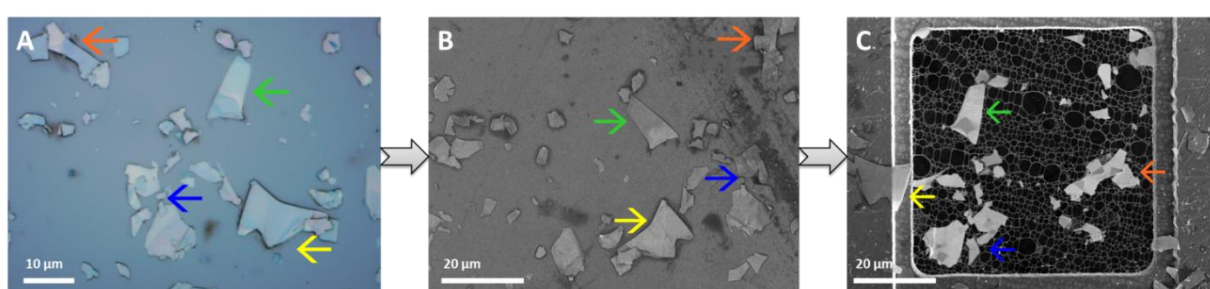
Do dalszych badań postanowiono wykorzystać dwie metody transferu z trawieniem podłoża: transfer bezpośredni na siatkę TEM, czyli zmodyfikowaną procedurę użytą dla grafenu [55] oraz transfer wspomagany PMMA [79]. Obie metody obejmowały etap trawienia podłoża krzemowego kwasem fluorowodorowym – pierwszy wykonano bez warstwy PMMA, a drugi z ochronną warstwą PMMA. Porównany został czas i trudność w przeprowadzeniu obu procesów oraz ilość i jakość przeniesionych płatków.

Mikroskopia SEM – obrazy wysokorozdzielcze. W celu określenia wydajności obu transferów wykorzystano wysokorozdzielcze obrazowanie całych próbek przed transferem oraz całych siatek po transferze, połączone z lokalizacją i identyfikacją płatków na obu obrazach (Ryc. 29).



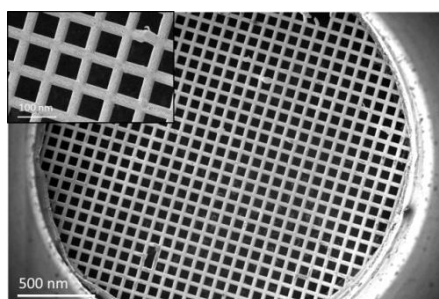
Ryc. 29. Wysokorozdzielcze obrazy SEM całego podłoża krzemowego z płatkami WS₂ przed transferem (panel A) oraz siatki TEM z płatkami WS₂ po transferze (panel B), składające się z setek zdjęć (zebranych oprogramowaniem Maps), z poszczególnymi obrazami wybranych płatków przedstawionymi poniżej.

Dostępne w mikroskopie Helios NanoLab 450 HP oprogramowanie Maps (FEI Maps 2.0) okazało się być cennym narzędziem, nie tylko do szacowania wydajności transferu, ale także do śledzenia lokalizacji płatków. Znajomość położenia poszczególnych, nawet bardzo małych płatków na podłożu i na siatce TEM, otwiera ogromne możliwości korelacyjnej mikroskopii (Ryc. 30). Umożliwia zbadanie właściwości wybranych płatków na podłożu stałym przed transferem oraz na siatce TEM po transferze. Co również ważne, cały proces jest w pełni zautomatyzowany, więc mimo, że jest czasochłonny (2 – 5 godzin na próbkę o wymiarach 3x3 mm, w zależności od rozdzielczości obrazu), nie wymaga dużego zaangażowania operatora.



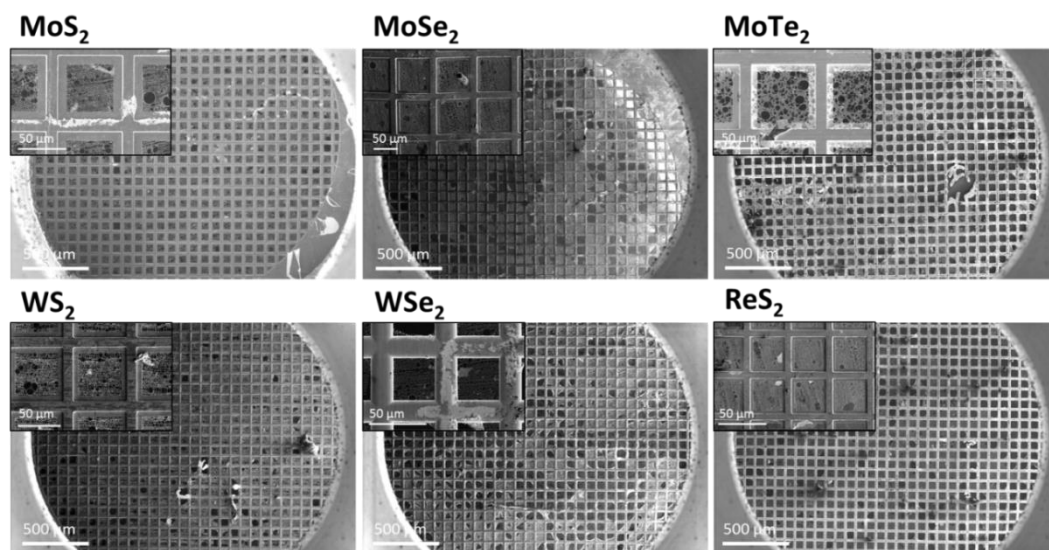
Ryc. 30. Przykład szukania i identyfikacji poszczególnych płatków MoTe₂ przed (obraz z mikroskopu świetlnego – A oraz obraz SEM – B) i po transferze na siatkę TEM (obraz SEM – C).

Dobór siatek TEM. Aby transfer materiału na siatki TEM był jak najbardziej efektywny, konieczne jest dobranie właściwego typu siatki. Materiały eksploatacyjne TEM, to między innymi ogromny wybór różnego rodzaju siatek. W przypadku bezpośredniego typu transferu użyto siatki złotej z filmem węglowym typu lacey, gdyż najczęściej wykorzystywane siatki miedziane po kontakcie z kwasem fluorowodorowym ulegały nadtrawieniu, co niszczyło zupełnie węglowy film nośny (Ryc. 31).

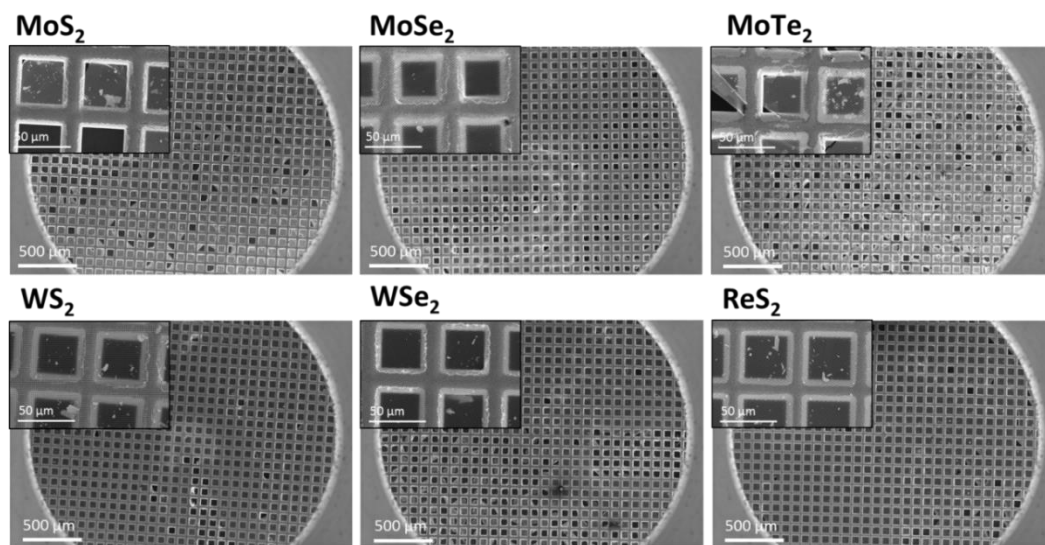


Ryc. 31. Zdjęcie siatki miedzianej z filmem węglowym typu lacey do zastosowania w transferze bezpośrednim. Siatka po kontakcie z HF traci zupełnie film węglowy.

W przypadku transferu z warstwą ochronną PMMA nie było konieczne zastosowanie złotych siatek, jednak w celu poprawienia adhezji płatków do siatki TEM, użyto siatek miedzianych z perforowanym węglowym filmem z dokładnie określonym umiejscowieniem otworów – siatki Quantifoil®. Jakość siatek po transferze bezpośrednim i transferze z filmem ochronnym PMMA przedstawiono na Ryc. 32-33. W przypadku wszystkich testowanych materiałów jakość filmu węglowego oraz samych siatek była zdecydowanie lepsza po transferze z PMMA.

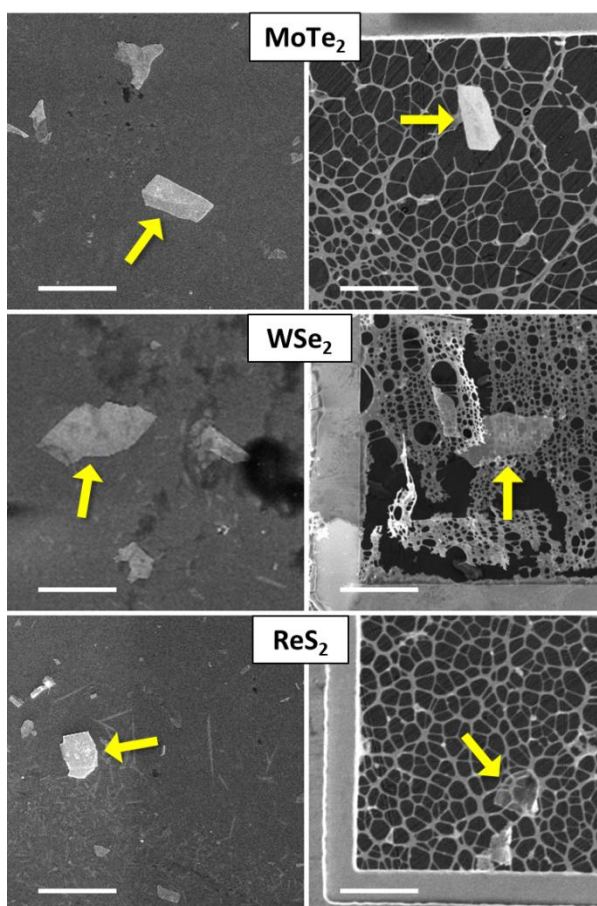


Ryc. 32. Jakość złotych siatek TEM z filmem węglowym typu lacey, po transferze bezpośrednim – zdjęcia SEM całych siatek oraz filmu węglowego.



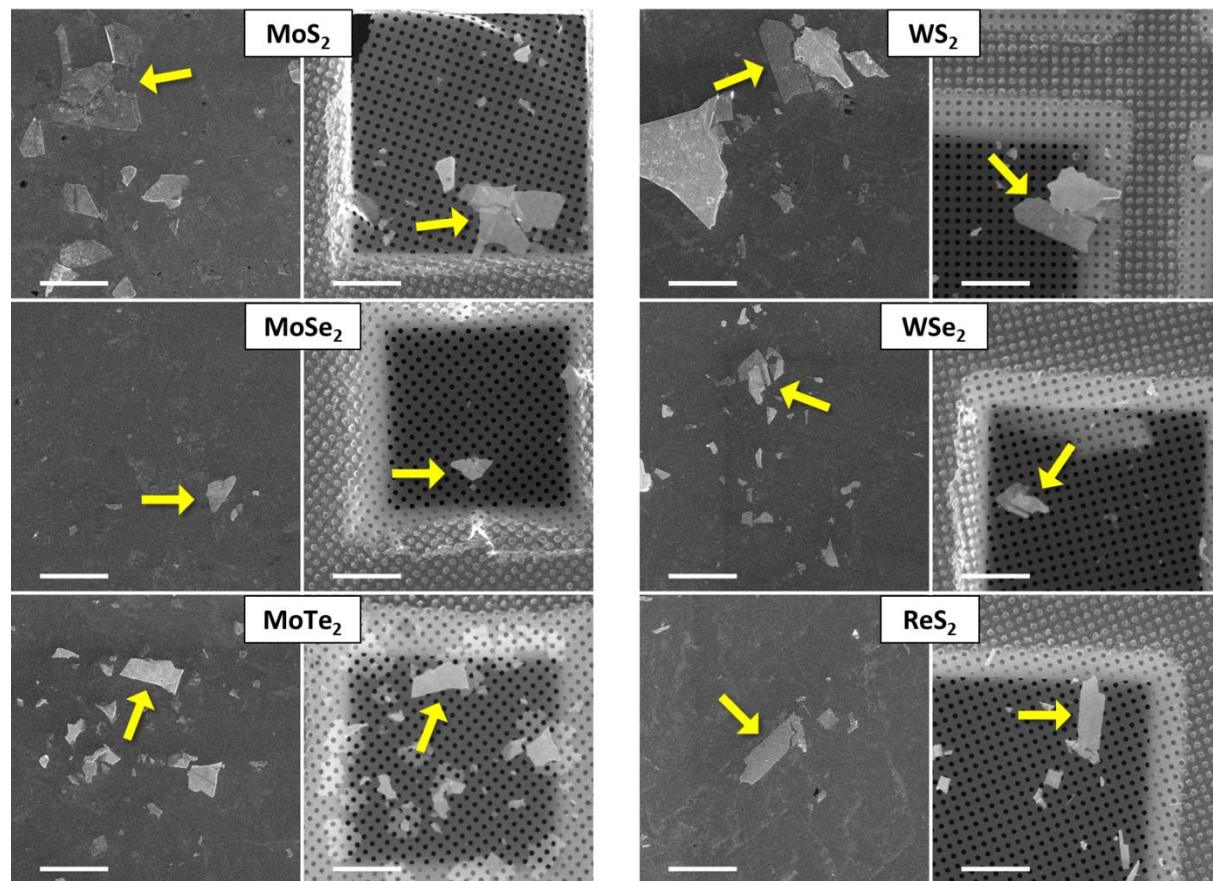
Ryc. 33. Jakość miedzianych siatek TEM Quantifoil®, po transferze z warstwą ochronną PMMA – zdjęcia SEM całych siatek oraz filmu węglowego.

Porównanie transferów z trawieniem podłoża. Porównując obie metody transferu z trawieniem podłoża, stwierdzono, że jeśli chodzi o sam proces, transfer bezpośredni jest znacznie prostszy do wykonania i zajmuje mniej czasu – około 1,5 godziny, w porównaniu do 3-godzinnego transferu z wykorzystaniem PMMA. Ponadto, po transferze bezpośrednim nie jest wymagane dodatkowe czyszczenie siatki z pozostałości warstwy nośnej PMMA. Jednakże wstępna analiza SEM wykazała, że transfer bezpośredni nie daje oczekiwanych rezultatów i metoda może nie mieć zastosowania w przypadku drobnych płatków, pochodzących z eksfoliacji mechanicznej. Tylko niewielka ilość płatków została przeniesiona z podłoża. Szczegółowa analiza obrazów SEM podłoża przed transferem i siatki po transferze pozwoliła na identyfikację pojedynczych płatków o nienaruszonej strukturze tylko w przypadku trzech próbek – MoTe₂, WSe₂ i ReS₂. W przypadku pozostałych materiałów płatki na siatkach uległy uszkodzeniu i niemożliwe było ich porównanie ze zdjęciami przed transferem (Ryc. 34).



Ryc. 34. Obrazy SEM zidentyfikowanych płatków przed transferem bezpośrednim (lewa kolumna) i po transferze na siatkę (prawa kolumna), dla wybranych dichalkogenków metali przejściowych. Pasek skali jest równy 10 μm .

Porównanie obrazów SEM przed i po transferze dla próbek przeniesionych metodą z warstwą ochronną PMMA, pozwoliło na łatwą identyfikację poszczególnych płatków po ich wielkości i kształcie, dla każdego badanego materiału (Rys. 35).

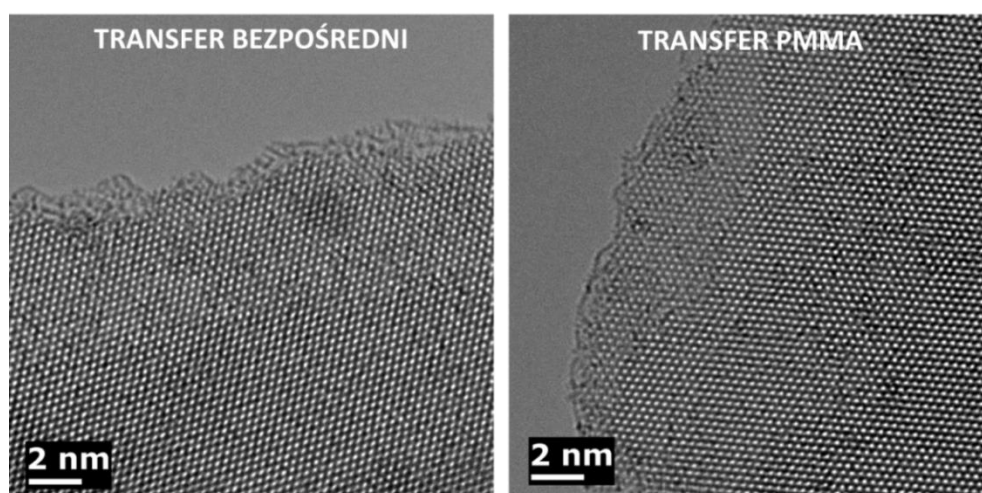


Ryc. 35. Obrazy SEM zidentyfikowanych płatków przed transferem wspomaganym PMMA (po lewej) i po transferze (po prawej), dla badanych dichalkogenków metali przejściowych. Pasek skali jest równy 10 μm .

Wstępne obrazowanie TEM. Wstępne obrazowanie TEM próbek po transferach ujawniło, że płatki przenoszone metodą transferu bezpośredniego były dość grube i nie posiadały cienkich krawędzi. Z drugiej strony, na siatkach otrzymanych metodą wspomaganą PMMA było mnóstwo płatków o różnej grubości, w tym również atomowo cienkich, odpowiednich dla analiz HRTEM. Kształty i krawędzie płatków były bardzo dobrze zachowane (Ryc. 36).

Na podstawie pomiarów SEM i wstępnych badań TEM wydawało się oczywiste, że lepsze wyniki uzyskano stosując transfer wspomagany PMMA, dlatego też ten rodzaj transferu został wykorzystany w dalszych badaniach optymalizacji pomiarów HRTEM. Ochronna warstwa polimerowa okazała się niezbędna podczas przenoszenia eksfoliowanych

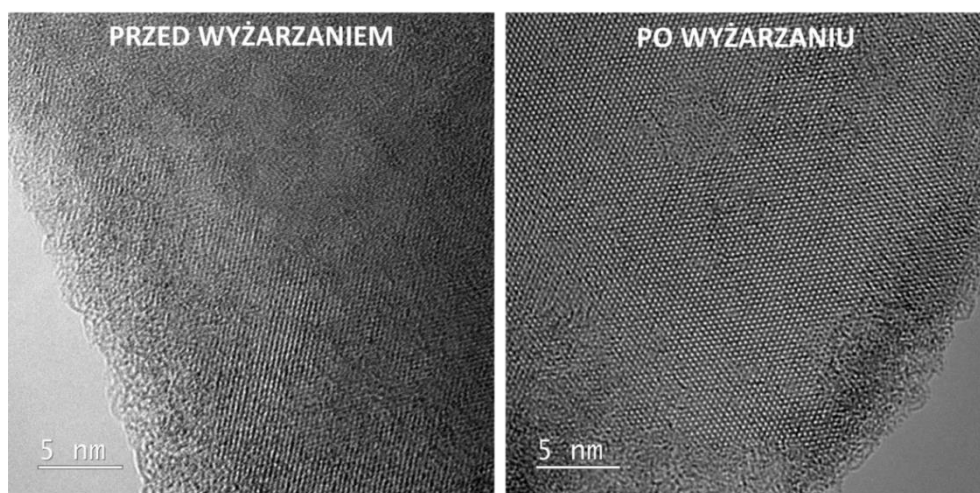
płatków, ze stałych podłoży na siatki TEM, przy użyciu metod opartych na trawieniu chemicznym. Okazało się jednak, że nie ma potrzeby całkowitego wytrawiania podłoża podczas procesu transferu, jak robi się to w przypadku tradycyjnych procedur [79]. Zdrapanie warstwy polimeru na krawędziach podłoża umożliwia penetrację środka trawiącego pomiędzy hydrofilowe podłoże SiO₂/Si, a hydrofobową warstwę PMMA, a następnie delaminację warstwy nośnej PMMA z płatkami dichalkogenków z podłoża krzemowego. Zaproponowana metoda transferu wspomaganego PMMA dowiodła, że niewielkie wytrawienie górnej warstwy podłoża wystarczy, aby odkleić warstwę PMMA z płatkami TMDC.



Ryc. 36. Obrazy HRTEM płatków WSe₂ przeniesionych metodą bezpośrednią (po lewej) oraz metodą wspomaganą PMMA (po prawej).

d. WYŻARZANIE W WARUNKACH OBNIŻONEGO CIŚNIENIA

Jednym z niedocenianych, a jednocześnie niezwykle ważnych elementów procedury przygotowania dobrej jakości próbek TEM jest czyszczenie próbki. Wyżarzanie w warunkach obniżonego ciśnienia jest znane jako skuteczny i prosty sposób na pozbycie się zanieczyszczeń polimerowych pozostałych po transferze grafenu, bez uszkodzenia jego struktury [85]. Wyżarzanie w podwyższonych temperaturach (120 °C) w warunkach obniżonego ciśnienia (10⁻⁵ mbar) okazało się bardzo skuteczne również w usuwaniu zanieczyszczeń powierzchniowych z próbek dichalkogenków metali przejściowych podczas obecnych badań. Po czyszczeniu próbki bez problemu można było zobrazować strukturę krystaliczną próbki (Ryc. 37). Usuwanie zanieczyszczeń z próbki jest szczególnie istotne w badaniach HRTEM, gdzie nawet niewielka ilość pozostałości PMMA lub pozostałości rozpuszczalników może powodować osadzanie się amorficznego węgla na próbce, pod wpływem wiązki elektronów.



Ryc. 37. Obrazy HRTEM próbki MoTe₂ przed czyszczeniem siatki w wysokiej temperaturze i warunkach obniżonego ciśnienia (po lewej) i po czyszczeniu (po prawej).

e. OPTIMALIZACJA PARAMETRÓW WIĄZKI ELEKTRONOWEJ

Ostatnim, ale niezwykle ważnym krokiem w procesie uzyskania dobrych wyników pomiarów HRTEM, było odpowiednie ustawienie parametrów mikroskopu, w odniesieniu do badanego materiału. Badania strukturalne z wykorzystaniem technik mikroskopii elektronowej o wysokiej rozdzielczości są jak dotąd jedną z najlepszych, bezpośrednich metod określania mikrostruktury materiałów 2D. Należy jednak uważać, aby nie wprowadzać dodatkowych defektów do obrazowanej próbki, spowodowanych działaniem wiązki elektronowej.

Podejrzewa się, że w przypadku dichalkogenków metali przejściowych, które są w większej ilości półprzewodnikami, zarówno uszkodzenia typu knock-on damage (efekt oddziaływań elastycznych), jak i radioliza (skutek oddziaływań nieelastycznych) mogą odgrywać istotną rolę w powstawaniu defektów wywołanych wiązką elektronową. Zostało to pośrednio potwierdzone w eksperymentach przeprowadzonych dla MoS₂ i MoSe₂ [11], [12], ale nie można było jednoznacznie stwierdzić, który proces jest dominujący. Do celów obecnych badań wykorzystane zostało napięcie przyspieszające 60 kV, dodatkowo z zastosowaniem monochromatycznego trybu wiązki elektronowej, w celu zmniejszenia udziału uszkodzeń typu knock-on damage. Pozostałe parametry wiązki elektronowej zostały dobrane w następujący sposób: dawka elektronów w zakresie od 1500 do 1800 e/Å²s, czas akwizycji 2 – 3 s oraz odpowiednie ustawienia korektora obrazu (szczegółowe dane zebrano w Tab. 1).

Tab. 1. Podsumowanie optymalizacji parametrów pomiarów HRTEM dla dichalkogenków metali przejściowych – zalecane ustawienia.

