

Warszawa, 29 września 2022 r.

dr hab. Sławomir Kret  
Instytut Fizyki  
Polskiej Akademii Nauk  
Al. Lotników 32/46  
02-668 Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Anny Siudzińskiej zatytułowanej:  
„In-situ badania oddziaływań materiałów dwuwymiarowych z wiązką elektronową  
w transmisyjnym mikroskopie elektronowym.

Rozprawa doktorska mgr Anny Siudzińskiej wykonana w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” Ministerstwa Edukacji i Nauki, I edycja (nr umowy 7/DW/2017/01/1) podejmuje bardzo istotne zagadnienie badań materiałów dwuwymiarowych (2D) metodami transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Podjęcie tego tematu jest szczególnie istotne i aktualne w momencie rosnącego zainteresowania i wykorzystywania materiałów 2D w praktyce i możliwej komercjalizacji struktur i przyrządów opartych na nich. Badanie materiałów w postaci mono-atomowych warstw jest wyzwaniem samym w sobie. Najtrudniejszym zagadnieniem wydaje się przeniesienie tak delikatnej struktury do wnętrza mikroskopu TEM w stanie niezmienionym. Same obserwacje i zastosowanie wiązki elektronowej może zniszczyć całkowicie lub zmienić strukturę badanego obiektu. Interpretacja otrzymanych obrazów HRTEM wymaga szczególnej uwagi, a w przypadku prowadzenia badań rutynowych, opracowania nieskomplikowanych ale niezawodnych procedur identyfikacji struktury. Tego trudnego zadania podjęła się pani mgr Anna Siudzińska w swej rozprawie doktorskiej. Praca dotyczy dużej grupy materiałów 2D najczęściej obecnie wykorzystywanych takich jak: dichalkogenki metali przejściowych (TMDC): MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, MoTe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, ReS<sub>2</sub>, monochalkogenki metali: GeSe, GeS, grafen, Cu<sub>2</sub>O, otrzymywanych metodą eksfoliacji lub osadzania na podłożu metodami CVD.

Rozprawa podzielona jest na kilka rozdziałów.

W rozdziale 1 autorka dokonuje przeglądu literatury pod kątem własności struktury i metod otrzymywania materiałów 2D skupiając uwagę na materiałach będących przedmiotem rozprawy. Przegląd jest wystarczająco szczegółowy i zawiera wszystkie informacje niezbędne do wprowadzenia czytelnika w temat materiałów 2D, w tym poglądowe obrazy struktury krystalicznej tych materiałów.

W rozdziale 2 autorka bardzo ogólnie opisuje podstawy zastosowanych metod badawczych SEM i TEM wykorzystanych w pracy.

W rozdziale 3 znacznie obszerniej przedstawia „wysokorozdzielczą Mikroskopię Elektronową” HRTEM. Na uznanie zasługuje syntetyczny opis tworzenia obrazów wysokorozdzielczych. Autorka skupia się na aspektach praktycznych badań HRTEM najistotniejszych z punktu widzenia materiałów 2D. Autorka omawia wpływ głównych aberracji układu soczewek magnetycznych: aberracji sferycznej, chromatycznej i astygmatyzm na odwzorowanie struktury krystalicznej preparatu. Definiuje pojęcie funkcji przenoszenia kontrastu (CTF) i jej znaczenie przy interpretacji obrazów HRTEM (między innymi określa warunki dla odwzorowania atomów, jako „jasne” lub „ciemne”). Cenne jest omówienie znaczenia zastosowania monochromatora przy obrazowaniu HRTEM dla niskich napięć przyspieszających. Szkoda, że nie została w tym miejscu pokazana różnica w CTF przy włączonym i wyłączonym monochromatorze.

W kontekście obszernego wykorzystania symulacji obrazów HRTEM w pracy, niewystarczający jest opis metod i parametrów symulacji obrazów HRTEM, a w szczególności zastosowanego algorytmu „multislice”. Czy dla tak cienkich struktur stosuje się dzielenie ich na plasterki a jeśli tak to, jakie powinny być grubości plasterków? Czy korzystano z superkomórek, a jeśli tak to jak je tworzą?

W rozdziale 4 autorka rozpatruje różnorakie oddziaływania wiązki elektronowej z atomami i kryształami. Omawia zagadnienia niszczenia struktury związane z wybijaniem atomów „knock-on damage”, uszkodzenia na drodze radiolizy oraz wzrostu temperatury w zależności od materiału i energii elektronów. W tym miejscu przydałby się komentarz na ile mechanizmy niszczenia materiałów 2D są istotniejsze niż w przypadku trójwymiarowych kryształów ( tzn typowego preparatu TEM z kryształu objętościowego).

W części eksperymentalnej Autorka szczegółowo przedstawia opracowaną przez siebie metodologię badawczą, od etapu pozyskiwania materiałów 2D, poprzez techniki transferu tych materiałów na siatkę TEM, optymalizację parametrów obserwacji, aż po szybką metodę identyfikacji struktury.

Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że w zależności od grupy materiałów, dzięki systematycznej kontroli całego procesu otrzymywania i transferu do TEM z wykorzystaniem mikroskopii optycznej i skaningowej określiła optymalną ścieżkę postępowania dla poszczególnych klas materiałów 2D. Takie podejście, pozwala dodatkowo na charakteryzację poszczególnych fragmentów materiału w całym procesie i pozwala na badania korelacyjne różnymi metodami tych samych obiektów.

Autorka zaobserwowała, że poszczególne klasy materiałów 2D zupełnie odmiennie reagują na wiązkę elektronową. Dzięki optymalizacji warunków obserwacji udało się Jej dobrać i przetestować odpowiednie parametry do każdej grupy materiałów by uzyskać wysokorozdzielcze obrazy struktury pozwalające na ich identyfikację. Przykładowo stwierdziła, że dla dichalkogenków najbardziej odpowiednie będzie napięcie 60kV ale niezbędne jest zastosowanie monochromatora dla uzyskania obrazów o dostatecznej rozdzielczości. Niestety