MATERIAŁY	Preparatyka	Wysokie napięcie	Wzbudzenie monochromatora/ rozdzielczość energetyczna	Dawka elektronów	Czas akwizycji	Ustawienia korektora obrazu
MoSe ₂ , MoS ₂ , MoTe ₂ , WSe ₂ , WS ₂ , ReS ₂	Eksfoliacja mechaniczna „Scotch tape” Transfer wspomagany PMMA Wyżarzanie pod próżnią	60 kV	0,3 – 0,35 (odczyt z monochromatora) 0,25 – 0,3 eV (odczyt z EELS)	1500 – 1800 e/Å ² s	2 – 3 s	Aberracje wyższego rzędu < 1 μm Aberracje niższego rzędu < 50 nm

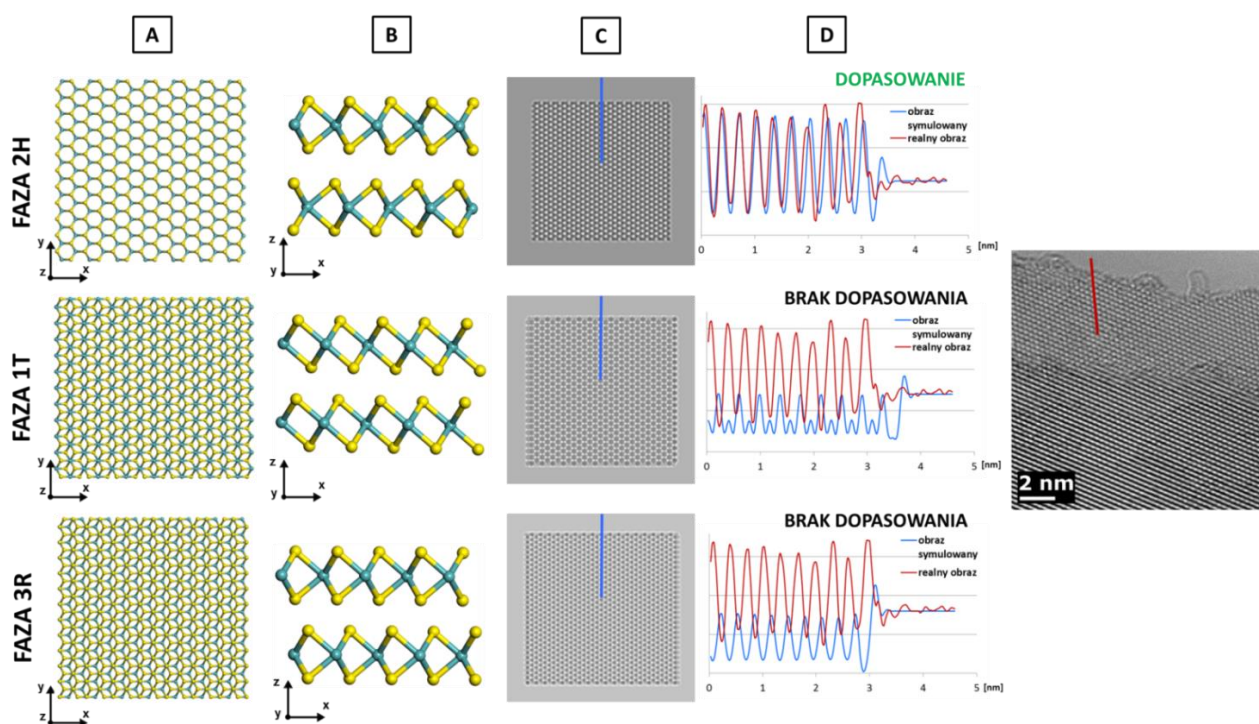
Warto wspomnieć o udziale monochromatora wiązki w poprawie jakości obrazu. Wraz ze spadkiem napięcia przyspieszającego wiązki elektronicznej wzrasta rozmycie energetyczne działa elektronicznego, co powoduje wzrost aberracji chromatycznej soczewki obiektywowej mikroskopu. Prowadzi to do drastycznego spadku jakości obrazów HRTEM. Odpowiednie ustawienie monochromatora wiązki, filtrującego elektrony o pożądanej energii, przywraca dobrą rozdzielczość mikroskopu (Ryc. 15, w części teoretycznej). W przedstawionych badaniach przetestowano różne wartości wzbudzenia monochromatora, stwierdzając, że do obrazowania HRTEM zalecana wartość wzbudzenia wynosi 0,3 – 0,35 (wartości umowne, odczytywane z monochromatora), co przekłada się na rozdzielczość energetyczną wiązki (odczytywaną ze spektrometru EELS) ok. 0,25 eV. Dalsze wzbudzenie monochromatora do wartości 1 – 1,5 (przekładające się na rozdzielczość energetyczną 0,1 – 0,09 eV) jest zalecane do badań spektroskopii EELS, nie jest jednak zalecane do obrazowania wysokorozdzielczego.

f. SYMULACJE OBRAZÓW HRTEM Z ANALIZĄ ILOŚCI WARSTW MATERIAŁU I ICH WZAJEMNEGO UŁOŻENIA.

Po uzyskaniu próbek TEM w zoptymalizowany sposób, przeprowadzono szczegółową analizę HRTEM dla badanych dichalkogenków metali przejściowych. Ocena jakości materiałów 2D nie może jednak opierać się tylko na obrazowaniu HRTEM, powinna również obejmować ocenę ich grubości, stopnia zdefektowania struktury krystalicznej oraz rodzaju wzajemnego ułożenia warstw, gdyż cechy te silnie wpływają na strukturę i właściwości fizykochemiczne materiałów. Zadanie to jest jednak trudne do wykonania poprzez samą wizualną ocenę obrazów HRTEM. Techniki symulacji obrazu dostarczają cennych informacji

o parametrach kryształów i powinny być stosowane, aby pomóc w pełni zrozumieć strukturę obrazowanych materiałów.

Rodzaj wzajemnego ułożenia warstw TMDC. Istnieje szczególnie interesująca zależność między właściwościami materiału, a wzajemnym ułożeniem warstw dichalkogenków metali przejściowych dla płatków kilkuwarstwowych. W przypadku disiarczku molibdenu faza 2H-MoS₂ ma charakter półprzewodnikowy, natomiast faza 1T-MoS₂ nadaje charakter metaliczny. Faza 3R różnych dichalkogenków przyciągnęła ostatnio szczególną uwagę, wykazując niezwykle zachowanie – kryształ objętościowy 3R-MoS₂ wykazuje doskonałą wydajność nieliniowego generowania drugiej harmonicznej w porównaniu z fazą 2H [86]. Dodatkowo fazy 3R MoS₂ i WS₂ wykazują lepszą wydajność w reakcji wydzielania wodoru, w porównaniu z fazą 2H [34].

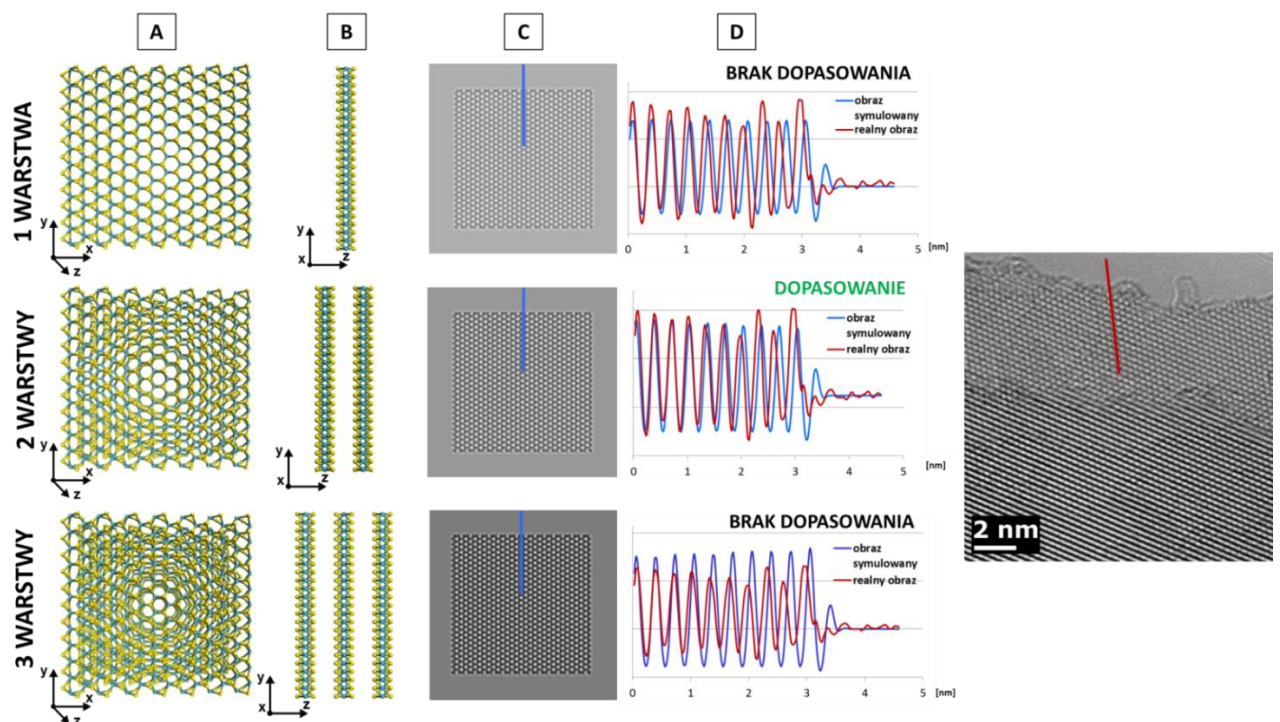


Ryc. 38. Ustalenie rodzaju wzajemnego ułożenia warstw w eksfoliowanym płatku MoS₂. Modele struktury krystalicznej faz 2H, 1T i 3R (kolumny A i B); symulowane obrazy HRTEM (kolumna C); porównanie profili intensywności symulowanych obrazów z profilem intensywności rzeczywistego obrazu HRTEM (kolumna D).

W oparciu o modele struktury krystalicznej faz 2H, 1T i 3R badanych dichalkogenków metali przejściowych, przeprowadzono symulację obrazów HRTEM, z uwzględnieniem aberracji soczewek mikroskopu oraz bieżących ustawień korektora wiązki. Następnie

porównane zostały profile intensywności symulowanych obrazów z profilem intensywności rzeczywistego obrazu HRTEM, jak pokazano to na przykładzie MoS₂ (Ryc. 38). Zgodnie z oczekiwaniami, zobrazowany płatek wykazał najkorzystniejszą i najbardziej stabilną fazę 2H.

Liczba warstw dichalkogenków metali przejściowych. Właściwości dichalkogenów metali z grupy VI zależne są od ilości warstw. Pocienianie kryształu do pojedynczej warstwy, powoduje przejście od skośnej do prostej przerwy wzbronionej. Jak zostało udowodnione, monowarstwa MoS₂ wykazuje ogromny wzrost wydajności kwantowej luminescencji w porównaniu z kryształem objętościowym [31]. Po określeniu rodzaju wzajemnego ułożenia warstw badanych dichalkogenków metali przejściowych, w podobny sposób wyznaczono liczbę warstw dla badanych materiałów, wykorzystując techniki symulacyjne, co zostało przedstawione na przykładzie MoS₂ (Ryc. 39). Symulacje wykonano dla struktur 1-, 2- i 3-warstwowych. Porównanie intensywności profili symulowanych obrazów i rzeczywistego obrazu HRTEM wykazało, że krawędź obserwowanego płata MoS₂ składała się z dwóch warstw.

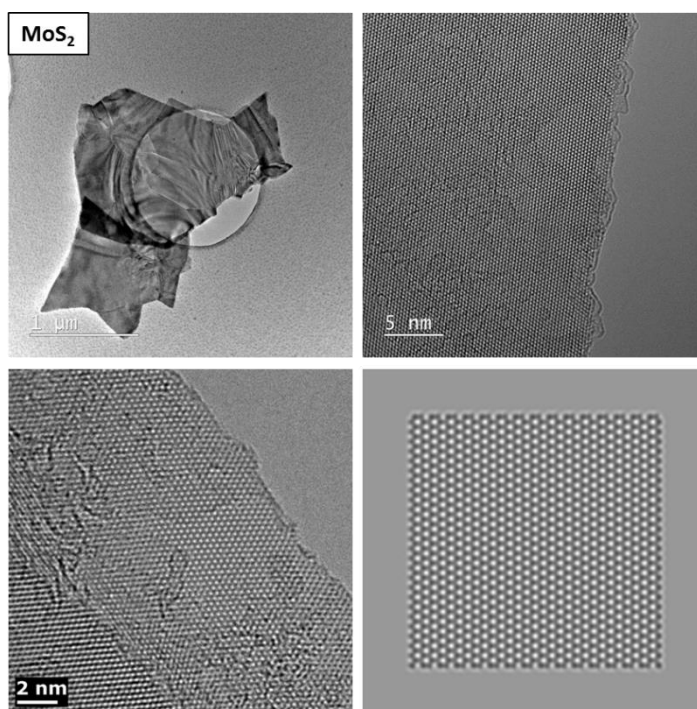


Ryc. 39. Wyznaczanie ilości warstw w eksfoliowanym płatku 2H-MoS₂. Modele struktury krystalicznej materiału 1-, 2- i 3-warstwowego (kolumna A i B); symulowane obrazy HRTEM (kolumna C); porównanie profili intensywności symulowanych obrazów z profilem intensywności rzeczywistego obrazu HRTEM (kolumna D).

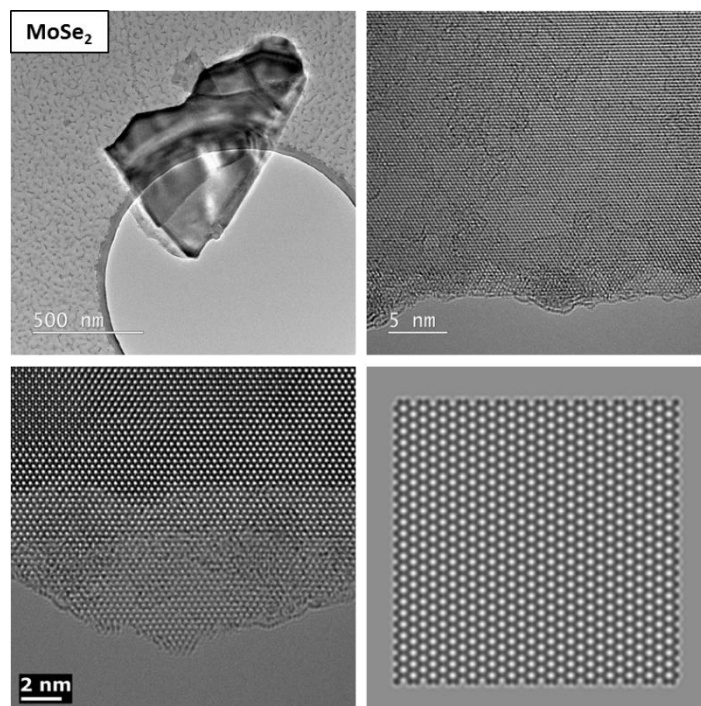
Biorąc pod uwagę powyższe wyniki, staje się oczywiste, że badania strukturalne dichalkogenków metali przejściowych przy użyciu mikroskopii HRTEM powinny obejmować określenie liczby warstw i rodzaju ułożenia, aby w pełni zrozumieć naturę materiału.

g. ANALIZA HRTEM W ZOPTYMALIZOWANYCH WARUNKACH

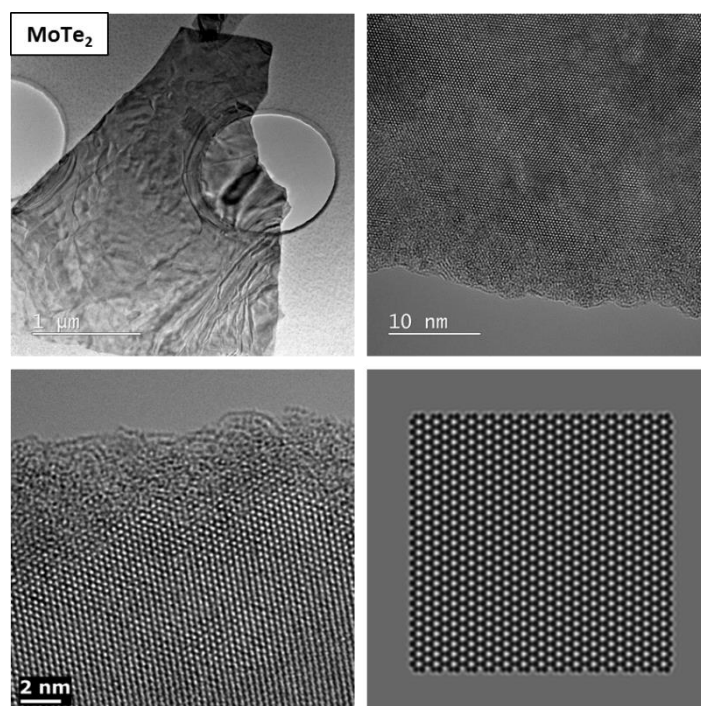
Obrazowanie HRTEM. Jako podsumowanie optymalizacji badań mikroskopowych TMDC, zebrano dobrej jakości obrazy HRTEM wszystkich badanych materiałów, wraz z symulowanymi obrazami HRTEM dla odpowiedniej fazy i ilości warstw (Ryc. 40 – 45).



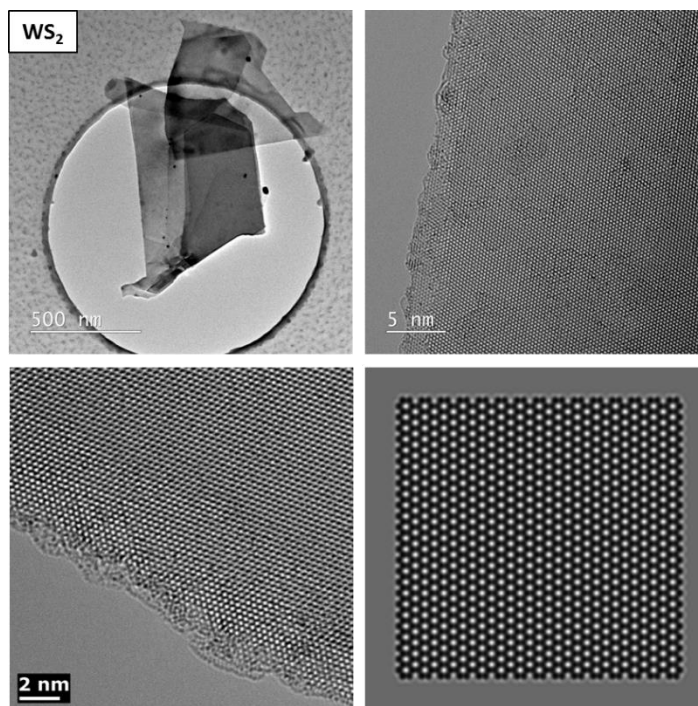
Ryc. 40. Obrazy TEM oraz HRTEM płátka MoS₂ po transferze metodą wspomaganą PMMA, wraz z symulowanym obrazem HRTEM danego materiału (prawy dolny róg).



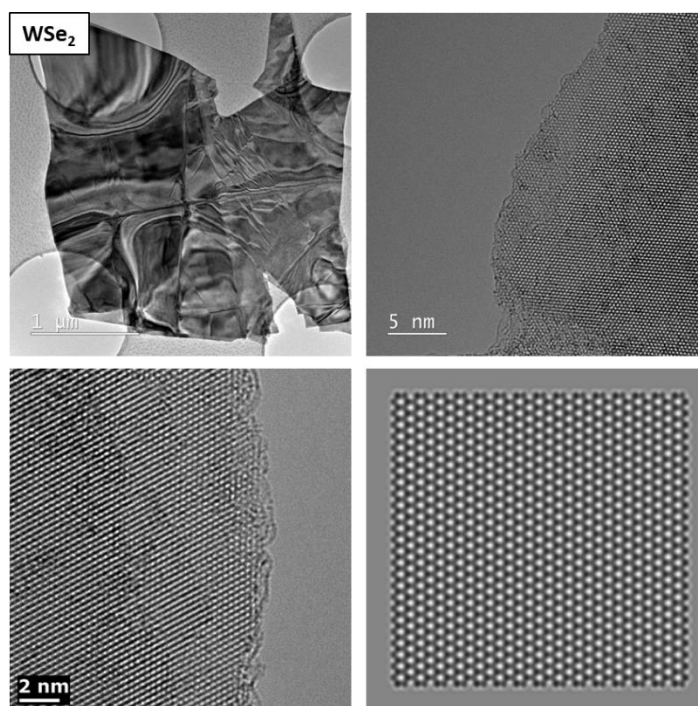
Ryc. 41. Obrazy TEM oraz HRTEM płatką MoSe₂ po transferze metodą wspomaganą PMMA, wraz z symulowanym obrazem HRTEM danego materiału (prawy dolny róg).



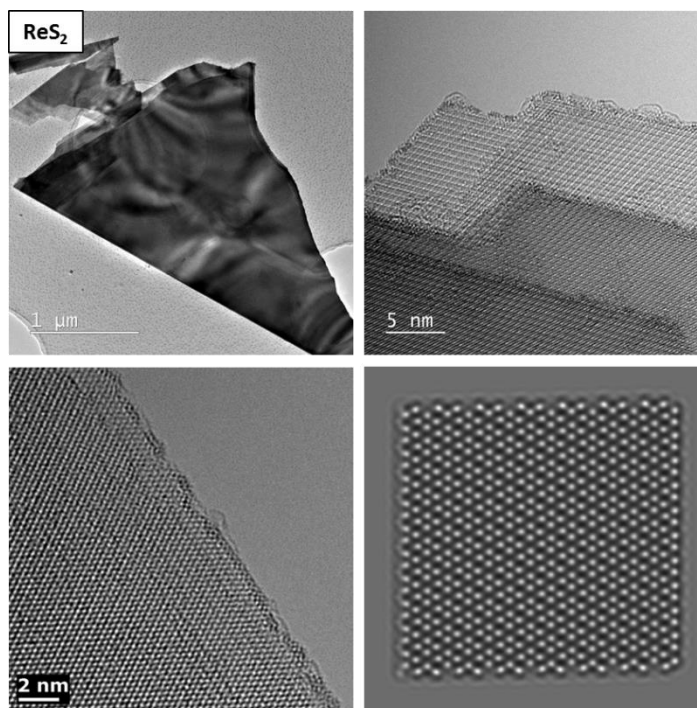
Ryc. 42. Obrazy TEM oraz HRTEM płatką MoTe₂ po transferze metodą wspomaganą PMMA, wraz z symulowanym obrazem HRTEM danego materiału (prawy dolny róg).



Ryc. 43. Obrazy TEM oraz HRTEM płatka WS_2 po transferze metodą wspomaganą PMMA, wraz z symulowanym obrazem HRTEM danego materiału (prawy dolny róg).



Ryc. 44. Obrazy TEM oraz HRTEM płatka WSe_2 po transferze metodą wspomaganą PMMA, wraz z symulowanym obrazem HRTEM danego materiału (prawy dolny róg).

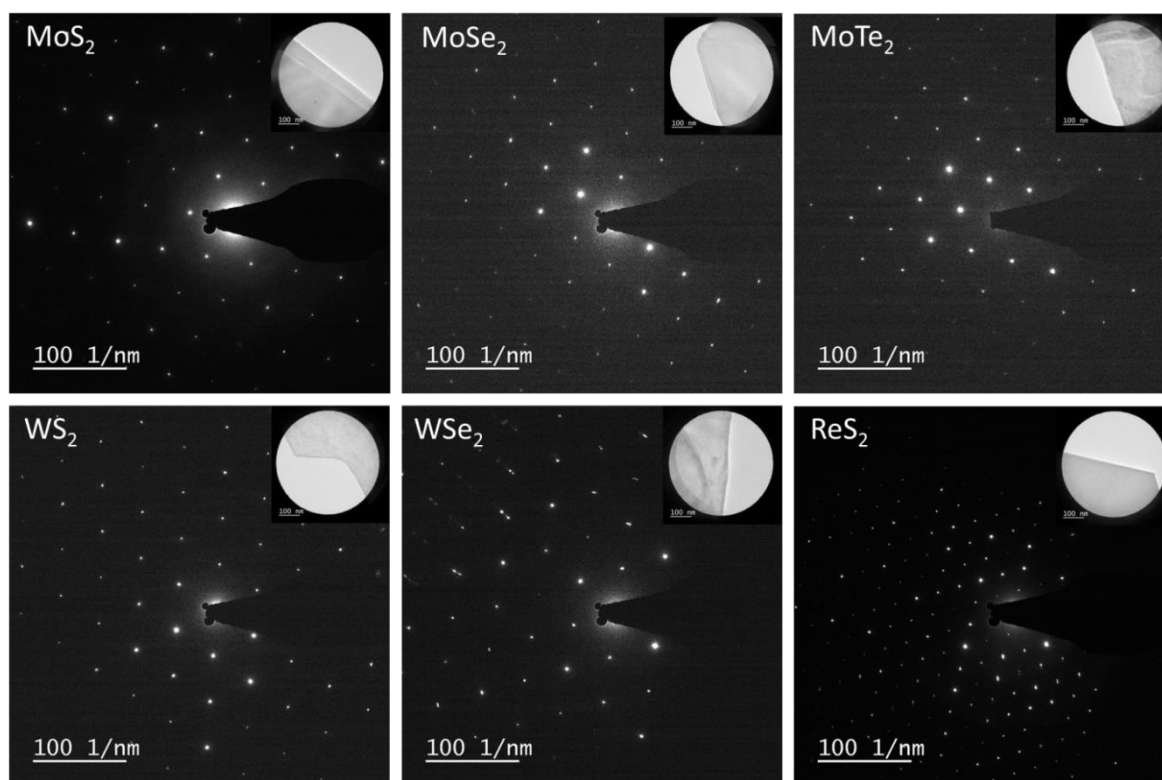


Ryc. 45. Obrazy TEM oraz HRTEM płátka ReS_2 po transferze metodą wspomaganą PMMA, wraz z symulowanym obrazem HRTEM danego materiału (prawy dolny róg).

Wykorzystując techniki symulacyjne określona została liczba warstw i rodzaj ich wzajemnego ułożenia, dla danych płatek wszystkich badanych materiałów. Badając cienkie krawędzie płatek z Ryc. 40 – 45, otrzymano następujące wyniki:

- MoS_2 – 2 warstwy; faza 2H
- MoSe_2 – 2 warstwy; faza 2H
- MoTe_2 – 3 warstwy; faza 2H
- WS_2 – 2 warstwy; faza 2H
- WSe_2 – 1 warstwa; dla grubszych obszarów faza 2H
- ReS_2 – 3 warstwy; faza 1T

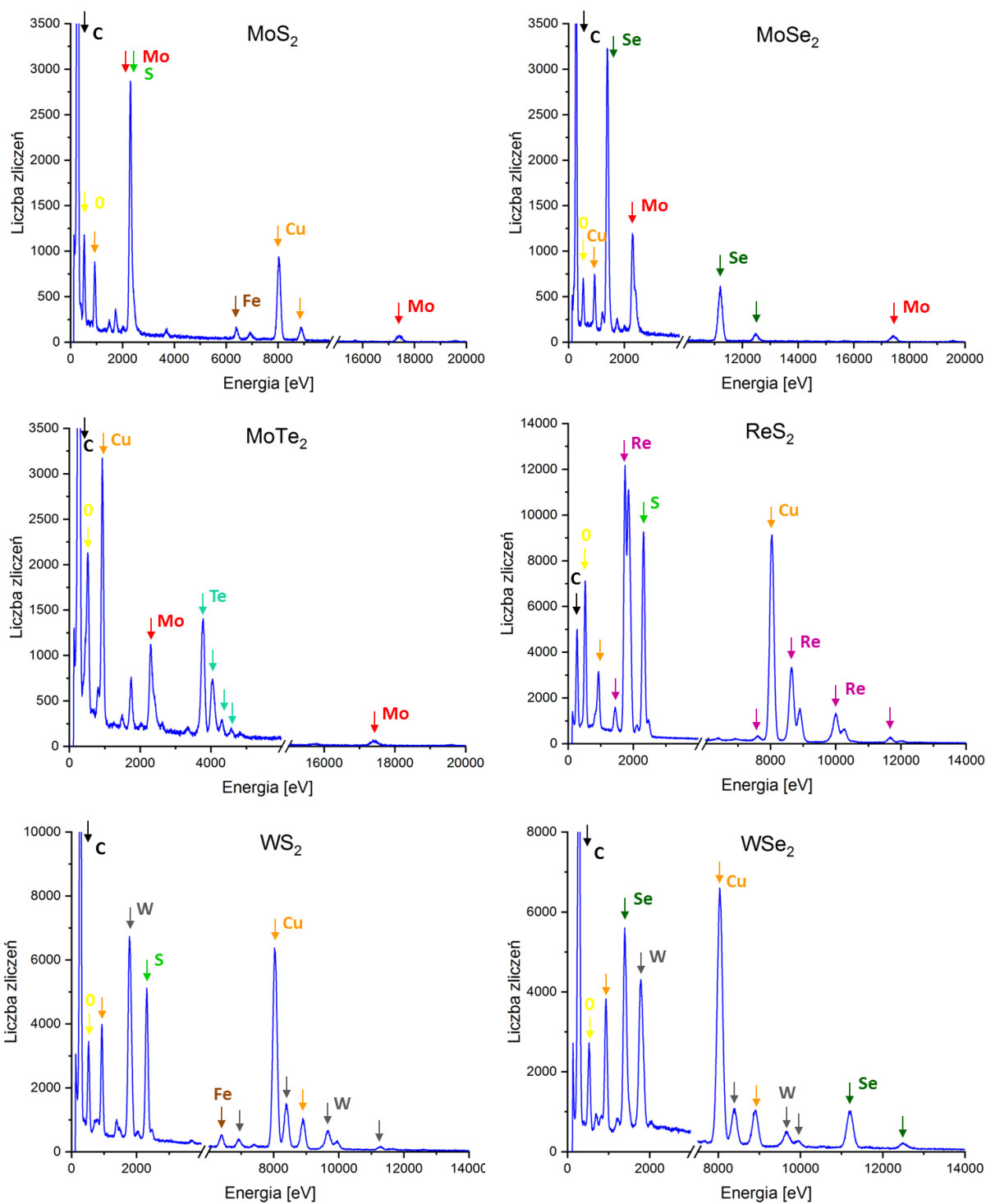
Metody spektroskopowe i dyfrakcyjne. Dla wszystkich badanych materiałów zebrane zostały obrazy dyfrakcji elektronowej SAED (Ryc. 46), potwierdzające fazę badanych dichalkogenków metali przejściowych.



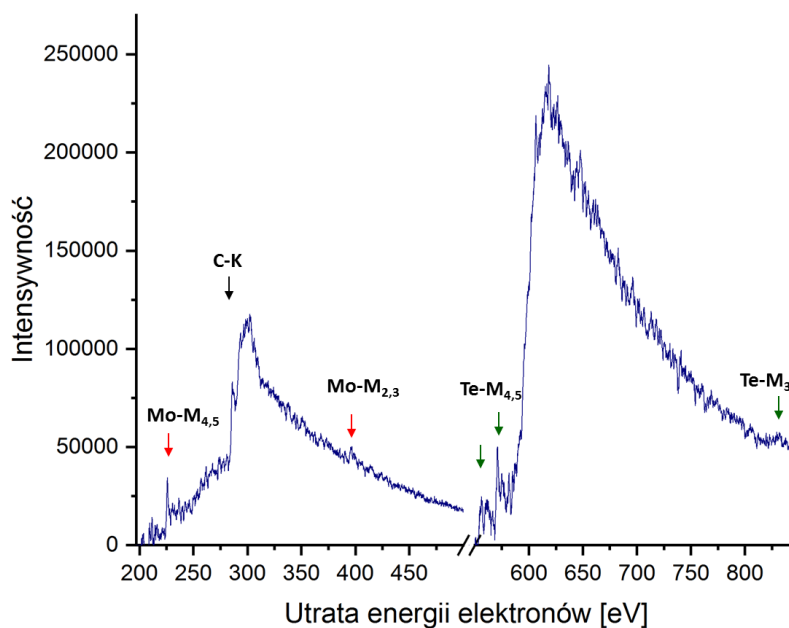
Ryc. 46. Obrazy dyfrakcji elektronowej SAED dichalkogenków metali przejściowych.

Dodatkowo potwierdzono skład chemiczny próbek, przy wykorzystaniu spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego – EDS (Ryc. 47) – analizy jakościowej. Widma EDS przedstawiają zależność liczby zliczeń w funkcji energii promieniowania, dzięki czemu możliwa jest identyfikacja pierwiastków budujących badany materiał. Na widmach EDS badanych dichalkogenków, oprócz pików właściwych pierwiastkom próbki, widnieją piki pochodzące z sygnału z siatki TEM (Cu) bądź z holdera TEM (Fe).

Spektroskopia strat energii elektronów (EELS), mimo, że umożliwia badania z lepszą rozdzielczością przestrzenną, lepszym stosunkiem sygnału do szumu oraz lepszą rozdzielczością energetyczną [87], jest techniką dającą dobre rezultaty dla pierwiastków o niższej liczbie atomowej. W przypadku badanych dichalkogenków metali przejściowych bez problemu uzyskano widma dla Te oraz Mo (Ryc. 48). W przypadku pozostałych chalcogenów (S, Se) oraz metali o wyższej liczbie atomowej (W, Re), posiadających krawędzie absorpcji powyżej 1000 eV, niekorzystny stosunek sygnału do szumu nie pozwalał na zabranie wiarygodnego widma. Biorąc pod uwagę powyższe obserwacje, do potwierdzania składu chemicznego próbki w mikroskopie TEM, w przypadku dichalkogenków metali przejściowych, zalecaną techniką powinna być spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego.



Ryc. 47. Widma EDS dichalkogenków metali przejściowych.



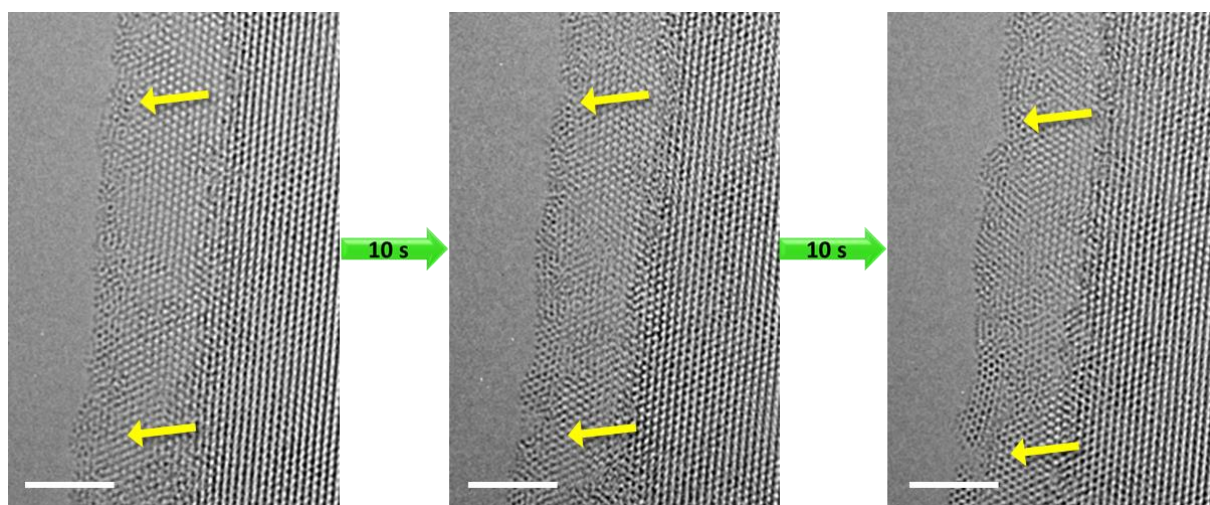
Ryc. 48. Przykładowe widmo EELS dichalkogenków metali przejściowych – MoTe₂.

h. *IN SITU* MECHANIZMY ZNISZCZEŃ MATERIAŁU POD WPLYWEM WIĄZKI ELEKTRONOWEJ

Wiązka elektronowa w mikroskopie TEM może powodować wprowadzanie dodatkowych, niechcianych defektów w badanym materiale. Dzięki znajomości charakteru interakcji wiązki elektronowej z badaną próbką można precyzyjnie dobrać warunki pomiarów, tak aby uniknąć niszczenia materiału. Jako wynik optymalizacji pomiarów dichalkogenków metali przejściowych, dla każdego z badanych materiałów zebrano serię zdjęć HRTEM przy optymalnych warunkach obrazowania. Zdjęcia te, zebrane w filmy, znajdują się w Załączniku 2 do niniejszej pracy. Stabilność materiałów przy obniżonym napięciu przyspieszającym (60 kV) i nieobniżanej dawce elektronów (1500 – 1800 e/Å²s) wskazuje, że dla dichalkogenków metali przejściowych dominującym procesem uszkodzeń wiązką elektronową jest knock-on damage.

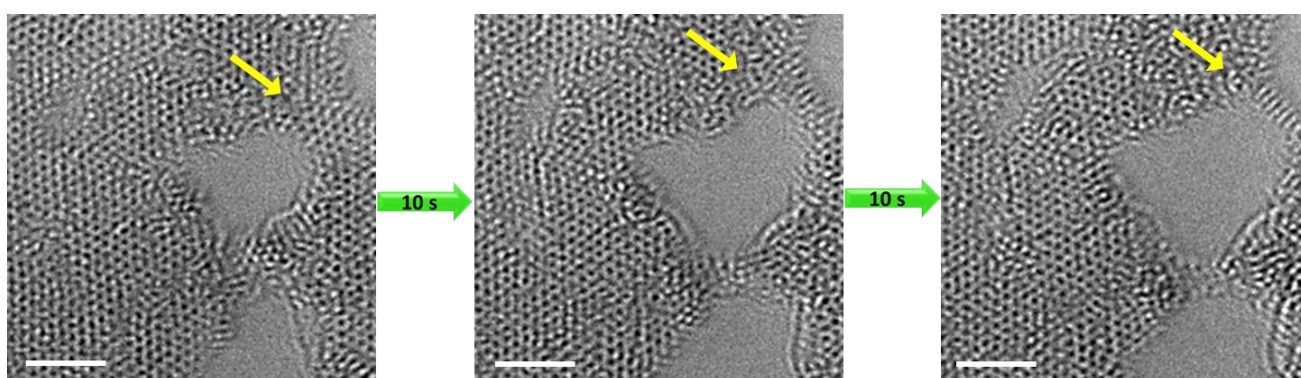
Dla dichalkogenków metali przejściowych niszczący wpływ wiązki elektronowej na materiał próbki, można zaobserwować zwiększając napięcie przyspieszające już do 80 kV. Wybijanie atomów z sieci krystalicznej (knock-on damage), będące efektem rozpraszania elastycznego łączy się ze zjawiskami pochodzącymi z nieelastycznego rozpraszania, w efekcie czego możemy obserwować między innymi wybijanie atomów na brzegach materiału, jak i zmiany w strukturze krystalicznej materiału (Ryc. 49). Analiza wybijania atomów w próbce MoS₂ na drodze knock-on damage ujawniła preferencyjne wybijanie

atomów siarki i agregację atomów metalu na brzegach defektu [12]. Przymuszczalnie takie właśnie preferencyjne wybijanie atomów S na brzegu materiału jest przedstawione na Ryc. 49 (cała seria zdjęć poklatkowych dostępna jest w formie filmu w Załączniku 2).



Ryc. 49. Obserwacje niszczenia próbki MoS₂ pod wpływem działania wiązki elektronowej. Pasek skali wynosi 5 nm.

Dłuższe napromieniowanie wiązką elektronową w przypadku dichalkogenków metali przejściowych prowadzi do akumulowania się defektów punktowych, co skutkuje tworzeniem się dziur w jednolitej warstwie, dalsze zaś poszerzanie istniejących dziur skutkuje wytwarzaniem nanowstążek łączących sąsiadujące obszary materiału (Ryc. 50).



Ryc. 50. Niszczenie próbki MoS₂ pod wpływem działania wiązki elektronowej – powstawanie nanowstążek. Pasek skali wynosi 2 nm.

To ciekawe zjawisko tworzenia nanowstążek pod wpływem wiązki elektronowej zostało udokumentowane i opisane przez Liu i in. [70]. Nanowstążki siarczku molibdenu powstawały w monowarstwie MoS₂ w identyczny do zaobserwowanego w obecnej pracy

sposób, a obliczenia symulacyjne oraz obrazy HRTEM wstążek wskazywały, że mają one strukturę Mo_5S_4 .

Podsumowując przeprowadzone badania dichalkogenków metali przejściowych, w niniejszej pracy przedstawiona została kompleksowa procedura przygotowania próbek dwuwymiarowych TMDC do pomiarów HRTEM. Procedura obejmuje przygotowanie próbki na drodze mechanicznej eksfoliacji kryształów objętościowych, przeniesienie płatków na siatkę TEM, czyszczenie próbki i śledzenie określonej pozycji płatków. Warta podkreślenia jest rola całkowitego mapowania próbki za pomocą oprogramowania Maps w śledzeniu położenia wybranego płatka podczas transferu, gdyż otwiera to ogromne możliwości w mikroskopii korelacyjnej materiałów 2D. Podczas transferu eksfoliowanych płatków z podłoża stałego na siatkę TEM, konieczne jest zastosowanie ochronnej warstwy polimerowej oraz trawienie podłoża, ale nie ma natomiast potrzeby pełnego wytrawiania podłoża w trakcie procesu. Zaproponowana metoda transferu wspomaganego PMMA okazała się skuteczna dla wszystkich badanych próbek, niezależnie od rodzaju dichalkogenku – sprawdziła się zarówno w przypadku dichalkogenków metali z grupy VI, jak i ReS_2 .

Odnosnie samych pomiarów HRTEM niezbędny okazał się dobór właściwych parametrów wiązki elektronowej, a także wykorzystanie monochromatora wiązki do uzyskania obrazów dobrej jakości. Zastosowanie technik symulacji obrazu w określaniu struktury płatków, dowiodło, że jest to odpowiednie narzędzie do określania liczby warstw i ich wzajemnego ułożenia.

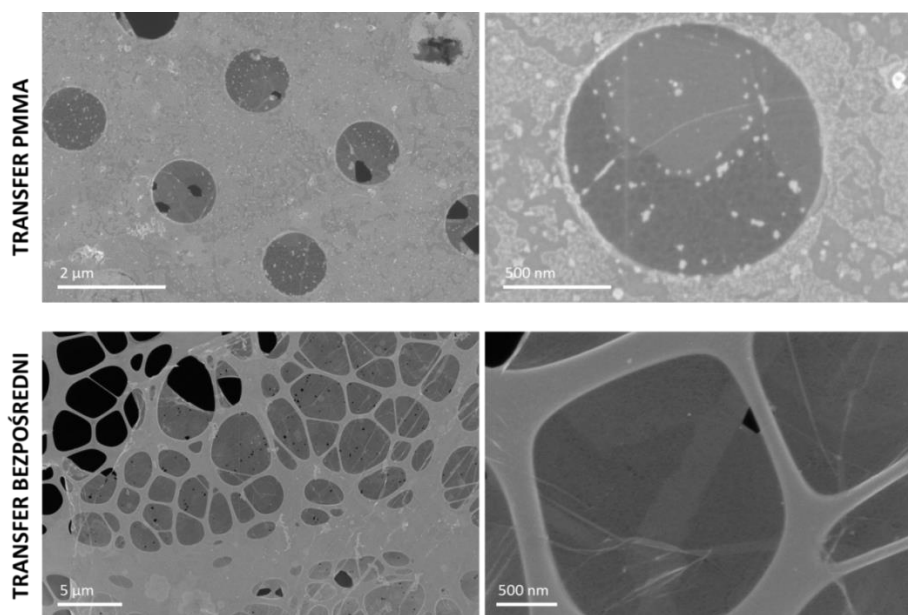
Przedstawiona procedura badań dichalkogenków z perspektywy pomiarów komercyjnych, jest procedurą kompleksową – obejmuje analizę materiału od przygotowania monowarstwy, poprzez wstępne badania mikroskopią świetlną i skaningową, następnie transfer próbki na siatkę TEM, aż po pełną charakterystykę materiału. Kompletny pomiar próbek dichalkogenków metali przejściowych obejmuje nie tylko dobrej jakości obrazy HRTEM, analizę ich struktury metodami symulacyjnymi, lecz także analizę chemiczną i fazową dzięki spektroskopii EDS i EELS oraz technikom dyfrakcyjnym.

3. BADANIA GRAFENU

Dla grafenu optymalizacja pomiarów mikroskopowych oraz zjawiska zachodzące pod wpływem wiązki elektronowej są dobrze udokumentowane [88]–[90]. W przypadku tego materiału, w ramach niniejszej pracy, skupiono się głównie na opracowaniu skutecznej i szybkiej techniki transferu na siatki TEM, do wykorzystania w pomiarach komercyjnych. Metoda ta została zastosowana również przy kolejnym etapie badań – pomiarach heterostruktury MoS₂/grafen.

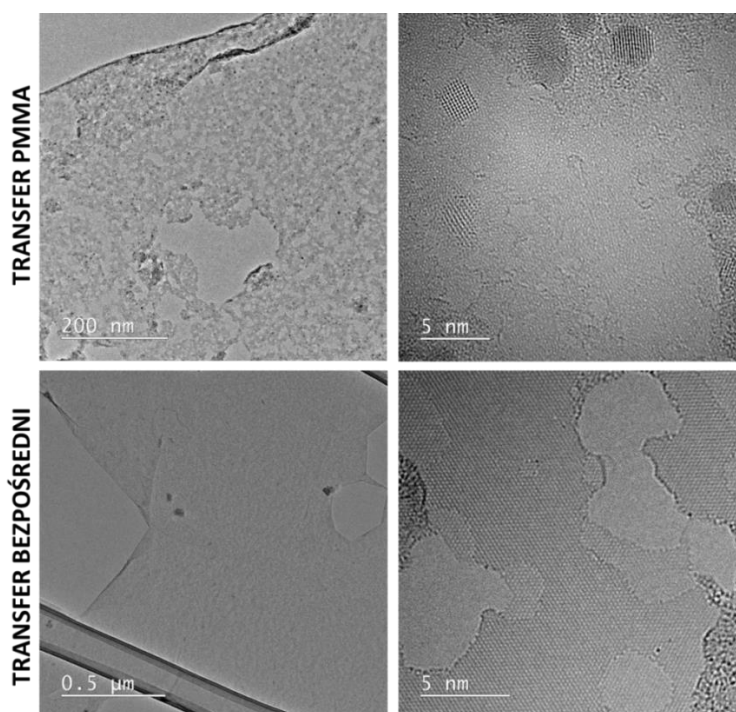
a. OPTIMALIZACJA PREPARATYKI

W ramach optymalizacji preparatyki grafenu na potrzeby pomiarów HRTEM, przetestowano dwie, zmodyfikowane metody transferu warstw z folii miedzianej na siatki TEM, testowane wcześniej dla dichalkogenków metali przejściowych – transfer wspomagany PMMA oraz transfer bezpośredni [55], [79]. Wstępna analiza SEM preparatów po transferze wykazała obecność warstw grafenowych w przypadku obu testowanych metod, choć pokrycie siatki grafenem było większe po transferze bezpośrednim niż po transferze z PMMA. Zauważalna natomiast była różnica w czystości przeniesionych warstw – w przypadku transferu wspomaganego PMMA, pomimo czyszczenia siatek w oparach acetonu, nadal można zaobserwować pozostałości polimeru (Ryc. 51).



Ryc. 51. Porównanie dwóch metod transferu grafenu na siatki TEM – obrazy SEM przeniesionych warstw. Jasne cząsteczki na obrazach siatki po transferze z PMMA, to pozostałości polimeru.

Wstępne pomiary HRTEM (Ryc. 52) potwierdziły dobrą jakość próbek uzyskanych przy pomocy transferu bezpośredniego. Warstwy grafenowe były czyste i gotowe do obserwacji w mikroskopie transmisyjnym. Grafen przeniesiony metodą z PMMA nie tylko był pokryty warstwą polimeru, uniemożliwiającą obrazowanie struktury krystalicznej, ale też zaobserwowano krystaliczne nanocząstki. Analiza SEM wykazała obecność miedzi w ich składzie pierwiastkowym, co sugeruje, że są to pozostałości z trawienia podłoża. Warstwy grafenowe przeniesione metodą z użyciem PMMA wymagały dalszego czyszczenia. Na potrzeby obecnych badań uznano jednak, że metoda transferu bezpośredniego grafenu daje bardzo dobre rezultaty, przy niewielkim nakładzie czasu i dlatego ten rodzaj transferu został wykorzystany w następnych badaniach.

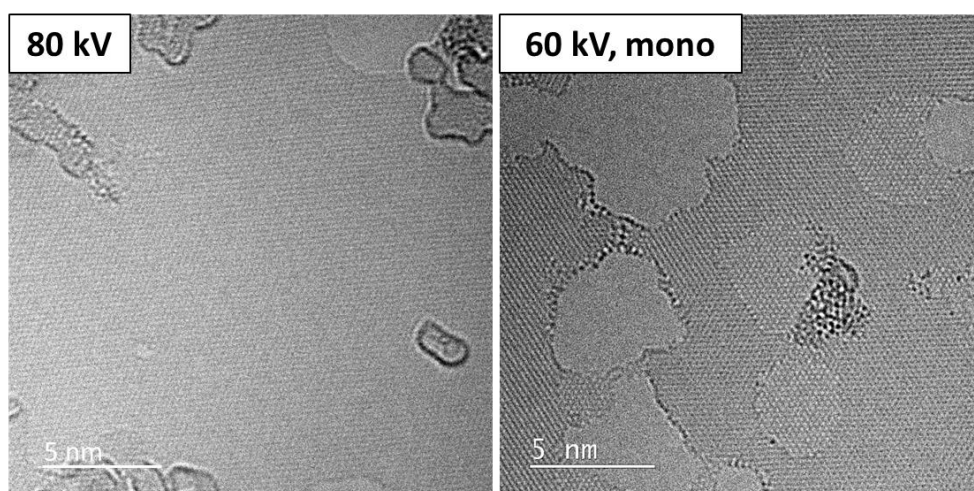


Ryc. 52. Porównanie dwóch metod transferu grafenu na siatki TEM – obrazy TEM i HRTEM przeniesionych warstw. Krystality widoczne na obrazie próbki po transferze z PMMA (górny prawy róg), to pozostałości po trawieniu podłoża.

b. OPTIMALIZACJA WARUNKÓW POMIARÓW HRTEM

Podczas optymalizacji pomiarów HRTEM szczególną uwagę zwrócono na dobór napięcia przyspieszającego oraz dostosowanie ostrości obrazu poprzez rozogniskowanie soczewki obiektywowej (ang. focus).

Napięcie przyspieszające. Wartość graniczna energii dla uszkodzeń wiązką elektronową typu knock-on damage dla grafenu wynosi niewiele ponad 80 keV, a wzrost energii wiązki do 100 keV skutkuje pojawianiem się dużej ilości defektów punktowych [89]. Dlatego w obecnych badaniach przetestowano jedynie dwa napięcia przyspieszające 80 kV oraz 60 kV. Z uwagi na spadek rozdzielczości spowodowanej aberracjami chromatycznymi soczewki przy napięciu 60 kV oraz ze względu na wynikającą z tego faktu niemożliwość zobrazowania odległości międzyatomowych w strukturze grafenu, dla wartości napięcia 60 kV użyto dodatkowo tryb monochromatora wiązki. Porównanie obrazów zebranych przy testowanych napięciach przedstawiono na Ryc. 53. W obu przypadkach udało się uzyskać obraz struktury krystalicznej grafenu, obrazy zebrane przy napięciu 60 kV i z trybem monochromatora wiązki charakteryzowały się jednak bardziej równomiernym oświetleniem i wyraźniej widoczną strukturą.

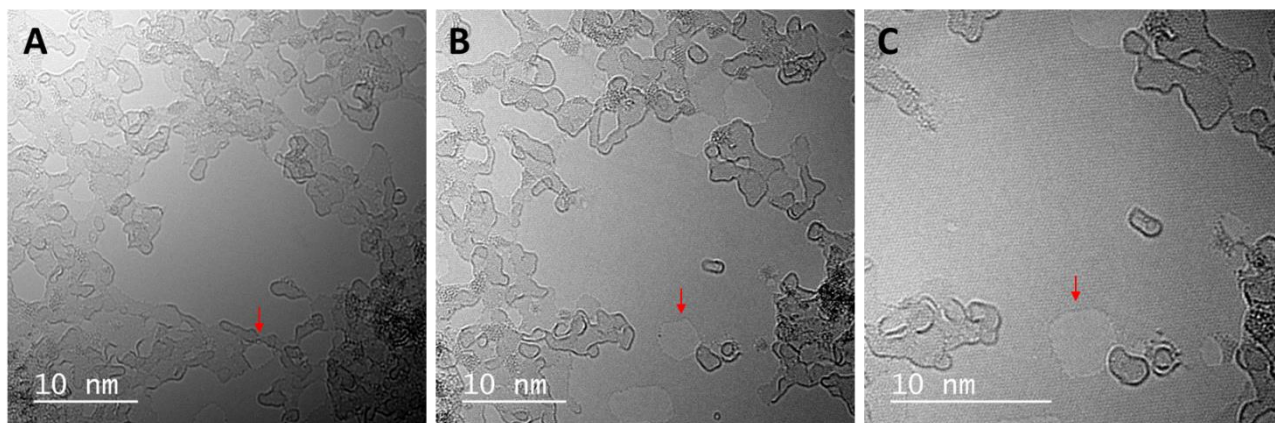


Ryc. 53. Optymalizacja pomiarów HRTEM grafenu – wpływ napięcia przyspieszającego.

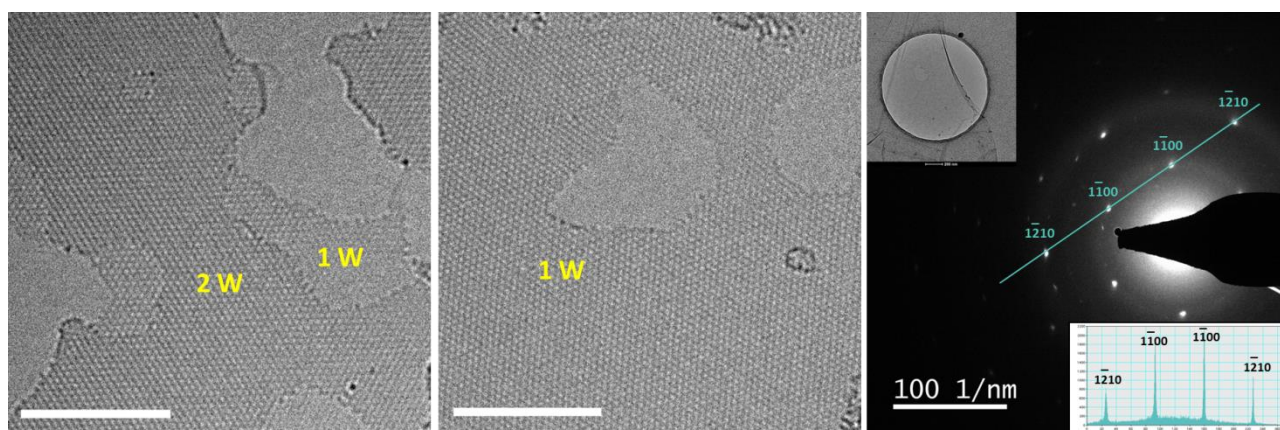
Rozogniskowanie soczewki i powiększenie. Podczas akwizycji obrazów HRTEM grafenu bardzo ważny jest dobór odpowiedniej dawki elektronów. Do uwidocznienia struktury grafenu oraz pojawiających się w tej strukturze defektów, dawka elektronów powinna wynosić min. $1500 \text{ e}/\text{\AA}^2\text{s}$. Jednakże nawet przy dobrze dobranym prądzie wiązki, struktura ta może pozostać niewidoczna, przy źle dobranym powiększeniu oraz nieprawidłowo dostosowanej ostrości obrazu (nieodpowiednie rozogniskowanie soczewki obiektywu). Wpływ rozogniskowania soczewki oraz powiększenia na obrazowanie struktury krystalicznej grafenu ilustruje Ryc. 54.

Pomiary w zoptymalizowanych warunkach. Na Ryc. 55 przedstawiono wyniki pomiarów HRTEM, dla zoptymalizowanych warunków – warstwy grafenu przeniesione metodą

transferu bezpośredniego, napięcie przyspieszające 60 kV, tryb monochromatora wiązki, dawka elektronów min. 1500 e/Å²s oraz odpowiednio dobrane powiększenie i rozogniskowanie soczewki.



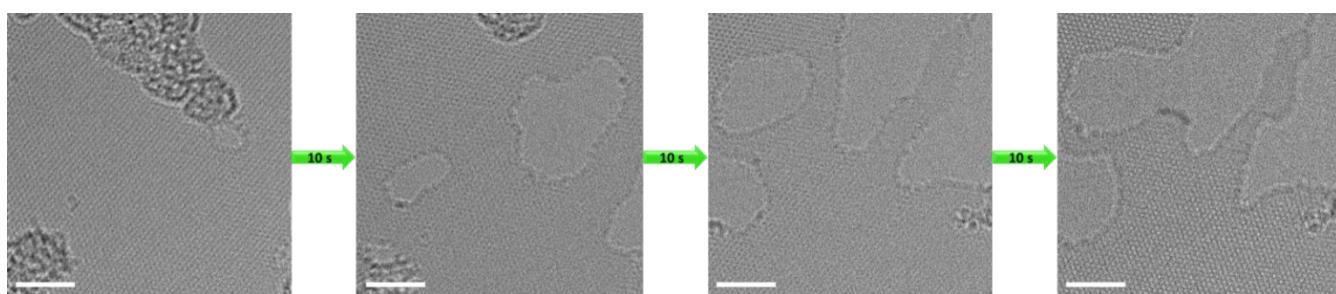
Ryc. 54. Wpływ ostrości obrazu (rozogniskowanie soczewki obiektywowej) oraz powiększenia na obrazowanie struktury krystalicznej grafenu i pojawiających się w niej porów. A – obraz TEM zebrany przy nieprawidłowym rozogniskowaniu soczewki obiektywowej, warstwy grafenu są bardzo słabo widoczne; B – obraz TEM zebrany przy prawidłowym rozogniskowaniu soczewki, lepiej widoczne warstwy grafenu; C – obraz HRTEM zebrany przy prawidłowo dobranym rozogniskowaniu soczewki i powiększeniu.



Ryc. 55. Pomiary HRTEM warstwy grafenu w zoptymalizowanych warunkach – zdjęcia HRTEM, wraz z oznaczeniem ilości warstw (1W – jedna warstwa, 2W – dwie warstwy). Po prawej obraz dyfrakcji elektronowej SAED, wraz z analizą intensywności spotów dyfrakcyjnych, wykres charakterystyczny dla jednowarstwowego grafenu. Pasek skali na obrazach HRTEM równy 5 nm.

c. *IN SITU* MECHANIZMY ZNISZCZEŃ MATERIAŁU POD WPLYWEM WIĄZKI ELEKTRONOWEJ

Jak zostało to wspomniane wcześniej, dla grafenu zjawiska zachodzące pod wpływem wiązki elektronowej są bardzo dobrze zbadane i udokumentowane [88]–[90]. Analiza *in situ* zmian struktury grafenu pod wpływem wiązki elektronowej nie były więc głównym przedmiotem obecnych badań. Operując jednak wiązką elektronową przy napięciu przyspieszającym 60 kV w trybie monochromatora wiązki, zauważono sukcesywne znikanie pozostałych po preparatyce zanieczyszczeń oraz pojawianie się porów w monowarstwie grafenu (Ryc. 56). Tworzenie się defektów punktowych w grafenie (np. wybicie atomu z sieci krystalicznej) ma podłoże w oddziaływaniach elastycznych i nie powinno się pojawiać przy energiach wiązki poniżej 80 kV [89]. Nieco inaczej warunkowane jest poszerzanie się już istniejących dziur w monowarstwie, progowa wartość energii dla wybicia atomu z krawędzi warstwy wynosi 50 keV [91]. Ponadto zauważono, że tempo wzrostu dziur w grafenie tylko w niewielkim stopniu zależy od energii elektronów (dla energii z zakresu 20 do 100 keV), pory w grafenie powiększały się nawet przy napromieniowaniu 20 keV [88], [89] – jest ono również zależne od występowania zanieczyszczeń w obrębie próbki. Jest to zgodne z przedstawionymi obserwacjami, na Ryc. 56 wyraźnie widać, że nowe pory powstają w miejscu występowania zanieczyszczeń na próbce. Film obrazujący powstawanie porów przedstawiono w Załączniku 2. Obserwacje te dowodzą, jak istotne jest pozbycie się zanieczyszczeń z powierzchni próbki.



Ryc. 56. Wpływ wiązki elektronowej na próbkę grafenu, tworzenie i powiększanie się porów w obrębie monowarstwy. Pasek skali równy 2 nm.

W literaturze można znaleźć wiele procedur opisujących sposoby uzyskania dobrej jakości próbek TEM grafenu – metoda transferu tradycyjnego z PMMA, metoda z użyciem rozpuszczalnych w wodzie polimerów, czy z użyciem parafiny [91], [92]. Wiele badań zostało przeprowadzonych również nad sposobami pozbycia się zanieczyszczeń polimerowych z powierzchni próbki, testowane było czyszczenie w warunkach próżni, użycie

plazmy, promieniowania UV czy wiązki jonowej [93]. Metoda bezpośredniego transferu, opisana wcześniej przez Regana i in. [55] jest wydajna, szybka i pozwala na uzyskanie dobrej jakości preparatów. W niniejszej pracy przydatność tej metody została udowodniona pomiarami HRTEM. Uznano, że jest to metoda zalecana na potrzeby komercyjnych badań HRTEM. Dodatkowo sprawdzona została możliwość pomiarów przy niższym, niż tradycyjnie stosowane dla grafenu, napięciu przyspieszającym, z użyciem monochromatora wiązki oraz zoptymalizowano parametry obrazowania.

4. BADANIA MoS₂ OSADZONEGO NA GRAFENIE

Zoptymalizowana dla grafenu procedura otrzymywania dobrej jakości preparatów TEM została użyta podczas przygotowania próbek do badań MoS₂ osadzonego na warstwie grafenu. Celem przeprowadzonych badań była próba optymalizacji pomiarów mikroskopowych dla złożonych struktur materiałów dwuwymiarowych oraz sprawdzenie możliwości zastosowania technik symulacyjnych dla dichalkogenków metali przejściowych oraz heterostruktur materiałów 2D.

Techniki symulacyjne obrazów HRTEM są stosowane do potwierdzania fazy oraz ilości warstw różnych materiałów [92], [93]. W przypadku grafenu powszechnie stosuje się określanie ilości warstw materiału poprzez analizę zmiany profilu intensywności obrazu, w odniesieniu do obrazu próżni. Analizując obrazy HRTEM dichalkogenków metali przejściowych w formie płatków eksfoliowanych z objętościowego kryształu, powstają jednak wątpliwości, czy nawet niewielka zmiana kąta ustawienia płatka względem wiązki elektronowej, przy skomplikowanej warstwowej strukturze płatków, nie będzie zaburzać otrzymanych wyników. Do udowodnienia zasadności zastosowania technik symulacji komputerowych w określaniu ilości warstw dichalkogenków metali przejściowych użyto, w ramach przedstawionych badań, obrazy HRTEM struktury MoS₂/grafen, przy czym grafen traktowano jako materiał referencyjny.

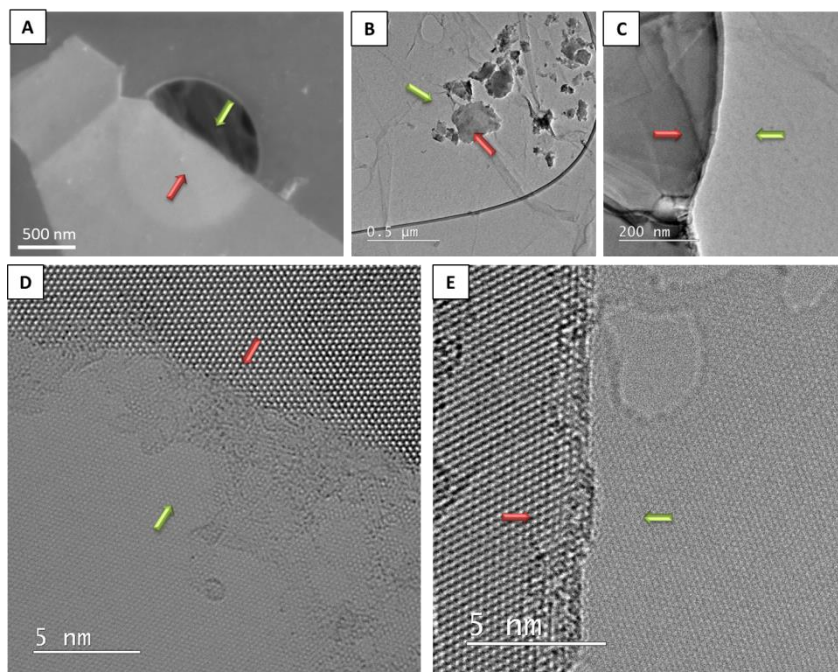
a. PREPARATYKA PRÓBEK

Na siatkę TEM przeniesione zostały monowarstwy grafenu metodą bezpośredniego transferu. Następnie na tą samą siatkę zostały przeniesione eksfoliowane płatki MoS₂, metodą transferu wspomaganego PMMA. Siatki zostały poddane wstępnej analizie SEM i TEM. Stwierdzono obecność płatków MoS₂ na monowarstwie grafenu oraz możliwość przeprowadzenia pomiarów HRTEM (Ryc. 57).

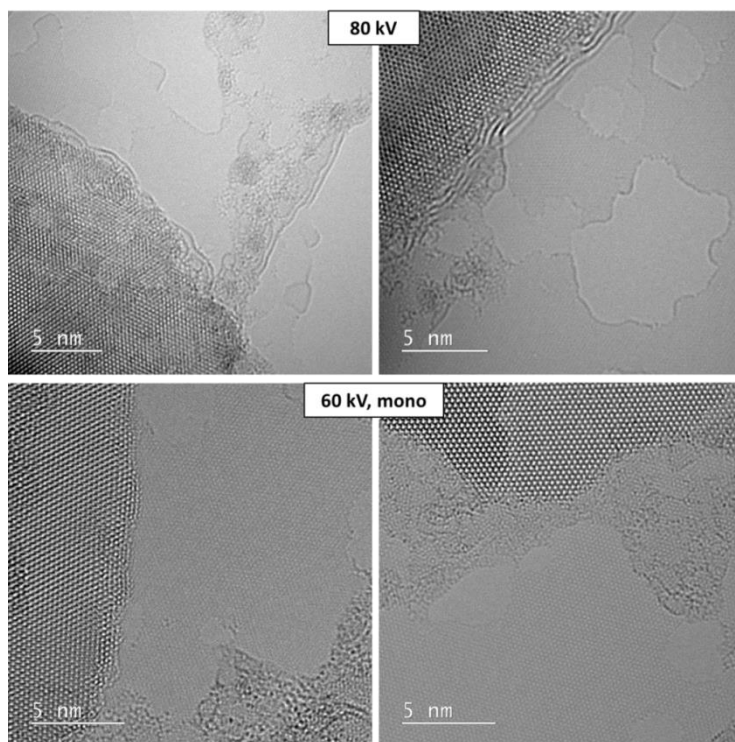
b. DOBÓR PARAMETRÓW OBRAZOWANIA HRTEM

Uwzględniając wyniki optymalizacji parametrów wiązki elektronowej zarówno dla dichalkogenków metali przejściowych, jak i dla grafenu, przetestowano obrazowanie HRTEM struktury MoS₂/grafen przy napięciu przyspieszającym 80 kV oraz 60 kV (w trybie monochromatora wiązki). Przykładowe obrazy HRTEM przedstawiono na Ryc. 58. Zdecydowanie lepszej jakości obrazy uzyskano używając napięcia 60 kV w trybie

monochromatora wiązki. Dodatkowo, przy takich parametrach obserwowano mniej zniszczeń MoS₂, spowodowanych działaniem wiązki elektronowej.



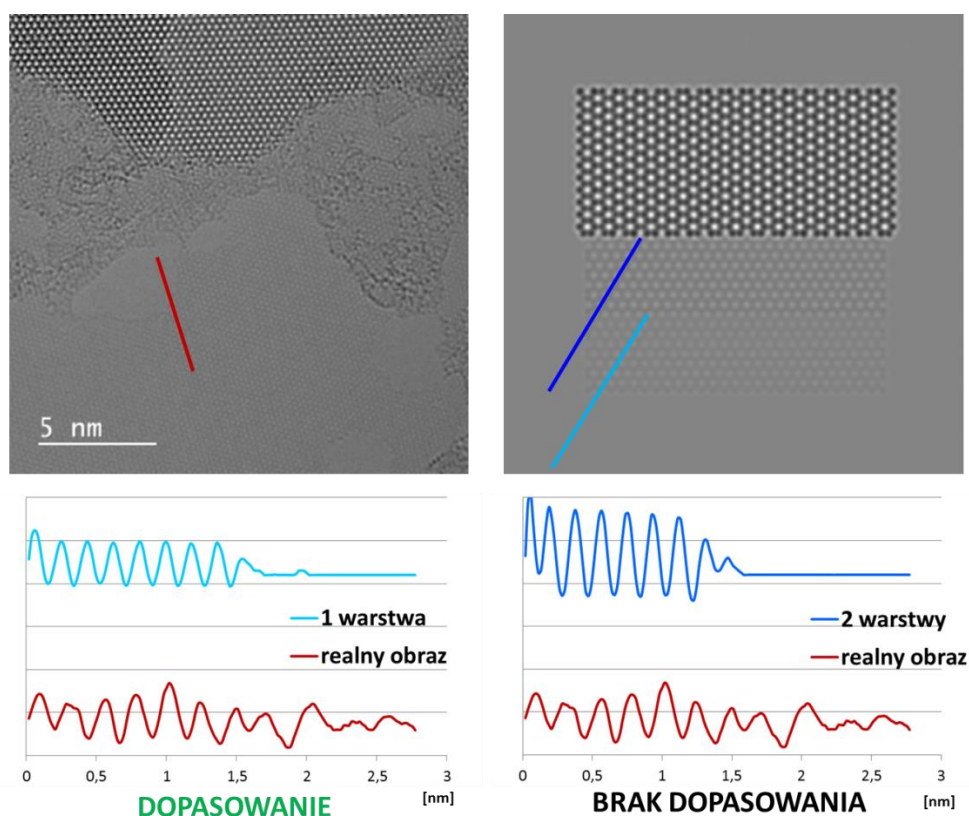
Ryc. 57. Wstępna ocena SEM (A) i TEM (B, C) i HRTEM (D,E) próbek MoS₂ na monowarstwie grafenu. Czerwone strzałki wskazują płatki MoS₂, zielone warstwę grafenu.



Ryc. 58. Optymalizacja pomiarów HRTEM MoS₂ na grafenie – wpływ napięcia przyspieszającego.

c. SYMULACJE OBRAZÓW HRTEM Z ANALIZĄ ILOŚCI WARSTW MATERIAŁU

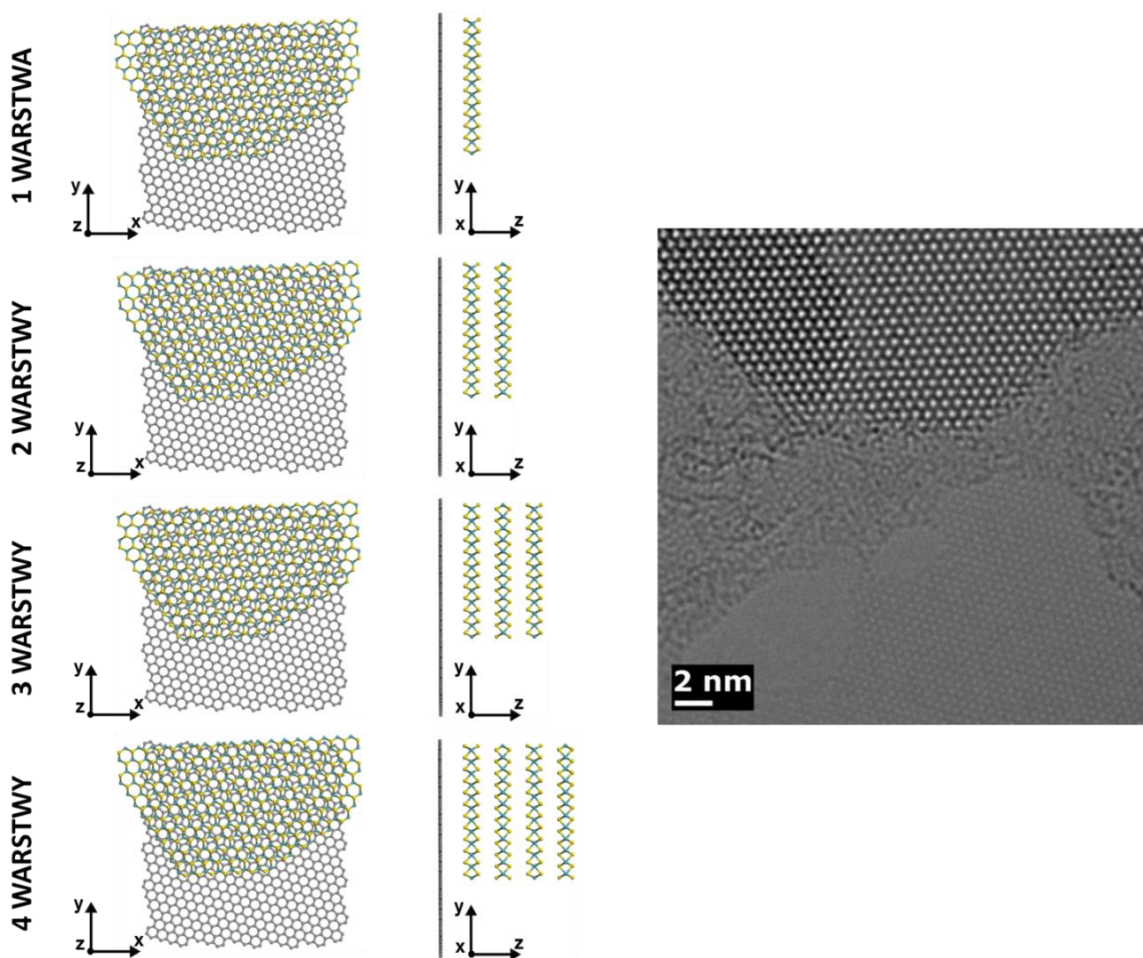
Ważnym celem przeprowadzonych badań było sprawdzenie możliwości zastosowania technik symulacyjnych dla dichalkogenków metali przejściowych. Na początku udowodnione zostało przy pomocy symulacji komputerowych, że grafen użyty do badań był monowarstwą (Ryc. 59).



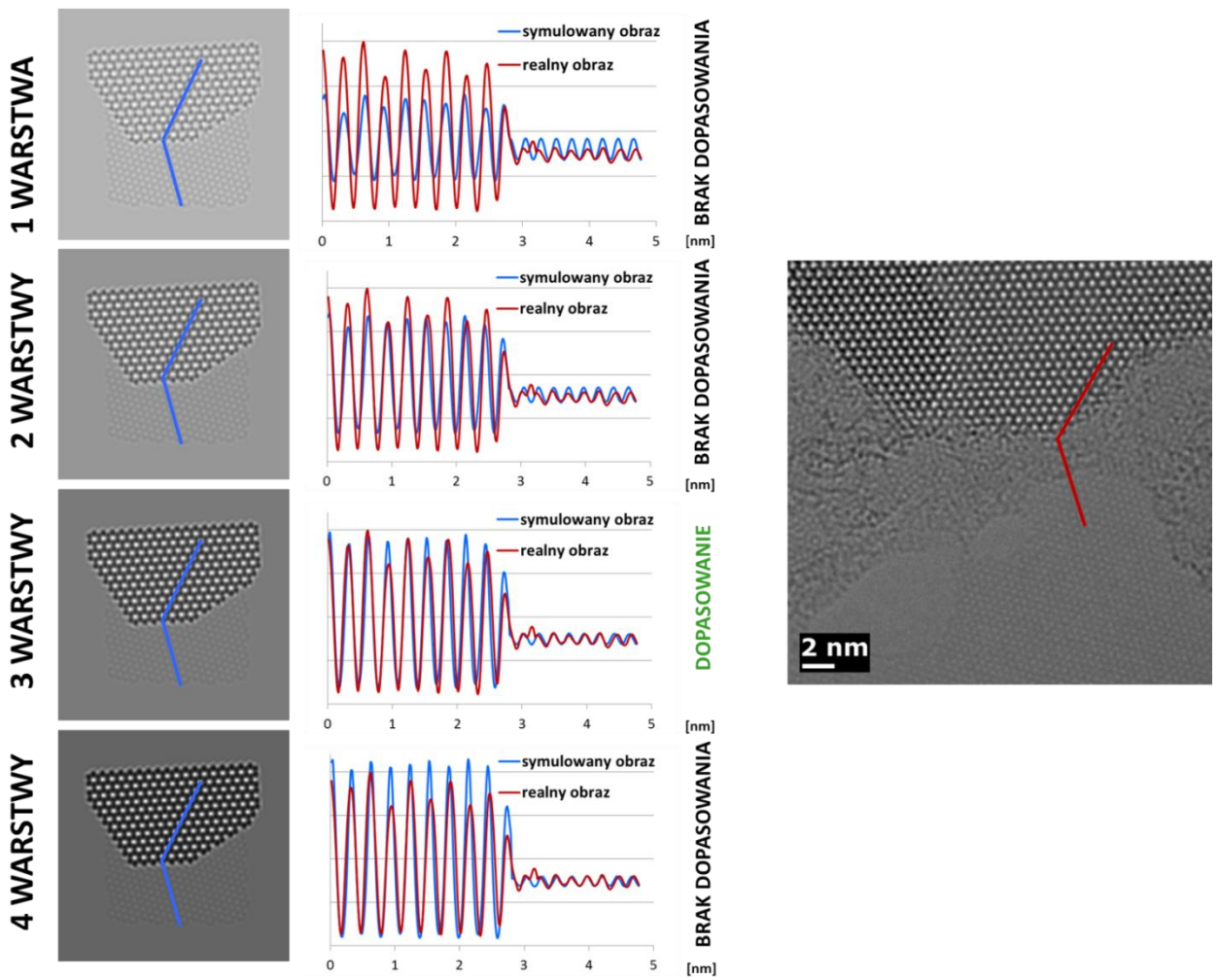
Ryc. 59. Potwierdzenie ilości warstw grafenu w strukturze MoS₂/grafen. W górnym rzędzie po lewej stronie zdjęcie HRTEM struktury, po prawej stronie symulacja obrazu HRTEM dla jednej i dwóch warstw grafenu. W dolnym rzędzie porównanie profili intensywności symulowanych obrazów z profilem intensywności rzeczywistego obrazu HRTEM. Dopasowanie profili widoczne dla monowarstwy.

W kolejnym kroku stworzone zostały modele struktur krystalicznych dla MoS₂ na grafenie, o różnych ilościach warstw MoS₂, dokładnie odwzorowujące badany płatek, z uwzględnieniem kąta skręcenia pomiędzy płaszczyzną kryształu grafenu i MoS₂ (Ryc. 60). Symulacje wykonano dla 1, 2, 3 i 4 warstw MoS₂. Na podstawie modeli struktur wykonane zostały symulacje obrazów HTREM, a profile intensywności tych symulowanych obrazów porównano z profilem intensywności realnego obrazu HRTEM. Uzyskano dopasowanie

profilu dla struktury z 3-warstwowym płatkim MoS₂. Dopasowanie jest widoczne nie tylko w obrębie wykresu odnoszącego się do części MoS₂, ale również w części wykresu odnoszącej się do grafenu (Ryc. 61). Kontrast na obrazie HRTEM jest uśrednionym kontrastem pochodzącym z interferencji wiązek ugiętych na płaszczyznach atomowych. Dla struktur o różnej ilości warstw rozpraszanie to będzie miało różną intensywność i co za tym idzie różny kontrast będzie widoczny nie tylko dla MoS₂, ale również dla grafenu. Idealne dopasowanie profili intensywności zarówno dla MoS₂, jak i dla grafenu dowodzi zasadności użycia technik symulacyjnych również dla bardziej skomplikowanych kryształów.



Ryc. 60. Symulacje struktur krystalicznych MoS₂ na grafenie dla 1, 2, 3 i 4-warstwowego płatka MoS₂ oraz odpowiadający im obraz HRTEM.



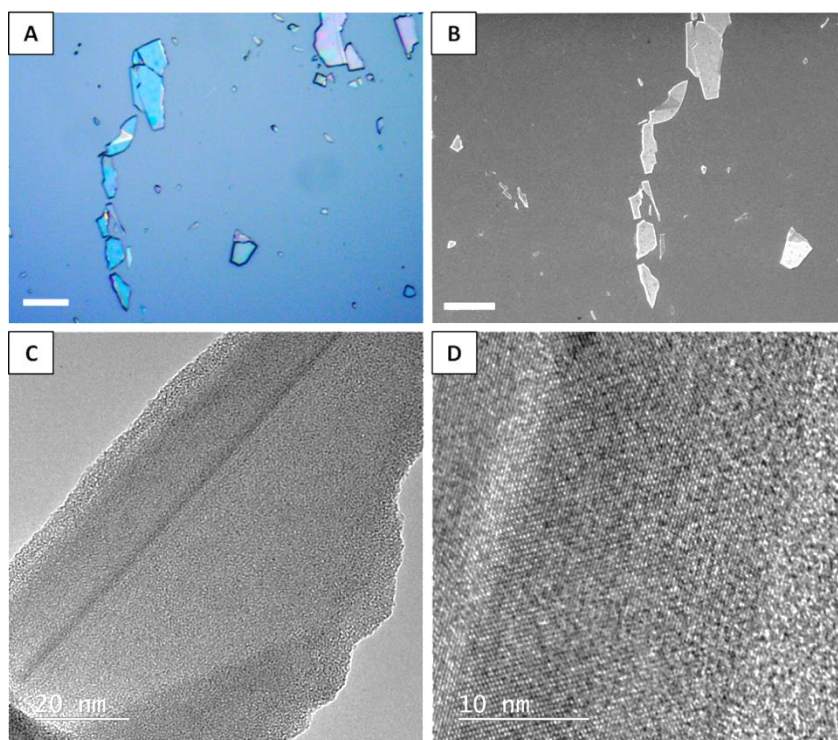
Ryc. 61. Wyznaczanie ilości warstw eksfoliowanego płátka MoS₂ w strukturze MoS₂/grafen. W lewej kolumnie symulowane obrazy HRTEM; pośrodku porównanie profili intensywności symulowanych obrazów z profilem intensywności rzeczywistego obrazu HRTEM (po prawej). Dopasowanie profili widoczne dla struktury z 3-warstwowym płátkiem.

5. BADANIA MONOCHALKOGENKÓW METALI

Optymalizacja pomiarów technikami mikroskopii elektronowej dla monochalkogenków metali dotyczyła zarówno procedury przygotowania próbek TEM, jak i parametrów obrazowania.

a. OPTYMALIZACJA PREPARATYKI PRÓBEK

Badane próbki monochalkogenków metali (GeS, GeSe) pochodziły z dobrej jakości kryształów objętościowych. Na początku badań przetestowano możliwość eksfoliacji mechanicznej „scotch tape” monochalkogenków oraz ich transferu na siatki TEM, metodą wspomaganą PMMA, analogicznie do procedury opracowanej dla dichalkogenków metali przejściowych. Uzyskano zadowalającej grubości płatki na podłożu krzemowym i przeniesiono je na siatkę TEM. Wstępne obrazowanie w mikroskopie transmisyjnym wykazało jednak, że przeniesione płatki są pokryte bardzo grubą warstwą amorficzną i nie posiadają już charakterystycznych ostrych krawędzi. Obserwowane próbki były również bardzo wrażliwe na działanie wiązki elektronowej (Ryc. 62).

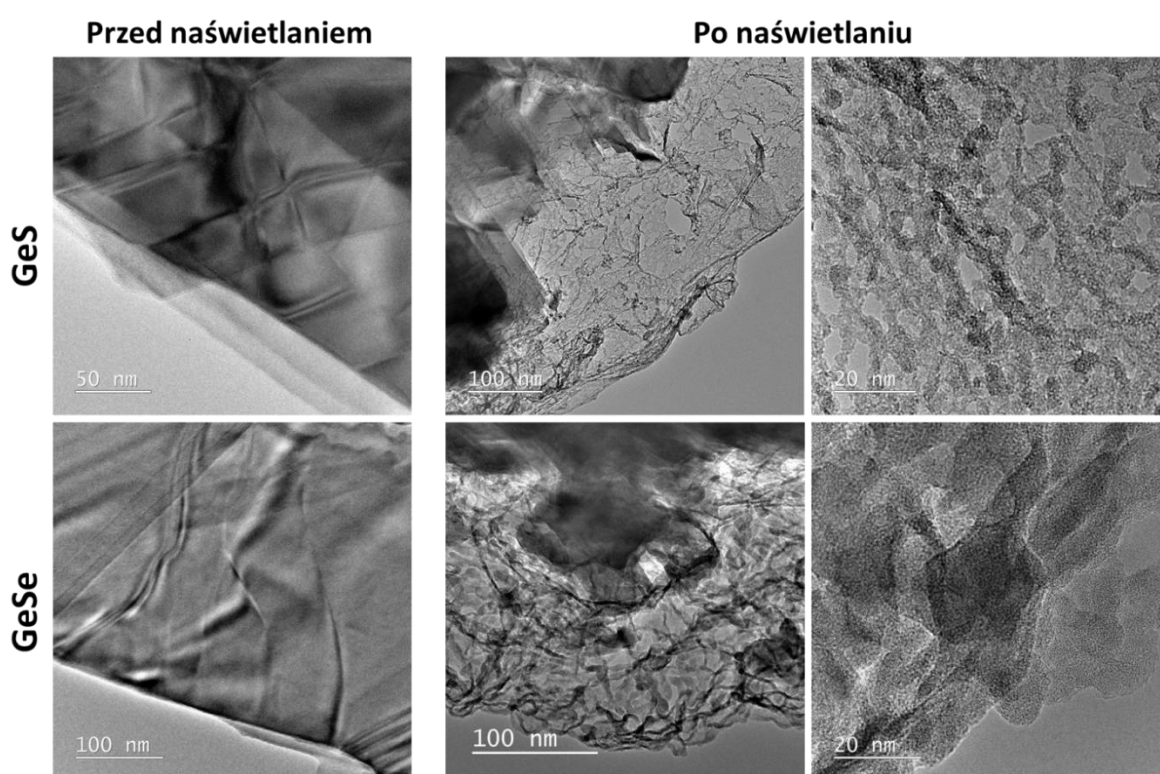


Ryc. 62. Próba eksfoliacji mechanicznej „scotch tape” kryształu GeS oraz transferu wspomaganego PMMA. A – eksfoliowane płatki przed transferem, obraz z mikroskopu świetlnego; B – eksfoliowane płatki przed transferem, obraz SEM; C, D – obrazy TEM płatków GeS po transferze wspomaganym PMMA. Pasek skali równy 10 μm .

Aby uniknąć zniszczeń monochalkogenków w trakcie preparatyki, próbki TEM przygotowano przez bezpośrednią eksfoliację kryształu na siatkę TEM.

b. OPTIMALIZACJA WARUNKÓW POMIARÓW HRTEM

Próbki monochalkogenków metali (GeS i GeSe) badano przy dwóch różnych napięciach przyspieszających – 80 kV oraz 300 kV. Podczas obserwacji mikroskopowych przy napięciu 80 kV zaobserwowano gwałtowne zmiany w naświetlanym materiale, mające charakter amorfizacji kryształu i utraty masy. Efekt działania wiązki elektronowej przedstawiono na Ryc. 63.

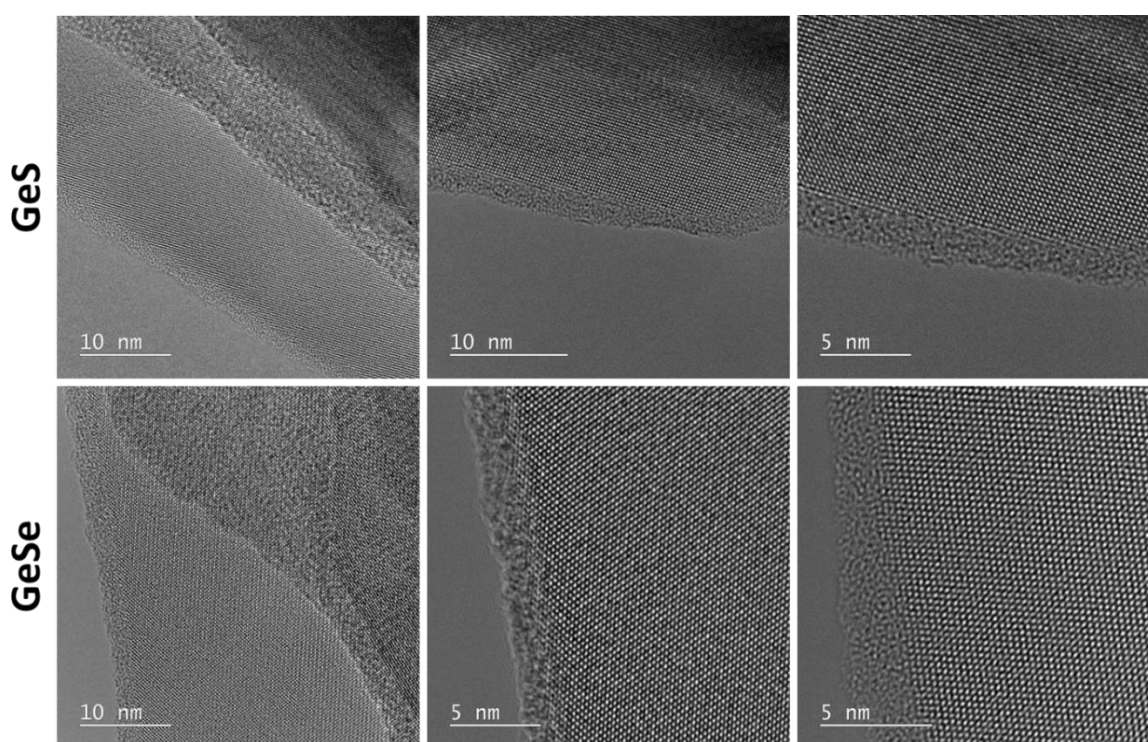


Ryc. 63. Zaobserwowane zmiany w próbkach monochalkogenków metali, powstałe wskutek działania wiązki elektronowej przy napięciu przyspieszającym 80 kV.

Podobne zmiany w eksfoliowanych kryształach GeS pod wpływem działania wysokiej temperatury oraz wiązki elektronowej zostały zauważone przez Sutter i in. [94]. Amorfizacja i utrata masy są charakterystycznymi efektami oddziaływań nieelastycznych. W celu uniknięcia niechcianej degradacji próbki, do zobrazowania struktury krystalicznej GeS oraz GeSe użyto napięcia przyspieszającego 300 kV oraz krótkich czasów akwizycji obrazu (0,5 s), aby zminimalizować czas interakcji wiązki elektronowej z badanym materiałem. Zarówno dla GeS i GeSe udało się uzyskać dobrej jakości obrazy HRTEM (Ryc. 64). Warta

uwagi jest widoczna na obrazach amorficzna warstwa otaczająca płatki monochalkogenków. Podobną warstwę o składzie GeS_x , świadczącą o niestabilności materiału w warunkach atmosferycznych, zaobserwowano w badaniach siarczku germanu [94].

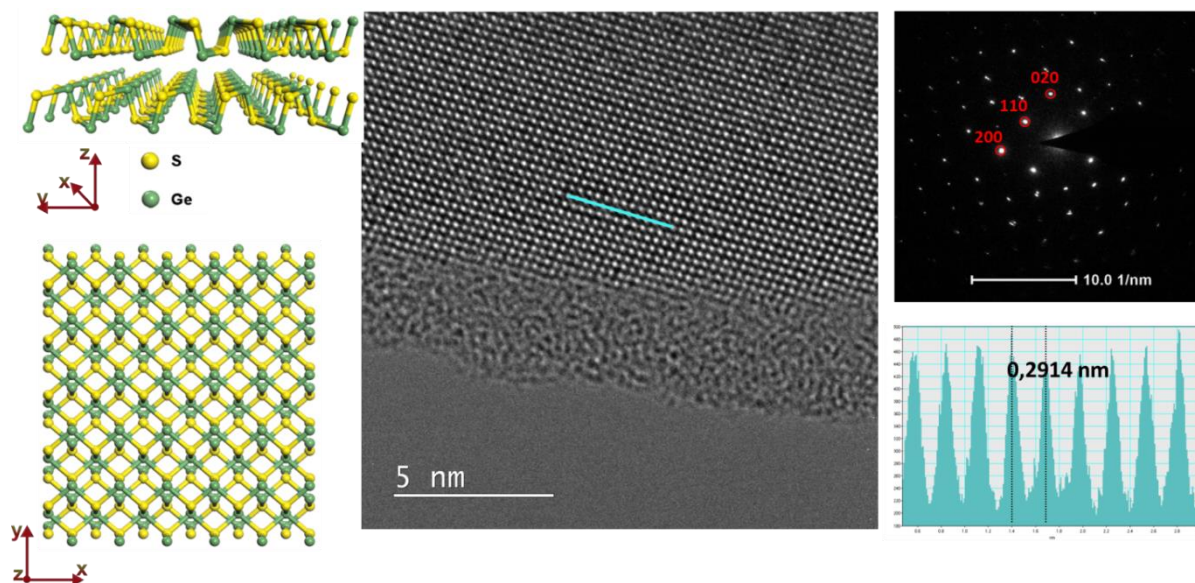
Mimo optymalizacji warunków pomiarów TEM, dłuższe naświetlanie wiązką elektronową nadal powodowało amorfizację próbek, chociaż już nie tak gwałtowną, jak przy napięciu 80 kV. Zabrane filmy poklatkowe, obrazujące amorfizację monochalkogenków zostały przedstawione w Załączniku 2. Zaobserwowano również różnicę w podatności obu materiałów na działanie wiązki elektronowej. GeSe przy energii wiązki 300 keV pozostawał w miarę stabilny, natomiast GeS ulegał szybkiej amorfizacji.



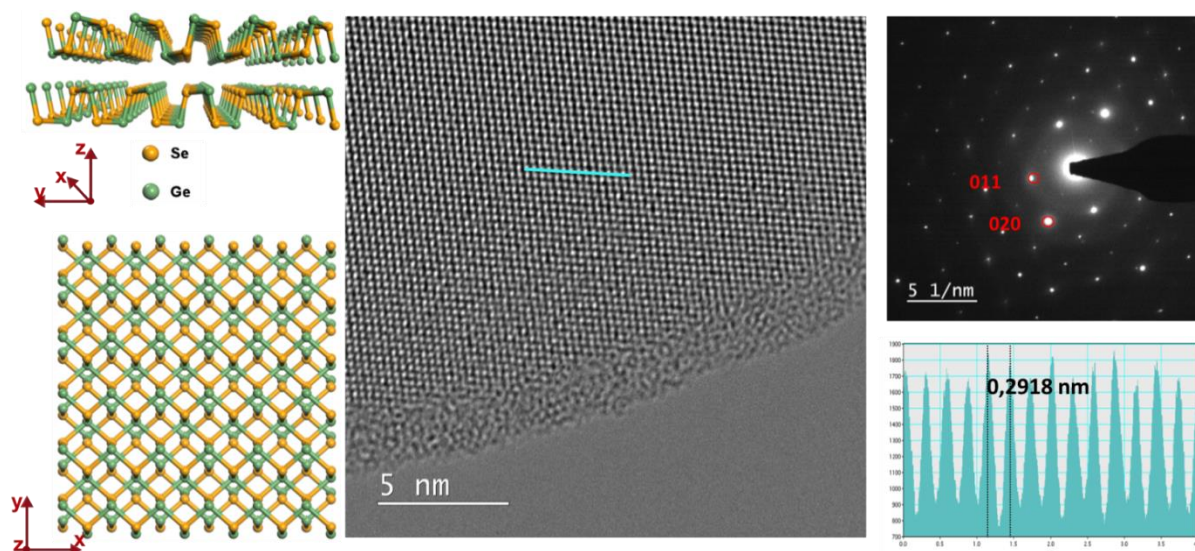
Ryc. 64. Obrazy HRTEM monochalkogenków metali zabrane przy optymalnych ustawieniach wiązki elektronowej.

c. BADANIA STRUKTURALNE I SPEKTROSKOPOWE

Dla obu badanych materiałów wykonano analizę strukturalną, opartą na zebranych obrazach HRTEM oraz obrazach dyfrakcji elektronowej SAED, potwierdzającą charakterystyczne dla GeS oraz GeSe odległości międzypłaszczyznowe (Ryc. 65 i 66).



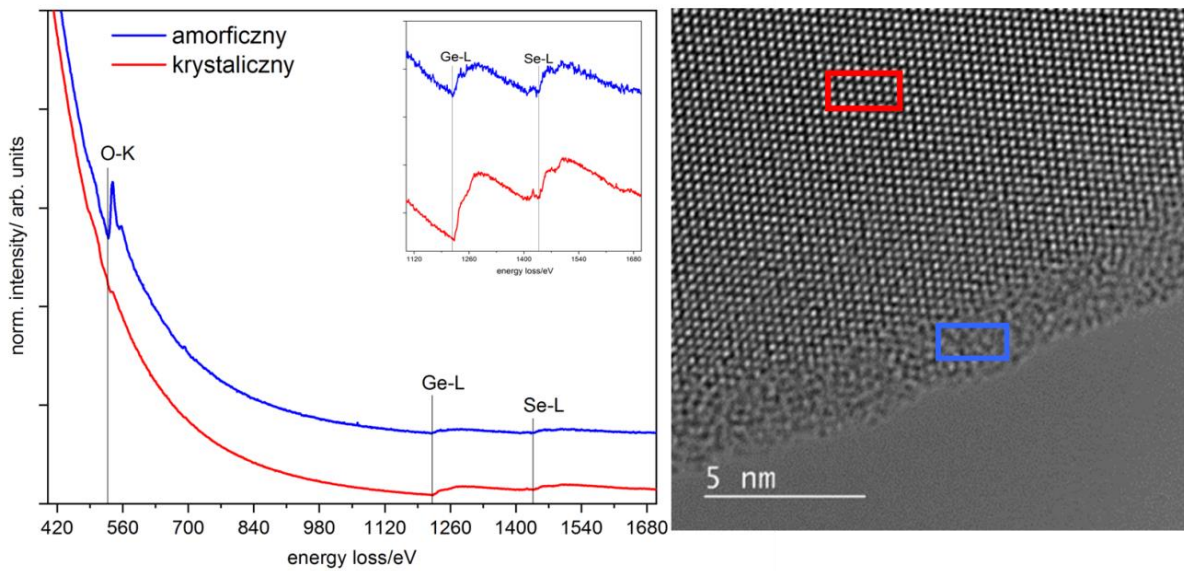
Ryc. 65. Analiza strukturalna GeS. Po lewej stronie model struktury krystalicznej, pośrodku obraz HRTEM, razem z profilem intensywności, w prawym górnym rogu obraz dyfrakcji elektronowej SAED.



Ryc. 66. Analiza strukturalna GeSe. Po lewej stronie model struktury krystalicznej, pośrodku obraz HRTEM, razem z profilem intensywności, w prawym górnym rogu obraz dyfrakcji elektronowej SAED.

W celu sprawdzenia różnic pomiędzy obserwowaną warstwą amorficzną oraz krystaliczną, wykonane zostały pomiary EELS dla GeSe (Ryc. 67). W przypadku GeS pomiary EELS były niewiarygodne, ze względu na błyskawiczną degradację materiału pod wpływem wiązki elektronowej. W warstwie amorficznej GeSe wykryto sygnał od tlenu, którego nie zauważono w widmie zebranym dla fazy krystalicznej. Wynik ten sugeruje, że

kryształ GeSe ulega utlenieniu w warunkach atmosferycznych, a otaczająca go warstwa amorficzna obserwowana w mikroskopie TEM, ma charakter tlenku.



Ryc. 67. Różnice w składzie chemicznym fazy amorficznej i krystalicznej w próbce GeSe.

6. BADANIA TLENKU MIEDZI (I)

Materiały na bazie miedzi są przedmiotem zainteresowania różnych dziedzin elektroniki, czy katalizy. Transmisyjna mikroskopia elektronowa, jako potężne narzędzie do badania morfologii i właściwości materiałów na bazie miedzi, może dawać nieocenione informacje na temat ich struktury i właściwości. Jednakże miedź i tlenki miedzi są bardzo podatne na działanie wiązki elektronowej. Stabilność miedzi i jej tlenków podczas pomiarów TEM było szeroko badane w celu poznania mechanizmów obserwowanych oddziaływań. Zaobserwowano różne zjawiska, takie jak zmiana morfologii próbki, połączona z transferem masy, ale bez zmiany fazy [95], przy czym nanokryształy CuO wykazywały się większą stabilnością niż Cu₂O. Często obserwowane zmiany w badanych materiałach miały charakter odwracalnych reakcji redoks, obserwowano między innymi utlenianie nanokryształów Cu₂O do fazy CuO [96]. Przejścia fazowe pomiędzy tlenkami miedzi, a miedzią były badane technikami mikroskopii elektronowej *in situ*, w różnych przepływach gazu redukującego – wodoru lub metanolu [97], [98].

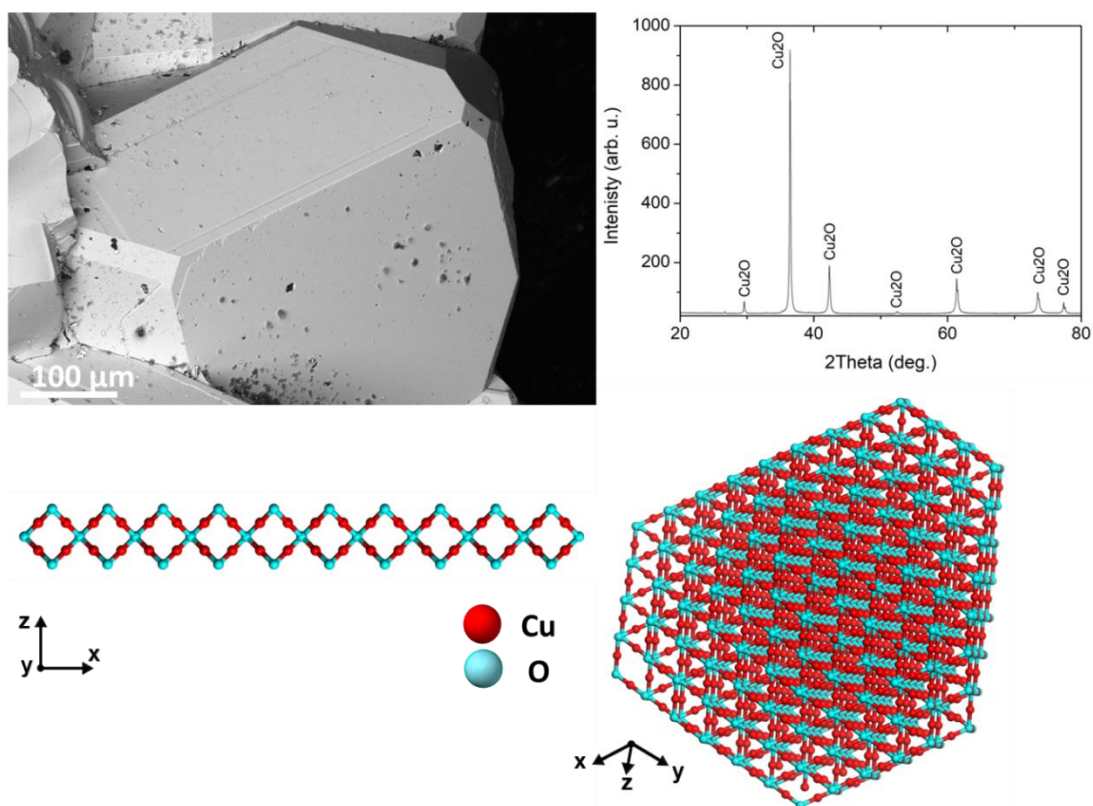
Mawaki i in. [99] przedstawili ciekawy mechanizm i warunki procesu redukcji Cu₂O do Cu, poprzez ekspozycję na izopropanol i podwyższoną temperaturę. IPA jest znany ze swoich zdolności redukcyjnych, a ponieważ jest szeroko stosowany w produkcji półprzewodników na bazie Cu, stąd znajomość mechanizmu procesu redukcji wywołanej działaniem izopropanolu jest niezbędna. Powierzchnię Cu z warstwą tlenku poddano działaniu gazowego IPA w różnych temperaturach i zaobserwowano redukcję tlenku miedzi do miedzi z rozkładem IPA, zależną od temperatury procesu [99].

W niniejszych badaniach zbadane zostały cienkie warstwy Cu₂O, otrzymane z objętościowego kryształu kuprytu różnymi metodami (w tym eksfoliacją w izopropanolu), przy użyciu technik mikroskopii elektronowej, w celu zaobserwowania wpływu napromieniowania wiązką elektronów na próbki Cu₂O.

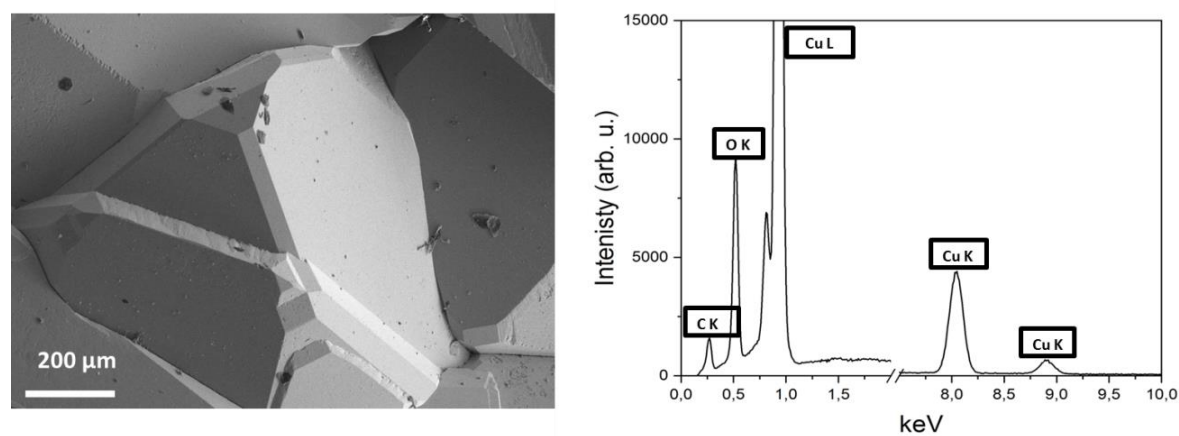
a. WSTĘPNE BADANIE KRYSZTAŁÓW Z WYKORZYSTANIEM SEM

W celu sprawdzenia jakości i czystości kryształów kuprytu, zbadano przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej naturalną mikrostrukturę minerału. Zaobserwowano dobrze wykształcone kryształy. Analiza XRD potwierdziła skład chemiczny i fazę próbki (Ryc. 68). Refleksy zostały zidentyfikowane za pomocą bazy danych PDF-4 jako Cu₂O, przy czym zidentyfikowana faza jest opisana w karcie JCPDS nr. 01-080-7711. Analiza składu

pierwiastkowego SEM-EDS dodatkowo potwierdziła wyniki XRD, a widmo EDS wykazywało silny sygnał miedzi i tlenu (Ryc. 69).



Ryc. 68. Obraz SEM kryształu Cu₂O (u góry po lewej), obok wzór XRD próbki proszku Cu₂O, z identyfikacją refleksu jako Cu₂O, w dolnym rzędzie modele struktury krystalicznej objętościowego kryształu Cu₂O oraz teoretycznej monowarstwy Cu₂O.



Ryc. 69. Widmo SEM-EDS kryształu Cu₂O, wraz z korespondującym zdjęciem SEM obszaru, z którego zostało zebrane.

b. PREPARATYKA PRÓBEK TEM

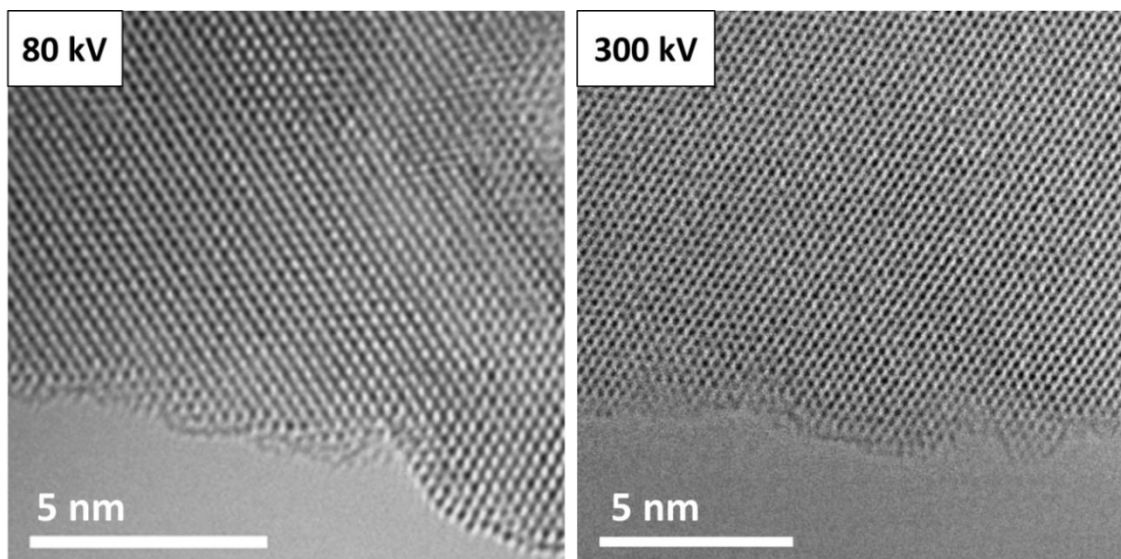
Preparatyka próbek Cu₂O na potrzeby badań HRTEM została szczegółowo opisana w części Materiały i metody, a całość optymalizacji pomiarów przedstawiona w Załączniku 1. Na potrzeby rozważań na temat wpływu wiązki elektronowej na tlenek miedzi (I) warto jednak wspomnieć procedurę przygotowania próbek.

W celu przeprowadzenia optymalizacji pomiarów HRTEM, próbki przygotowano na dwa sposoby. Przy pierwszym podejściu fragment kryształu został rozdrobniony w moździerz, a uzyskany proszek bezpośrednio nałożony na siatkę TEM. Drugie podejście obejmowało eksfoliację w roztworze – fragment kryształu zmiażdżonego w moździerz zawieszono w izopropanolu i poddano działaniu ultradźwięków przez 90 minut. Następnie zawiesinę odwirowano, a niewielką kroplę z górnej warstwy zawiesiny naniesiono na siatkę TEM. Przed badaniami HRTEM preparaty były dodatkowo czyszczone w 120 °C w warunkach próżni (10⁻⁵ mbar) przez 12 h, w celu pozbycia się zanieczyszczeń na powierzchni próbek.

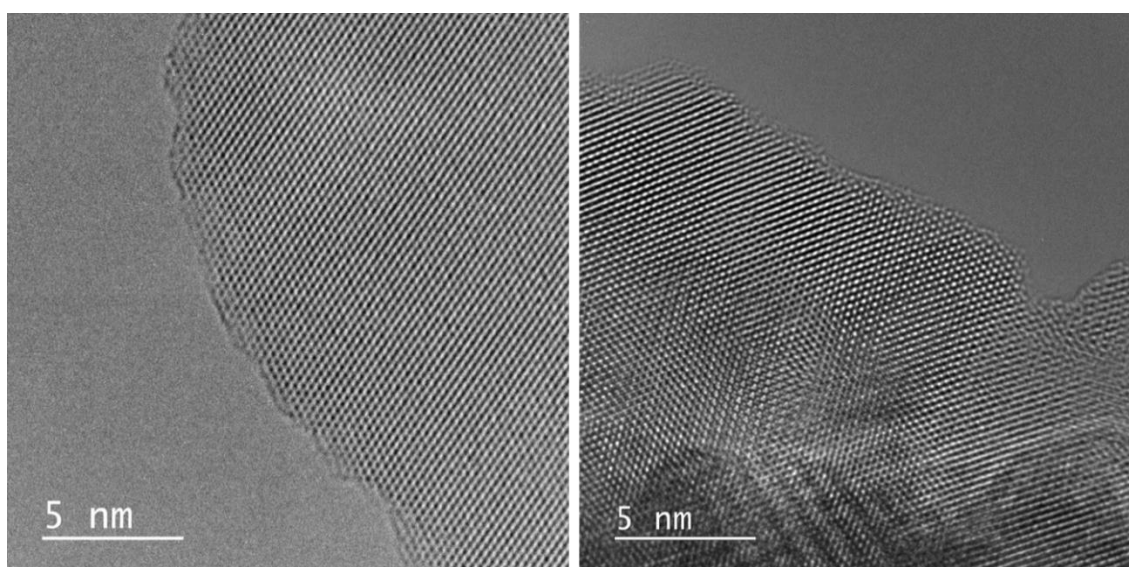
c. OPTIMALIZACJA WARUNKÓW POMIARÓW HRTEM

W celu optymalizacji pomiarów HRTEM, w bieżących badaniach testowano różne ustawienia wiązki elektronowej, odnośnie napięcia przyspieszającego i natężenia prądu wiązki. Przy napięciu 80 kV zaobserwowano gwałtowną degradację próbki i napotkano bardzo duże trudności z obrazowaniem, bez zniszczenia próbki. Z drugiej strony napięcie wiązki 300 kV, w połączeniu z niskim prądem nie spowodowało żadnych niekorzystnych zmian w próbce, chociaż uzyskane obrazy były mniej wyraźne, ze względu na słaby stosunek sygnału do szumu (Ryc. 70).

Aby udowodnić stabilność próbki w zoptymalizowanych warunkach (300 kV, dawka elektronów wynosząca poniżej 1000 e/Å²s) zebrano serie obrazów HRTEM i porównano je z seriami obrazów HRTEM zarejestrowanymi przy napięciu 80 kV (filmy przedstawione w Załączniku 2). Obrazy próbki Cu₂O zebrane w zoptymalizowanych warunkach przedstawiono na Ryc. 71.



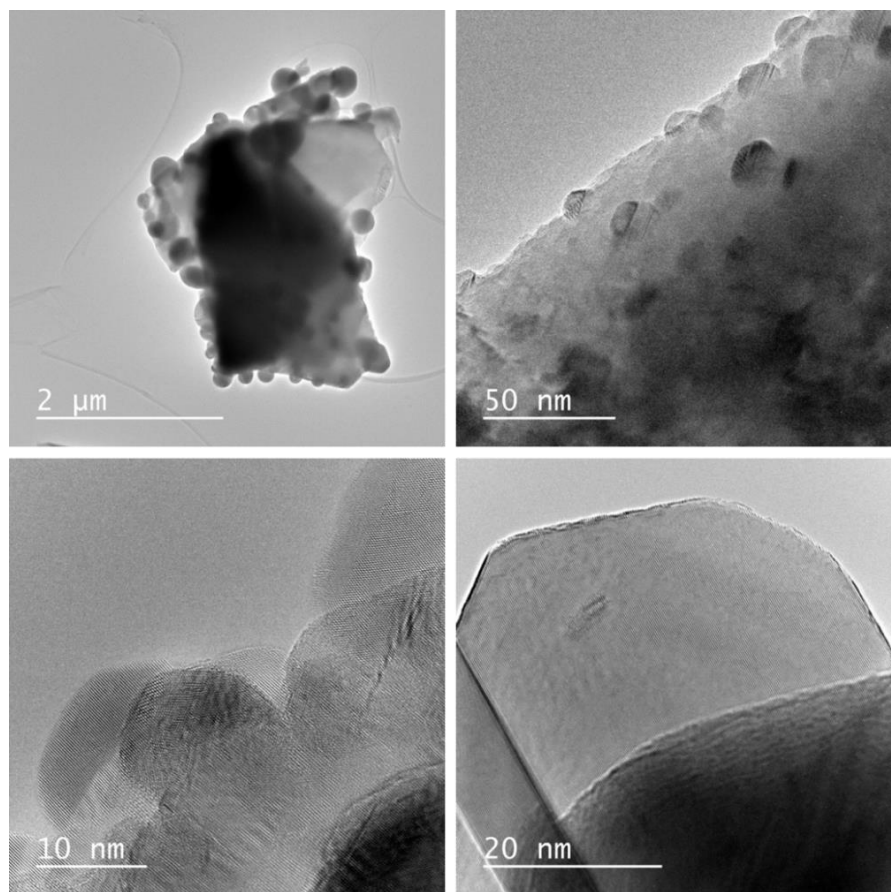
Ryc. 70. Optymalizacja pomiarów HRTEM dla próbki Cu_2O . Obrazy HRTEM zebrane przy różnych napięciach przyspieszających.



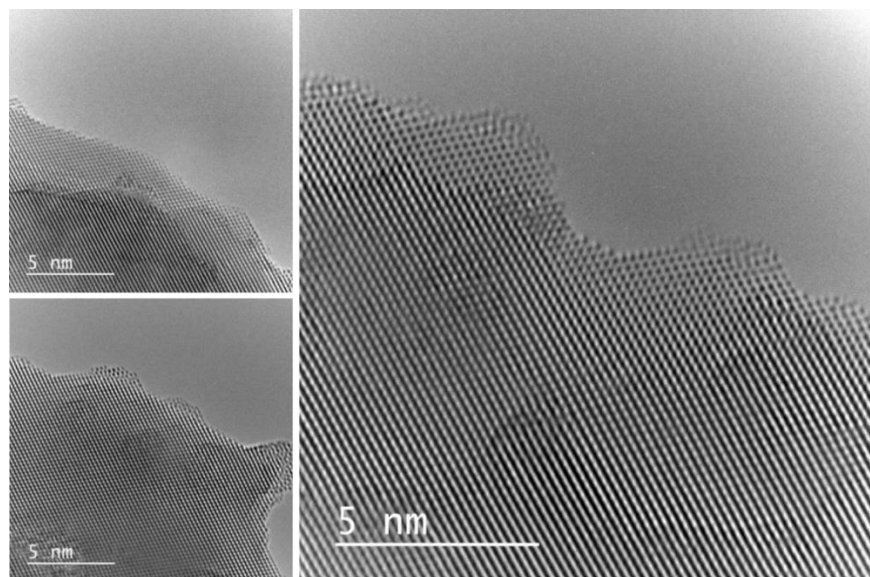
Ryc. 71. Obrazy HRTEM próbki Cu_2O uzyskane przy optymalnym ustawieniu wiązki elektronowej.

d. *IN SITU* OBSERWACJE ZMIAN W MATERIALE Cu_2O POD WPLYWEM WIĄZKI ELEKTRONOWEJ

Podczas obserwacji próbki eksfoliowanej w izopropanolu przy pomocy mikroskopii HRTEM, zaobserwowano gwałtowne zmiany materiału zarówno przy napięciu 80 kV, jak i 300 kV. Zaobserwowano pojawianie się i wzrost nowych struktur o charakterze krystalicznym. W celu udokumentowania tego zjawiska zebrano wiele obrazów TEM oraz HRTEM, przy różnych powiększeniach (Ryc. 72 – 73).

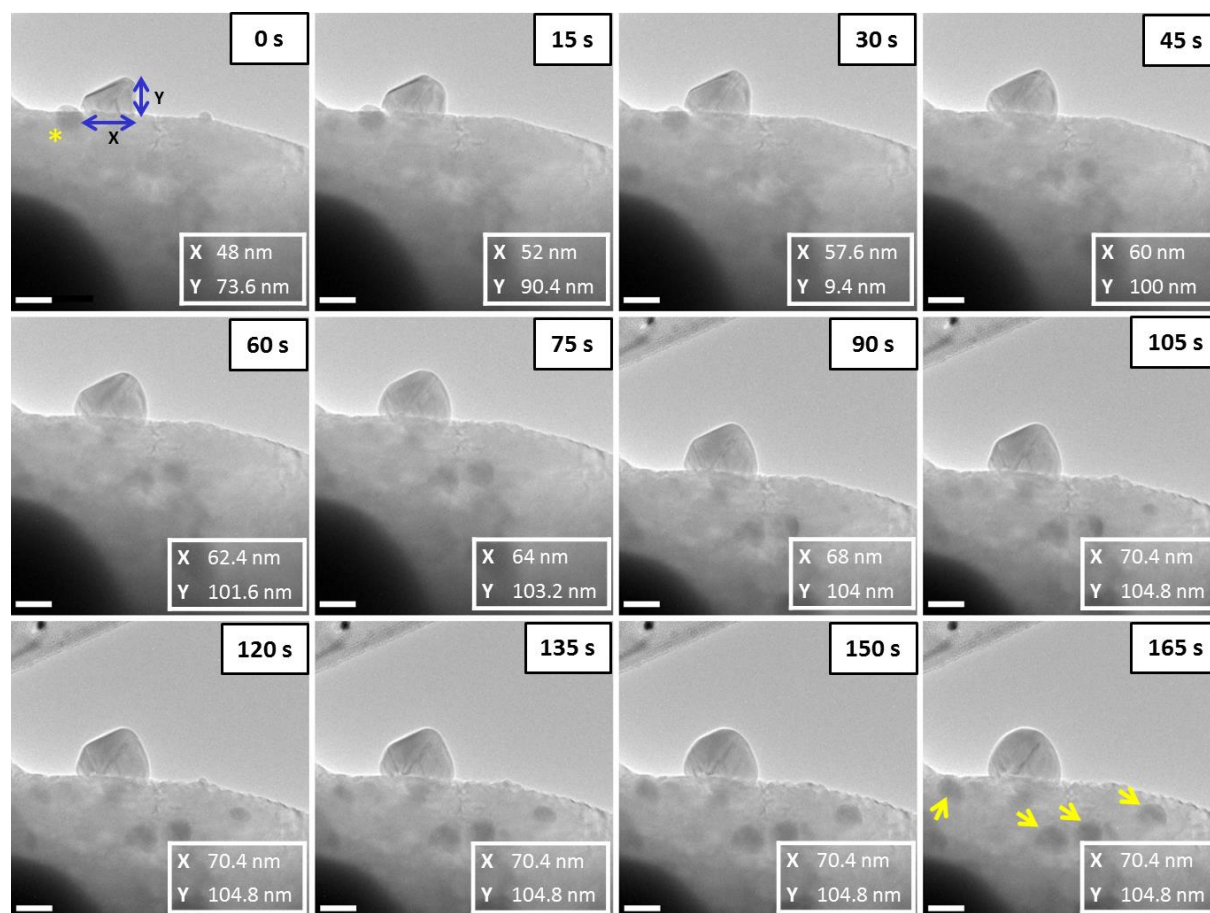


Ryc. 72. Obrazy TEM próbki Cu₂O, eksfoliowanej w izopropanolu i poddanej działaniu wiązki elektronowej.



Ryc. 73. Obrazy HRTEM próbki Cu₂O, eksfoliowanej w izopropanolu i poddanej działaniu wiązki elektronowej.

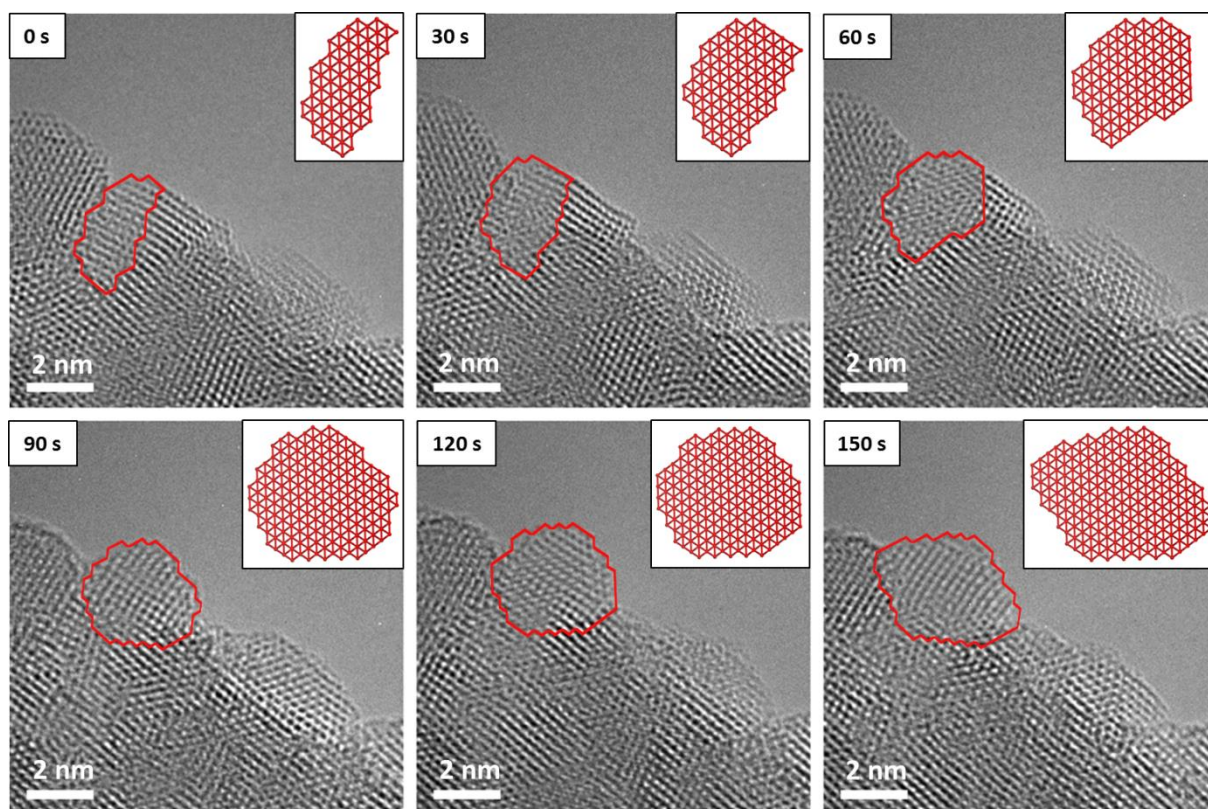
Powstawanie i wzrost nowych struktur w obrębie próbki Cu_2O zostały również udokumentowane w postaci zdjęć poklatkowych TEM (film w Załączniku 2). Przykładowy wzrost krystalitu, wraz z pomiarami struktury przedstawiono na Ryc. 74. Nowa struktura rosła począwszy od minimalnej i maksymalnej średnicy Fereta (zmierzonej dla widocznej powierzchni cząsteczki) równej odpowiednio 48 i 73,6 nm, aż do ustabilizowania się rozmiarów: 70,4 i 104,8 nm. Podczas tego wzrostu zauważono wchłonięcie pobliskiej cząstki (oznaczonej żółtą gwiazdką na Ryc. 74) do rosnącej większej struktury. Orientacyjne pomiary obwodu obu cząstek przed połączeniem w czasie 0 s wynosiły ~ 118 nm dla małej cząstki i ~ 233 nm dla większej cząstki. Po złączeniu cząstek w 75 s obwód większej cząstki zwiększył się do ~ 383 nm. W zarejestrowanym czasie obserwacji, podczas napromieniowania wiązką elektronową, w obrębie kryształu zaczęły pojawiać się nowe drobne cząstki, począwszy od 45 s, na Ryc. 74 oznaczone na ostatniej klatce żółtymi strzałkami.



Ryc. 74. Seria obrazów TEM obrazująca wpływ wiązki elektronowej na próbkę Cu_2O eksfoliowaną w izopropanolu, z pomiarami wymiarów rosnących struktur. Żółte strzałki wskazują pojawienie się nowych cząstek, żółta gwiazdka oznacza cząsteczkę wchłoniętą przez większą strukturę. Paski skali równe 50 nm.

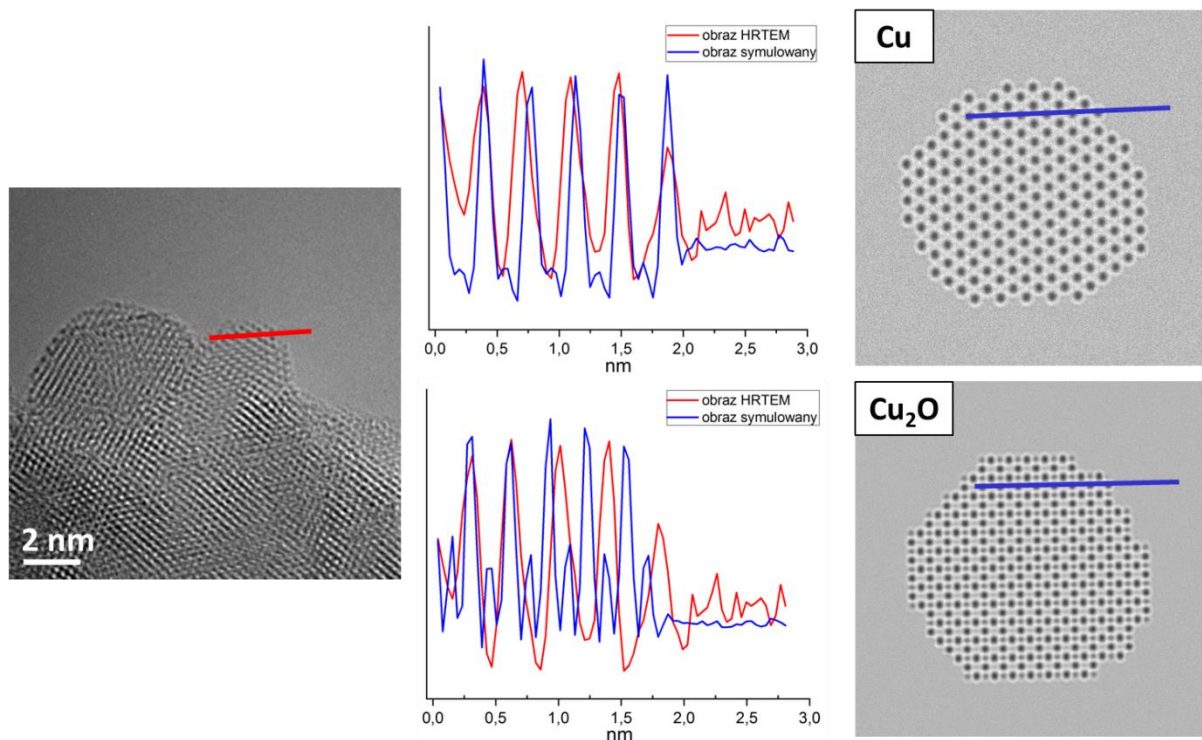
e. SYMULACJE KOMPUTEROWE OTRZYMANYCH STRUKTUR

Zaobserwowane zmiany w próbce Cu_2O eksfoliowanej w izopropanolu, pod wpływem napromieniowania wiązką elektronową, przedstawiono z większą rozdzielczością na serii obrazów HRTEM (film w Załączniku 2). W oświetlonym wiązką elektronową materiale próbki zauważono widoczną zmianę struktury kryształu oraz wzrost nowego kryształu. Wybrane obrazy poklatkowe oraz wizualizację wzrostu struktury przedstawiono na Ryc. 75. Rosnącą nową strukturę zidentyfikowano dzięki technikom symulacji komputerowych jako Cu, i to właśnie symulacje kryształu miedzi naniesiono na kolejne poklatkowe obrazy.



Ryc. 75. Seria obrazów HRTEM, obrazująca wpływ wiązki elektronowej na próbkę Cu_2O , eksfoliowaną w izopropanolu. Wzrost nowej struktury, zidentyfikowanej jako Cu, pokazano na kolejnych zdjęciach, jako model struktury kryształu Cu.

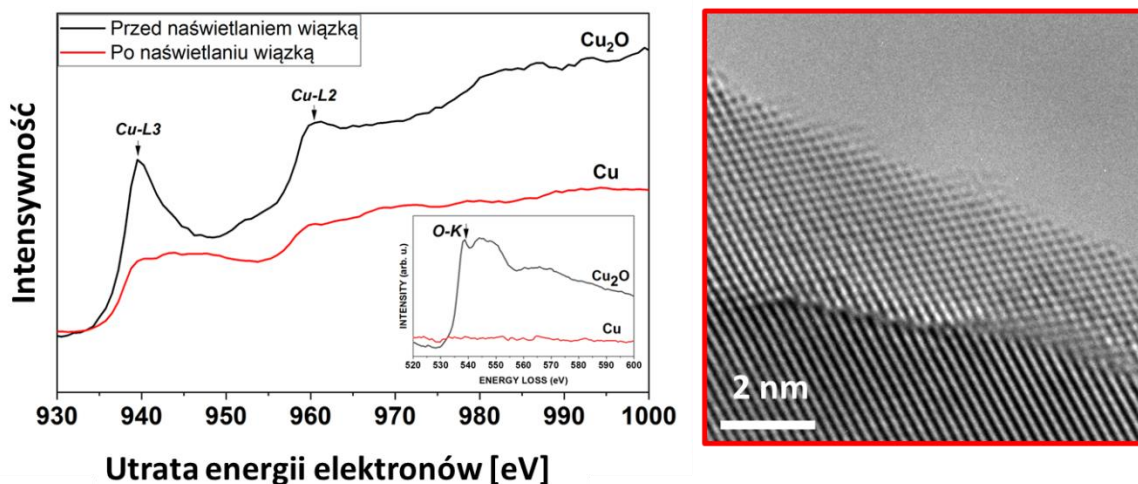
W celu określenia fazy nowej, rosnącej struktury zastosowano techniki symulacji obrazów HRTEM. Porównanie profili intensywności symulowanych obrazów kryształów Cu i Cu_2O z rzeczywistym obrazem HRTEM nowopowstałej cząstki wskazuje na zgodność między symulowaną strukturą Cu i rzeczywistym obrazem HRTEM (Ryc. 76).



Ryc. 76. Wyznaczanie fazy nowej struktury. Porównanie profili intensywności symulowanych obrazów HRTEM dla Cu i Cu₂O (prawa kolumna) z profilem intensywności rzeczywistego obrazu HRTEM (po lewej). Dopasowanie profili zaobserwowano dla symulowanego obrazu Cu.

f. ANALIZA SPEKTROSKOPOWA

Skład chemiczny próbki przed i po napromieniowaniu wiązką elektronową zbadano za pomocą spektroskopii EELS – pomiaru krawędzi absorpcji ELNES (ang. Energy Loss Near-Edge Structure). Krawędzie absorpcji miedzi L_{2,3} dla tego samego obszaru przed i po naświetleniu wiązką przedstawiono na Ryc. 77. Ostre piki na widmie Cu, tak zwane białe linie, zostały zidentyfikowane tylko w przypadku widma zebranego przed naświetleniem wiązką. Te białe linie są charakterystyczne dla tlenków metali przejściowych i w przypadku Cu₂O pojawiają się w wyniku hybrydyzacji stanów Cu i O [76], [100]. Metaliczna miedź nie wykazuje obecności białych linii, co wyraźnie widać na przedstawionym widmie po napromieniowaniu wiązką. Co więcej, analiza krawędzi tlenu O_K wykazała brak sygnału tlenu w próbce, po ekspozycji na wiązkę elektronową.



Ryc. 77. Porównanie widm EELS próbki Cu_2O przed i po napromieniowaniu wiązką elektronową, analiza widma Cu z wstawionym widmem O oraz obrazem HRTEM badanego obszaru.

g. REDUKCJA Cu_2O

Wyniki badań nowych struktur powstałych wskutek naświetlania wiązką elektronową w materiale Cu_2O (techniki symulacyjne oraz analiza EELS) wskazują na redukcję Cu_2O do miedzi. Jest to potwierdzenie badań przedstawionych przez Mawakiego i in. [99] na temat wpływu izopropanolu na redukcję tlenku miedzi, w określonych warunkach temperaturowych. Stwierdzono, że w temperaturze powyżej $100\text{ }^\circ\text{C}$ IPA ulegał rozkładowi do acetonu, a następnie dochodziło do uwalniania pary wodnej, powstałej z wodoru z IPA i z tlenu z tlenku miedzi, co skutkowało redukcją powierzchni tlenku miedzi.

W przedstawionych badaniach próbka Cu_2O została poddana działaniu izopropanolu podczas procesu eksfoliacji, a następnie ekspozycji na $120\text{ }^\circ\text{C}$ podczas procesu wyżarzania w próżni. Przypuszcza się, że pozostałości IPA na siatce wraz z wysoką temperaturą zapoczątkowały proces redukcji, obserwowany następnie *in situ* w transmisyjnym mikroskopie elektronowym. Redukcję tlenków metali można opisać modelem zarodkowania i wzrostu [97], w którym w obrębie macierzystego tlenku występują małe zarodki fazy metalicznej, od których następuje wzrost fazy zredukowanej. W przedstawionym eksperymencie wystawienie próbki Cu_2O na działanie izopropanolu i wysokiej temperatury musiało spowodować proces zarodkowania, a następnego wystawienie próbki na działanie wiązki elektronów wywołało proces wzrostu kryształów Cu.

W skali atomowej obserwowane zjawisko można wytłumaczyć wybiciem atomów tlenu z ich pozycji w sieci krystalicznej, spowodowane działaniem wiązki elektronowej, a następnie przegrupowaniem strukturalnym sieci. Wykazano, że redukcja tlenków miedzi opiera się na radiolitycznych procesach desorpcji tlenu i ten rodzaj uszkodzenia wiązką elektronową zależy od natężenia prądu wiązki [101]. Jest to zgodne z przedstawionymi wynikami, ponieważ dla niskich prądów wiązki elektronowej nie zarejestrowano żadnych zmian w badanych próbkach.

Zaobserwowane w trakcie badań zjawisko wzrostu kryształów Cu, otwiera możliwości zastosowania opisanej metody do tworzenia nowych, atomowo cienkich struktur Cu w obrębie próbki Cu_2O przy użyciu wiązki elektronowej.

WNIOSKI

W ramach przedstawionej wdrożeniowej pracy doktorskiej została opracowana i wdrożona usługa kompleksowych badań materiałów 2D, obejmująca pełen zakres badań od etapu przygotowania próbek do interpretacji otrzymanych wyników. Metodologia charakterystyki wrażliwej na działanie wiązki elektronowej, zróżnicowanej grupy materiałów 2D, w odniesieniu do poszczególnych badanych grup materiałów została przedstawiona w Załączniku 1 i stanowi ona podsumowanie wdrożenia usługi pomiarowej w laboratorium mikroskopii elektronowej. Procedura charakterystyki różnych materiałów 2D przy użyciu technik mikroskopii elektronowej ma charakter instrukcji dla użytkownika, wskazującej właściwy kierunek badań dla wybranej grupy materiałów. Kolorystyka strzałek odnosi się do różnych wykorzystanych technik, zielona poświata oznacza zalecany kierunek pomiarów.

Dla każdej z grup materiałów 2D została wyznaczona zalecana ścieżka badań w formie diagramu (Załącznik 1 – Instrukcja charakterystyki materiałów 2D przy użyciu technik mikroskopii elektronowej). Optymalne i zalecane ustawienia obrazowania HRTEM zostały wydzielone i przedstawione w tabeli w Załączniku 1. W przypadku dichalkogenków metali przejściowych proponowana procedura obejmuje: eksfoliację mechaniczną „scotch tape”, transfer materiału wspomagany PMMA, pomiary HRTEM przy napięciu przyspieszającym 60 kV z monochromatorem wiązki oraz zastosowanie technik symulacyjnych. W przypadku grafenu otrzymanego metodą CVD zalecany jest transfer bezpośredni materiału na siatki TEM i pomiary HRTEM przy napięciu przyspieszającym 80 kV lub 60 kV z trybem monochromatora wiązki. Dla monochalkogenków metali powinno się unikać stosowania długiej ekspozycji materiału na warunki atmosferyczne, a do obrazowania HREM stosować napięcie przyspieszające 300 kV, w połączeniu z krótkim czasem akwizycji obrazu. W przypadku Cu_2O zalecane warunki pomiarowe, to również napięcie wiązki 300 kV i niska dawka elektronów. Dla tego materiału zastosowanie izopropanolu i podwyższonej temperatury podczas preparatyki może skutkować redukcją Cu_2O do Cu. Podczas preparatyki dichalkogenków metali przejściowych oraz grafenu zalecane jest czyszczenie preparatów poprzez wyżarzanie w warunkach obniżonego ciśnienia. Dla wszystkich badanych materiałów zasadne jest wstępne obrazowanie mikroskopem świetlnym oraz skaningowym mikroskopem elektronowym.

1. PROCEDURA CHARAKTERYSTYKI MATERIAŁÓW 2D PRZY UŻYCIU TECHNIK MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ

Podsumowując, zaproponowana procedura, łącząca jakość analiz z szybkością pomiaru, obejmuje następujące etapy:

- Preparatyka próbek w rozumieniu transferu materiału na siatki TEM lub eksfoliacji materiału 2D z kryształu:
 - eksfoliacja w fazie ciekłej
 - eksfoliacja mechaniczna „scotch tape”
 - transfer wspomagany PMMA
 - transfer bezpośredni na siatkę TEM
 - transfer z użyciem ultradźwięków
 - czyszczenie próbki – wyżarzanie w warunkach obniżonego ciśnienia
- Obrazowanie wstępne próbek przy pomocy mikroskopii świetlnej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), łącznie z wysokorozdzielczym obrazowaniem SEM całych próbek.
- Precyzyjne dobranie parametrów pomiaru w transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM) do badanego materiału, w tym m. in. wysokiego napięcia, dawki elektronów, wzbudzenia monochromatora wiązki, czasu akwizycji i ustawienia korektora obrazu.
- Wysokorozdzielcze obrazowanie przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego (HRTEM), z użyciem dedykowanych dla danego materiału parametrów wiązki elektronowej.
- Określenie składu chemicznego, fazowego i struktury materiału:
 - widma dyspersji promieniowania rentgenowskiego (EDS),
 - widma strat energii elektronów (EELS),
 - obrazy dyfrakcji elektronowej SAED,
- Symulacje obrazów HRTEM z analizą ilości warstw materiału i rodzaju wzajemnego ułożenia warstw („stacking”).
- Badania *in situ* HRTEM materiałów dwuwymiarowych – obrazowanie wysokorozdzielcze wraz z akwizycją serii zdjęć, obrazującą działanie wiązki elektronowej na badany materiał, połączone z opisem mechanizmów interakcji wiązki elektronowej z próbką.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. R. Wallace, “The Band Theory of Graphite,” *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 9, pp. 622–634, 1947, doi: 10.2208/jsceja.64.452.
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and S. R. E., “C60: Buckminsterfullerene,” *Nature*, vol. 318, pp. 162–163, 1985.
- [3] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991.
- [4] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [5] K. Khan *et al.*, *Recent developments in emerging two-dimensional materials and their applications*, vol. 8, no. 2. Royal Society of Chemistry, 2020.
- [6] C. Luo, C. Wang, X. Wu, J. Zhang, and J. Chu, “*In Situ* Transmission Electron Microscopy Characterization and Manipulation of Two-Dimensional Layered Materials beyond Graphene,” *Small*, vol. 13, no. 35, pp. 1–18, 2017, doi: 10.1002/sml.201604259.
- [7] J. H. Warner *et al.*, “Structural transformations in graphene studied with high spatial and temporal resolution,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 8, pp. 500–504, 2009, doi: 10.1038/nnano.2009.194.
- [8] J. Kotakoski, C. H. Jin, O. Lehtinen, K. Suenaga, and A. V. Krasheninnikov, “Electron knock-on damage in hexagonal boron nitride monolayers,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 82, no. 11, 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.113404.
- [9] O. Cretu, Y. C. Lin, and K. Suenaga, “Inelastic electron irradiation damage in hexagonal boron nitride,” *Micron*, vol. 72, pp. 21–27, 2015, doi: 10.1016/j.micron.2015.02.002.
- [10] S. de Graaf and B. J. Kooi, “Radiation damage and defect dynamics in 2D WS₂: A low-voltage scanning transmission electron microscopy study,” *2D Mater.*, vol. 9, no. 1, 2022, doi: 10.1088/2053-1583/ac3377.
- [11] T. Lehnert, O. Lehtinen, G. Algara-Siller, and U. Kaiser, “Electron radiation damage mechanisms in 2D MoSe₂,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 3, pp. 2–3, 2017, doi: 10.1063/1.4973809.
- [12] R. Zan, Q. M. Ramasse, R. Jalil, T. Georgiou, U. Bangert, and K. S. Novoselov, “Control of radiation damage in MoS₂ by graphene encapsulation,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 11, pp. 10167–10174, 2013, doi: 10.1021/nn4044035.
- [13] N. Mounet *et al.*, “Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 13, no. 3, pp. 246–252, 2018, doi: 10.1038/s41565-017-0035-5.
- [14] Z. Li *et al.*, “Mechanisms of Liquid-Phase Exfoliation for the Production of Graphene,” *ACS Nano*, vol. 14, no. 9, pp. 10976–10985, 2020, doi: 10.1021/acsnano.0c03916.
- [15] X. Li *et al.*, “Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on

- copper foils,” *Science*, vol. 324, no. 5932, pp. 1312–1314, 2009, doi: 10.1126/science.1171245.
- [16] Y. Shi, H. Li, and L. J. Li, “Recent advances in controlled synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides via vapour deposition techniques,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 9, pp. 2744–2756, 2015, doi: 10.1039/c4cs00256c.
- [17] A. Roy *et al.*, “Structural and Electrical Properties of MoTe₂ and MoSe₂ Grown by Molecular Beam Epitaxy,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 11, pp. 7396–7402, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b00961.
- [18] S. M. Poh *et al.*, “Large Area Synthesis of 1D-MoSe₂ Using Molecular Beam Epitaxy,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 12, 2017, doi: 10.1002/adma.201605641.
- [19] M. Sprinkle *et al.*, “First direct observation of a nearly ideal graphene band structure,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 22, pp. 1–5, 2009.
- [20] K. I. Bolotin *et al.*, “Ultrahigh electron mobility in suspended graphene,” *Solid State Commun.*, vol. 146, no. 9–10, pp. 351–355, 2008, doi: 10.1016/j.ssc.2008.02.024.
- [21] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, and I. Calizo, “Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 3, pp. 902–907, 2008, doi: 10.1021/nl0731872.
- [22] R. R. Nair *et al.*, “Fine Structure Constant Defines,” *Science*, vol. 320, no. June, p. 1308, 2008, doi: 10.1126/science.1156965.
- [23] C. Lee *et al.*, “Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene,” *Science*, vol. 321, no. July, pp. 385–388, 2008.
- [24] Y. Wu *et al.*, “High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon,” *Nature*, vol. 472, no. 7341, pp. 74–78, 2011, doi: 10.1038/nature09979.
- [25] H. Jang, Y. J. Park, X. Chen, T. Das, M. Kim, and J. Ahn, “Graphene-Based Flexible and Stretchable Electronics,” *Adv. Mater.*, vol. 28, pp. 4184–4202, 2016, doi: 10.1002/adma.201504245.
- [26] X. Gan *et al.*, “Chip-integrated ultrafast graphene photodetector with high responsivity,” *Nat. Photonics*, vol. 7, no. September, pp. 883–887, 2013, doi: 10.1038/nphoton.2013.253.
- [27] J. D. Fowler, K. M. J. Allen, K. V. C. Tung, Y. Yang, R. B. Kaner, and B. H. Weiller, “Practical Chemical Sensors from Chemically Derived Graphene,” *ACS Nano*, vol. 3, no. 2, pp. 301–306, 2009.
- [28] J. Liu, L. Cui, and D. Losic, “Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications,” *Acta Biomater.*, vol. 9, no. 12, pp. 9243–9257, 2013, doi: 10.1016/j.actbio.2013.08.016.
- [29] F. Traversi *et al.*, “Detecting the translocation of DNA through a nanopore using graphene nanoribbons,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. December, pp. 939–945, 2013, doi: 10.1038/nnano.2013.240.
- [30] A. Splendiani *et al.*, “Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂,” *Nano Lett.*,

vol. 10, no. 4, pp. 1271–1275, 2010, doi: 10.1021/nl903868w.

- [31] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, “Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 13, pp. 2–5, 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.105.136805.
- [32] K. F. Mak and J. Shan, “Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides,” *Nat. Photonics*, vol. 10, no. 4, pp. 216–226, 2016, doi: 10.1038/nphoton.2015.282.
- [33] S. K. Balasingam, J. S. Lee, and Y. Jun, “Few-layered MoSe₂ nanosheets as an advanced electrode material for supercapacitors,” *Dalt. Trans.*, vol. 44, no. 35, pp. 15491–15498, 2015, doi: 10.1039/c5dt01985k.
- [34] R. J. Toh, Z. Sofer, J. Luxa, D. Sedmidubský, and M. Pumera, “3R phase of MoS₂ and WS₂ outperforms the corresponding 2H phase for hydrogen evolution,” *Chem. Commun.*, vol. 53, no. 21, pp. 3054–3057, 2017, doi: 10.1039/c6cc09952a.
- [35] B. Mortazavi, G. R. Berdiyurov, M. Makaremi, and T. Rabczuk, “Mechanical responses of two-dimensional MoTe₂; pristine 2H, 1T and 1T’ and 1T’/2H heterostructure,” *Extrem. Mech. Lett.*, vol. 20, pp. 65–72, 2018.
- [36] Q. Zhang and L. Fu, “Novel Insights and Perspectives into Weakly Coupled ReS₂ toward Emerging Applications,” *Chem*, vol. 5, no. 3, pp. 505–525, 2019, doi: 10.1016/j.chempr.2018.11.004.
- [37] A. S. Sarkar and E. Stratakis, “Recent Advances in 2D Metal Monochalcogenides,” *Adv. Sci.*, vol. 7, no. 2001655, pp. 1–36, 2020, doi: 10.1002/advs.202001655.
- [38] A. Tołłoczko *et al.*, “Optical properties of orthorhombic germanium selenide: an anisotropic layered semiconductor promising for optoelectronic applications,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 9, no. 41, pp. 14838–14847, 2021.
- [39] C. R. Dean *et al.*, “Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 10, pp. 722–726, 2010, doi: 10.1038/nnano.2010.172.
- [40] J. Park *et al.*, “Large-Area Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Pt Foil,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 8, pp. 8520–8528, 2014.
- [41] P. Kumbhakar *et al.*, “Emerging 2D metal oxides and their applications,” *Mater. Today*, vol. 45, no. May, pp. 142–168, 2021, doi: 10.1016/j.mattod.2020.11.023.
- [42] J. A. Phys, K. Crowley, and B. A. Holler, “Ultrathin 2D-oxides : A perspective on fabrication , structure , defect , transport , electron , and phonon properties,” *J. Appl. Phys.*, vol. 129, no. 220903, p. 1+27, 2021, doi: 10.1063/5.0051093.
- [43] J. Graciani, K. Mudiyansele, S. Arabia, F. Xu, and A. Baber, “Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO₂,” *Science (80-.)*, vol. 345, no. 6196, pp. 546–550, 2014, doi: 10.1126/science.1253057.
- [44] G. Zhao *et al.*, “Metal/oxide interfacial effects on the selective oxidation of primary alcohols,” *Nat. Commun.*, vol. 8, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1038/ncomms14039.
- [45] H. M. Wei, H. B. Gong, L. Chen, M. Zi, and B. Q. Cao, “Photovoltaic Efficiency

- Enhancement of Cu₂O Solar Cells.Pdf,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 10510–10515, 2012.
- [46] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, and J. I. Nomoto, “High-efficiency oxide solar cells with ZnO/Cu₂O heterojunction fabricated on thermally oxidized Cu₂O sheets,” *Appl. Phys. Express*, vol. 4, no. 6, pp. 2–5, 2011, doi: 10.1143/APEX.4.062301.
- [47] K. Yin *et al.*, “Unsupported single-atom-thick copper oxide monolayers,” *2D Mater.*, vol. 4, no. 1, 2017, doi: 10.1088/2053-1583/4/1/011001.
- [48] E. Kano *et al.*, “One-atom-thick 2D copper oxide clusters on graphene,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 11, pp. 3980–3985, 2017, doi: 10.1039/c6nr06874j.
- [49] M. J. Rust, M. Bates, and X. Zhuang, “Sub-diffraction-limit imaging by stochastic optical reconstruction microscopy (STORM),” *Nat. Methods*, vol. 3, no. 10, pp. 793–796, 2006, doi: 10.1038/nmeth929.
- [50] Y. Zhou *et al.*, “Quantitative secondary electron imaging for work function extraction at atomic level and layer identification of graphene,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. October 2015, pp. 4–11, 2016, doi: 10.1038/srep21045.
- [51] A. Castellanos-Gomez *et al.*, “Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping,” *2D Mater.*, vol. 1, no. 011002, pp. 1–8, 2014, doi: 10.1088/2053-1583/1/1/011002.
- [52] P. J. Zomer, M. H. D. Guimarães, J. C. Brant, N. Tombros, and B. J. Van Wees, “Fast pick up technique for high quality heterostructures of bilayer graphene and hexagonal boron nitride,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 1, 2014, doi: 10.1063/1.4886096.
- [53] H. Van Ngoc, Y. Qian, S. K. Han, and D. J. Kang, “PMMA-etching-free transfer of wafer-scale chemical vapor deposition two-dimensional atomic crystal by a water soluble polyvinyl alcohol polymer method,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. September, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1038/srep33096.
- [54] D. Ma *et al.*, “A universal etching-free transfer of MoS₂ films for applications in photodetectors,” *Nano Res.*, vol. 8, no. 11, pp. 3662–3672, 2015, doi: 10.1007/s12274-015-0866-z.
- [55] W. Regan *et al.*, “A direct transfer of layer-area graphene,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 11, pp. 2012–2015, 2010, doi: 10.1063/1.3337091.
- [56] B. Freitag, S. Kujawa, P. M. Mul, J. Ringnalda, and P. C. Tiemeijer, “Breaking the spherical and chromatic aberration barrier in transmission electron microscopy,” *Ultramicroscopy*, vol. 102, no. 3, pp. 209–214, Feb. 2005, doi: 10.1016/j.ultramic.2004.09.013.
- [57] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Springer US, 1996.
- [58] M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, E. Schwan, B. Kabius, and K. Urban, “A spherical-aberration-corrected 200kV transmission electron microscope,” *Ultramicroscopy*, vol. 75, no. 1, pp. 53–60, 1998, doi: [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(98\)00048-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(98)00048-5).
- [59] C. Kisielowski *et al.*, “Detection of Single Atoms and Buried Defects in Three

Dimensions by Aberration-Corrected Electron Microscope with 0.5-Å Information Limit,” *Microsc. Microanal.*, vol. 14, no. 5, pp. 469–477, 2008, doi: 10.1017/S1431927608080902.

- [60] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*. Springer, 1984.
- [61] R. F. Egerton, R. McLeod, F. Wang, and M. Malac, “Basic questions related to electron-induced sputtering in the TEM,” *Ultramicroscopy*, vol. 110, no. 8, pp. 991–997, 2010, doi: 10.1016/j.ultramic.2009.11.003.
- [62] R. F. Egerton, P. Li, and M. Malac, “Radiation damage in the TEM and SEM,” *Micron*, vol. 35, no. 6, pp. 399–409, 2004, doi: 10.1016/j.micron.2004.02.003.
- [63] R. F. Egerton, “Control of radiation damage in the TEM,” *Ultramicroscopy*, vol. 127, pp. 100–108, 2013, doi: 10.1016/j.ultramic.2012.07.006.
- [64] T. Lehnert, O. Lehtinen, G. Algara-Siller, and U. Kaiser, “Electron radiation damage mechanisms in 2D MoSe₂,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 3, 2017, doi: 10.1063/1.4973809.
- [65] H. P. Komsa, J. Kotakoski, S. Kurasch, O. Lehtinen, U. Kaiser, and A. V. Krasheninnikov, “Two-dimensional transition metal dichalcogenides under electron irradiation: Defect production and doping,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, no. 3, pp. 2–6, 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.109.035503.
- [66] D. Bouscaud, R. Pesci, S. Berveiller, and E. Patoor, “Estimation of the electron beam-induced specimen heating and the emitted X-rays spatial resolution by Kossel microdiffraction in a scanning electron microscope,” *Ultramicroscopy*, vol. 115, pp. 115–119, 2012, doi: 10.1016/j.ultramic.2012.01.018.
- [67] B. Fritsch *et al.*, “Accessing local electron-beam induced temperature changes during: *In situ* liquid-phase transmission electron microscopy,” *Nanoscale Adv.*, vol. 3, no. 9, pp. 2466–2474, 2021, doi: 10.1039/d0na01027h.
- [68] J. A. Rodríguez-Manzo, Z. J. Qi, A. Crook, J. H. Ahn, A. T. C. Johnson, and M. Drndić, “*In Situ* Transmission Electron Microscopy Modulation of Transport in Graphene Nanoribbons,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 4, pp. 4004–4010, 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b01419.
- [69] Z. Liao *et al.*, “*In-situ* stretching patterned graphene nanoribbons in the transmission electron microscope,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–7, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-00227-3.
- [70] X. Liu *et al.*, “Top-down fabrication of sub-nanometre semiconducting nanoribbons derived from molybdenum disulfide sheets,” *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1776, 2013, doi: 10.1038/ncomms2803.
- [71] X. Zhao *et al.*, “Engineering and modifying two-dimensional materials by electron beams,” *MRS Bull.*, vol. 42, no. 9, pp. 667–676, 2017, doi: 10.1557/mrs.2017.184.
- [72] H. J. Park, G. H. Ryu, and Z. Lee, “Hole Defects on Two-Dimensional Materials Formed by Electron Beam Irradiation: Toward Nanopore Devices,” *Appl. Microsc.*, vol. 45, no. 3, pp. 107–114, 2015, doi: 10.9729/am.2015.45.3.107.

- [73] J. Feng *et al.*, “Identification of single nucleotides in MoS₂ nanopores.,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 12, pp. 1070–1076, Dec. 2015, doi: 10.1038/nnano.2015.219.
- [74] I. G. Gonzalez-Martinez *et al.*, “Room Temperature *in situ* Growth of B/BO_x Nanowires and BO_x Nanotubes,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 2, pp. 799–805, Feb. 2014, doi: 10.1021/nl404147r.
- [75] M. Y. Yen, C. W. Chiu, F. R. Chen, J. J. Kai, C. Y. Lee, and H. T. Chiu, “Convergent Electron Beam Induced Growth of Copper Nanostructures: Evidence of the Importance of a Soft Template,” *Langmuir*, vol. 20, no. 2, pp. 279–281, 2004, doi: 10.1021/la035470w.
- [76] Y. Ito, H. Jain, and D. B. Williams, “Electron-beam induced growth of Cu nanoparticles in silica glass matrix,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 24, pp. 3793–3795, 1999, doi: 10.1063/1.125458.
- [77] J. Zhao *et al.*, “Free-standing single-atom-thick iron membranes suspended in graphene pores,” *Science (80-.)*, vol. 343, no. 6176, pp. 1228–1232, 2014, doi: 10.1126/science.1245273.
- [78] M. R. Müller *et al.*, “Visibility of two-dimensional layered materials on various substrates,” *J. Appl. Phys.*, vol. 118, no. 14, 2015, doi: 10.1063/1.4930574.
- [79] H. Gonçalves, J. Fernandes, C. Moura, P. Schellenberg, M. Belsley, and L. Alves, “Easy process to obtain suspended graphene flakes on TEM grids,” *Mater. Res. Express*, vol. 2, no. 5, 2015, doi: 10.1088/2053-1591/2/5/055602.
- [80] T. K. Mukhopadhyay and A. Datta, “Deciphering the role of solvents in the liquid phase exfoliation of hexagonal boron nitride: A molecular dynamics simulation study,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 1, pp. 811–822, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b09446.
- [81] A. Raza *et al.*, “Advances in Liquid-Phase and Intercalation Exfoliations of Transition Metal Dichalcogenides to Produce 2D Framework,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 14, pp. 1–46, 2021, doi: 10.1002/admi.202002205.
- [82] X. Gu *et al.*, “Method of ultrasound-assisted liquid-phase exfoliation to prepare graphene,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 58, no. June, p. 104630, 2019, doi: 10.1016/j.ultsonch.2019.104630.
- [83] L. Yuan *et al.*, “A reliable way of mechanical exfoliation of large scale two dimensional materials with high quality,” *AIP Adv.*, vol. 6, no. 12, 2016, doi: 10.1063/1.4967967.
- [84] T. Uwanno, Y. Hattori, T. Taniguchi, K. Watanabe, and K. Nagashio, “Fully dry PMMA transfer of graphene on h-BN using a heating/ cooling system,” *2D Mater.*, vol. 2, no. 4, 2015, doi: 10.1088/2053-1583/2/4/041002.
- [85] M. Tripathi *et al.*, “Cleaning graphene: Comparing heat treatments in air and in vacuum,” *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 11, no. 8, 2017, doi: 10.1002/pssr.201700124.
- [86] J. Shi *et al.*, “3R MoS₂ with Broken Inversion Symmetry: A Promising Ultrathin Nonlinear Optical Device,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 30, pp. 1–9, 2017, doi:

10.1002/adma.201701486.

- [87] J. M. Titchmarsh, "Comparison of high spatial resolution in EDX and EELS analysis," *Ultramicroscopy*, vol. 28, no. 1, pp. 347–351, 1989, doi: [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(89\)90322-7](https://doi.org/10.1016/0304-3991(89)90322-7).
- [88] C. J. Russo and J. A. Golovchenko, "Atom-by-atom nucleation and growth of graphene nanopores," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 109, no. 16, pp. 5953–5957, 2012, doi: [10.1073/pnas.1119827109](https://doi.org/10.1073/pnas.1119827109).
- [89] J. C. Meyer *et al.*, "Accurate measurement of electron beam induced displacement cross sections for single-layer graphene," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 19, pp. 1–6, 2012, doi: [10.1103/PhysRevLett.108.196102](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.196102).
- [90] J. Zubeltzu, A. Chuvilin, F. Corsetti, A. Zurutuza, and E. Artacho, "Knock-on damage in bilayer graphene: Indications for a catalytic pathway," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 88, no. 24, 2013, doi: [10.1103/PhysRevB.88.245407](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.245407).
- [91] Ç. Ö. Girit *et al.*, "Graphene at the Edge: Stability and Dynamics," *Science*, vol. 323, no. 5922, pp. 1705–1708, 2009, doi: [10.1126/science.1166999](https://doi.org/10.1126/science.1166999).
- [92] H. T. Quang *et al.*, "In Situ Observations of Free-Standing Graphene-like Mono- and Bilayer ZnO Membranes," *ACS Nano*, vol. 9, no. 11, pp. 11408–11413, 2015, doi: [10.1021/acsnano.5b05481](https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05481).
- [93] L. Zhao, H. Q. Ta, R. G. Mendes, A. Bachmatiuk, and M. H. Rummeli, "In Situ Observations of Freestanding Single-Atom-Thick Gold Nanoribbons Suspended in Graphene," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 12, 2020, doi: [10.1002/admi.202000436](https://doi.org/10.1002/admi.202000436).
- [94] E. Sutter, B. Zhang, M. Sun, and P. Sutter, "Few-Layer to Multilayer Germanium(II) Sulfide: Synthesis, Structure, Stability, and Optoelectronics," *ACS Nano*, vol. 13, no. 8, pp. 9352–9362, Aug. 2019, doi: [10.1021/acsnano.9b03986](https://doi.org/10.1021/acsnano.9b03986).
- [95] L. Zhang *et al.*, "In situ study on stability of copper oxide nanomaterials by e-beam irradiation," *Mater. Lett.*, vol. 156, pp. 134–137, 2015, doi: [10.1016/j.matlet.2015.04.028](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.04.028).
- [96] H. Liu *et al.*, "Atomic-scale observation of a two-stage oxidation process in Cu₂O," *Nano Res.*, vol. 10, no. 7, pp. 2344–2350, 2017, doi: [10.1007/s12274-017-1429-2](https://doi.org/10.1007/s12274-017-1429-2).
- [97] L. Zou, J. Li, D. Zakharov, E. A. Stach, and G. Zhou, "In situ atomic-scale imaging of the metal/oxide interfacial transformation," *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2017, doi: [10.1038/s41467-017-00371-4](https://doi.org/10.1038/s41467-017-00371-4).
- [98] M. Li *et al.*, "In situ Atomic Scale Observation of Cu₂O Reduction Under Methanol," *Microsc. Microanal.*, vol. 25, no. S2, pp. 1866–1867, 2019, doi: [10.1017/s1431927619010067](https://doi.org/10.1017/s1431927619010067).
- [99] T. Mawaki *et al.*, "Modification of copper and copper oxide surface states due to isopropyl alcohol treatment toward area-selective processes," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 39, no. 013403, 2021, doi: [10.1116/6.0000618](https://doi.org/10.1116/6.0000618).
- [100] V. J. Keast, A. J. Scott, R. Brydson, D. B. Williams, and J. Bruley, "Electron energy-loss near-edge structure - A tool for the investigation of electronic structure on the

nanometre scale,” *J. Microsc.*, vol. 203, no. 2, pp. 135–175, 2001, doi: 10.1046/j.1365-2818.2001.00898.x.

[101] N. Jiang, “Electron beam damage in oxides: A review,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 79, no. 1, 2015, doi: 10.1088/0034-4885/79/1/016501.

SPIS ILUSTRACJI

Ryc. 1. Przedstawiciele grup materiałów dwuwymiarowych oraz dostępność informacji w literaturze o optymalizacji pomiarów technikami mikroskopii elektronowej.	23
Ryc. 2. Model struktury krystalicznej monowarstwy grafenu.	25
Ryc. 3. Model struktury krystalicznej monowarstwy dichalkogenków metali przejściowych	26
Ryc. 4. Model struktury krystalicznej monowarstwy GeS.	27
Ryc. 5. Model struktury krystalicznej monowarstwy heksagonalnego azotku boru.	28
Ryc. 6. Model struktury krystalicznej monowarstwy tlenków metali.	29
Ryc. 7. Model struktury krystalicznej monowarstwy silicenu.	30
Ryc. 8. Wysokorozdzielczy obraz SEM-SE podłoża Si z eksfoliowanymi płatkami WSe ₂	33
Ryc. 9. Schemat budowy mikroskopu TEM oraz HRTEM.	34
Ryc. 10. Przykład zastosowania spektroskopii strat energii elektronów dla materiałów dwuwymiarowych – widmo EELS monowarstwy hBN.	35
Ryc. 11. Przykład zastosowania technik dyfrakcji elektronowej do badań jakości grafenu	36
Ryc. 12. Schematyczna ilustracja różnych rodzajów transferu materiałów dwuwymiarowych z podłoża do siatki TEM lub inne podłoża.	38
Ryc. 13. Schemat tworzenia aberracji soczewek w mikroskopie elektronowym.	43
Ryc. 14. Funkcja przenoszenia kontrastu (CTF) dla mikroskopu Titan (FEI)	45
Ryc. 15. Porównanie obrazów HRTEM WS ₂ , zebranych przy napięciu 60 kV z użyciem monochromatora wiązki oraz bez monochromatora.	46
Ryc. 16. Sygnały powstające w transmisyjnym mikroskopie elektronowym w skutek oddziaływania wiązki elektronowej z materiałem próbki.	47
Ryc. 17. Rozpraszanie elektronów na atomie w mikroskopie elektronowym.	48
Ryc. 18. Rodzaje uszkodzeń próbki w mikroskopie TEM powodowanych oddziaływaniami z wiązką elektronową.	49
Ryc. 19. Schemat przebiegu bezpośredniego transferu eksfoliowanych płatków dichalkogenków metali przejściowych.	59
Ryc. 20. Mocowanie siatki TEM na podłożu – metoda bezpośredniego transferu.	60
Ryc. 21. Schemat przebiegu transferu wspomaganego PMMA materiałów dwuwymiarowych	61
Ryc. 22. Schemat przebiegu transferu materiałów dwuwymiarowych z użyciem ultradźwięków.	62

Ryc. 23. Symulacje komputerowe obrazów HRTEM MoSe ₂ , wykonane przy użyciu oprogramowania JEMS, z uwzględnieniem różnych parametrów pomiarowych.	64
Ryc. 24. Obrazy TEM i HRTEM płatków MoTe ₂ eksfoliowanych z użyciem różnych rozpuszczalników.	65
Ryc. 25. Obrazy TEM i HRTEM płatków różnych przedstawicieli dichalkogenków metali przejściowych eksfoliowanych z użyciem 45% etanolu w wodzie.	66
Ryc. 26. Obrazy z mikroskopu świetlnego eksfoliowanych mechanicznie płatków dichalkogenków metali przejściowych.....	67
Ryc. 27. Obrazy TEM oraz HRTEM warstwy MoS ₂ (z syntezy CVD) przeniesionej na siatkę TEM przy użyciu transferu wykorzystującego ultradźwięki.....	69
Ryc. 28. Obrazy TEM płatków WS ₂ przeniesionych na siatkę TEM przy użyciu transferu wykorzystującego ultradźwięki.	69
Ryc. 29. Wysokorozdzielcze obrazy SEM całego podłoża krzemowego z płatkami WS ₂ przed transferem oraz siatki TEM z płatkami WS ₂ po transferze	70
Ryc. 30. Przykład szukania i identyfikacji poszczególnych płatków MoTe ₂ przed i po transferze na siatkę TEM.....	71
Ryc. 31. Test siatki miedzianej z filmem węglowym typu lacey do zastosowania w transferze bezpośrednim.	71
Ryc. 32. Jakość złotych siatek TEM z filmem węglowym typu lacey, po transferze bezpośrednim.....	72
Ryc. 33. Jakość miedzianych siatek TEM Quantifoil®, po transferze z warstwą ochronną PMMA	72
Ryc. 34. Obrazy SEM zidentyfikowanych płatków przed transferem bezpośrednim i po transferze, dla wybranych dichalkogenków metali przejściowych.	73
Ryc. 35. Obrazy SEM zidentyfikowanych płatków przed transferem wspomaganym PMMA i po transferze, dla badanych dichalkogenków metali przejściowych.....	74
Ryc. 36. Obrazy HRTEM płatków WSe ₂ przeniesionych metodą bezpośrednią oraz metodą wspomaganą PMMA	75
Ryc. 37. Obrazy HRTEM próbki MoTe ₂ przed czyszczeniem siatki w wysokiej temperaturze pod próżnią i po czyszczeniu.....	76
Ryc. 38. Ustalenie rodzaju wzajemnego ułożenia warstw w eksfoliowanym płatku MoS ₂	78
Ryc. 39. Wyznaczanie ilości warstw w eksfoliowanym płatku 2H-MoS ₂	79
Ryc. 40. Obrazy TEM oraz HRTEM płatka MoS ₂ po transferze metodą wspomaganą PMMA, wraz z symulowanym obrazem TEM danego materiału.	80

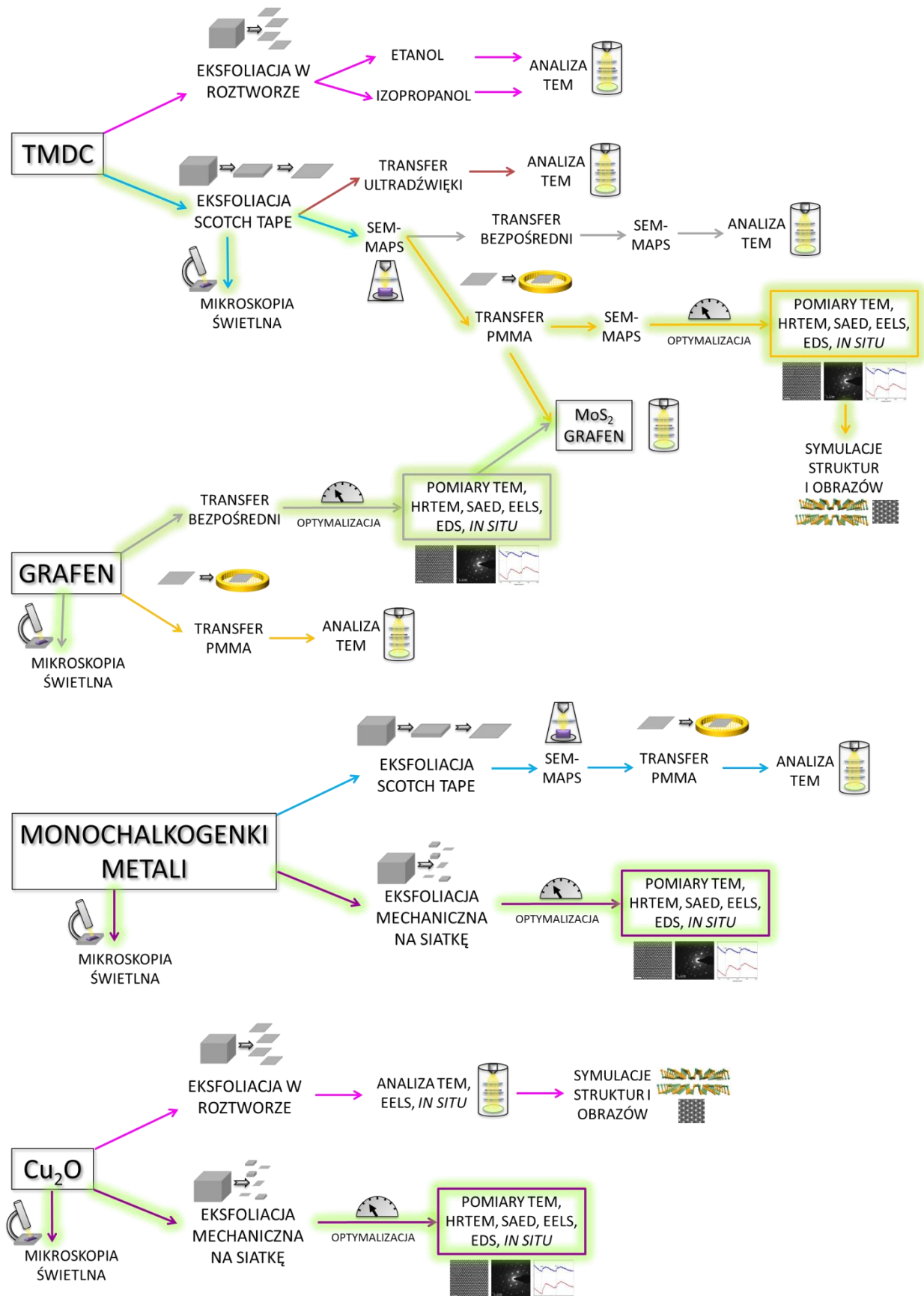
Ryc. 41. Obrazy TEM oraz HRTEM płatka MoSe ₂ po transferze metodą wspomaganą PMMA, wraz z symulowanym obrazem TEM danego materiału	81
Ryc. 42. Obrazy TEM oraz HRTEM płatka MoTe ₂ po transferze metodą wspomaganą PMMA, wraz z symulowanym obrazem TEM danego materiału.	81
Ryc. 43. Obrazy TEM oraz HRTEM płatka WS ₂ po transferze metodą wspomaganą PMMA, wraz z symulowanym obrazem TEM danego materiału	82
Ryc. 44. Obrazy TEM oraz HRTEM płatka WSe ₂ po transferze metodą wspomaganą PMMA, wraz z symulowanym obrazem TEM danego materiału.	82
Ryc. 45. Obrazy TEM oraz HRTEM płatka ReS ₂ po transferze metodą wspomaganą PMMA, wraz z symulowanym obrazem TEM danego materiału	83
Ryc. 46. Obrazy dyfrakcji elektronowej SAED dichalkogenków metali przejściowych.	84
Ryc. 47. Widma EDS dichalkogenków metali przejściowych.	85
Ryc. 48. Przykładowe widmo EELS dichalkogenków metali przejściowych – MoTe ₂	86
Ryc. 49. Obserwacje niszczenia próbki MoS ₂ pod wpływem działania wiązki elektronowej.	87
Ryc. 50. Niszczenie próbki MoS ₂ pod wpływem działania wiązki elektronowej – powstawanie nanowstążek.	87
Ryc. 51. Porównanie dwóch metod transferu grafenu na siatki TEM – obrazy SEM przeniesionych warstw.	89
Ryc. 52. Porównanie dwóch metod transferu grafenu na siatki TEM – obrazy TEM i HRTEM przeniesionych warstw.	90
Ryc. 53. Optymalizacja pomiarów HRTEM grafenu – wpływ napięcia przyspieszającego.	91
Ryc. 54. Wpływ ostrości obrazu oraz powiększenia na obrazowanie struktury krystalicznej grafenu.	92
Ryc. 55. Pomiar HRTEM warstwy grafenu w zoptymalizowanych warunkach – zdjęcia HRTEM, wraz z oznaczeniem ilości warstw.	92
Ryc. 56. Wpływ wiązki elektronowej na próbkę grafenu, tworzenie i powiększanie się porów w obrębie monowarstwy.	93
Ryc. 57. Wstępna ocena SEM i TEM i HRTEM próbek MoS ₂ na monowarstwie grafenu.	96
Ryc. 58. Optymalizacja pomiarów HRTEM MoS ₂ na grafenie – wpływ napięcia przyspieszającego.	96
Ryc. 59. Potwierdzenie ilości warstw grafenu w strukturze MoS ₂ /grafen.	97
Ryc. 60. Symulacje struktur krystalicznych MoS ₂ na grafenie dla 1, 2, 3 i 4-warstwowego płatka MoS ₂ oraz odpowiadający im obraz HRTEM.	98

Ryc. 61. Wyznaczanie ilości warstw eksfoliowanego płátka MoS ₂ w strukturze MoS ₂ /grafen.	99
Ryc. 62. Próba eksfoliacja mechaniczna „scotch tape” kryształu GeS oraz transferu wspomagane PMMA.	100
Ryc. 63. Zaobserwowane zmiany w próbkach monochalkogenków metali, powstałe wskutek działania wiązki elektronowej przy napięciu przyspieszającym 80 kV.	101
Ryc. 64. Obrazy HRTEM monochalkogenków metali zabrane przy optymalnych ustawieniach wiązki elektronowej.....	102
Ryc. 65. Analiza strukturalna GeS..	103
Ryc. 66. Analiza strukturalna GeSe.....	103
Ryc. 67. Różnice w składzie chemicznym fazy amorficznej i krystalicznej w próbce GeSe.	104
Ryc. 68. Obraz SEM kryształu Cu ₂ O, wzór XRD próbki proszku Cu ₂ O, modele struktury krystalicznej objętościowego kryształu Cu ₂ O oraz teoretycznej monowarstwy Cu ₂ O.	106
Ryc. 69. Widmo SEM-EDS kryształu Cu ₂ O, wraz z korespondującym zdjęciem SEM.....	106
Ryc. 70. Optymalizacja pomiarów HRTEM dla próbki Cu ₂ O. Obrazy HRTEM zebrane przy różnych napięciach przyspieszających.	108
Ryc. 71. Obrazy HRTEM próbki Cu ₂ O uzyskane przy optymalnym ustawieniu wiązki elektronowej.	108
Ryc. 72. Obrazy TEM próbki Cu ₂ O, eksfoliowanej w izopropanolu i poddanej działaniu wiązki elektronowej.....	109
Ryc. 73. Obrazy HRTEM próbki Cu ₂ O, eksfoliowanej w izopropanolu i poddanej działaniu wiązki elektronowej.....	109
Ryc. 74. Seria obrazów TEM obrazująca wpływ wiązki elektronowej na próbkę Cu ₂ O eksfoliowaną w izopropanolu, z pomiarami wymiarów rosnących struktur.	110
Ryc. 75. Seria obrazów HRTEM, obrazująca wpływ wiązki elektronowej na próbkę Cu ₂ O, eksfoliowaną w izopropanolu.	111
Ryc. 76. Wyznaczanie fazy nowej struktury. Porównanie profili intensywności symulowanych obrazów HRTEM dla Cu i Cu ₂ O.....	112
Ryc. 77. Porównanie widm EELS próbki Cu ₂ O przed i po napromieniowaniu wiązką elektronową.....	113

ZAŁĄCZNIK 1

**Instrukcja charakterystyki materiałów 2D przy użyciu technik
mikroskopii elektronowej**

DIAGRAM PRZEDSTAWIAJĄCY PROCEDURĘ CHARAKTERYSTYKI RÓŻNYCH MATERIAŁÓW 2D PRZY UŻYCIU TECHNIK MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ



**TABELA ZALECANYCH USTAWIEŃ MIKROSKOPU DLA POMIARÓW HRTEM
RÓŻNYCH GRUP MATERIAŁÓW DWUWYMIAROWYCH**

MATERIAŁ	Wysokie napięcie	Wzbudzenie monochromatora /rozdzielczość energetyczna	Dawka elektronów	Czas akwizycji obrazu	Ustawienia korektora obrazu
DICHALKOGENKI METALI PRZEJŚCIOWYCH: MoSe ₂ , MoS ₂ , MoTe ₂ , WSe ₂ , WS ₂ , ReS ₂	60 kV	0,3 – 0,35 (odczyt z monochromatora) 0,25 – 0,3 eV (odczyt z EELS)	1500 – 1800 e/Å ² s	2 – 3 s	Aberracje wyższego rzędu < 1 μm Aberracje niższego rzędu < 50 nm
MONOCHALKOGENKI METALI: GeS, GeSe	300 kV	nie wymagane	< 1500 e/Å ² s	0,5 – 1s	Aberracje wyższego rzędu < 500 nm Aberracje niższego rzędu < 20 nm
GRAFEN	80 kV 60 kV	Przy 80 kV: nie wymagane, Przy 60 kV: 0,3 – 0,35 (odczyt z monochromatora) 0,25 – 0,3 eV (odczyt z EELS)	> 1500 e/Å ² s	1 – 2 s	Dla 80 kV: Aberracje wyższego rzędu < 800 nm Aberracje niższego rzędu < 40 nm Dla 60 kV: Aberracje wyższego rzędu < 1 μm Aberracje niższego rzędu < 50 nm
TLENEK MIEDZI (I)	300 kV	nie wymagane	< 1000 e/Å ² s	3 – 5 s	Aberracje wyższego rzędu < 500 nm Aberracje niższego rzędu < 20 nm

ZAŁĄCZNIK 2

**Zbiór filmów ilustrujących *in situ* oddziaływania wiązki
elektronowej z materiałami dwuwymiarowymi**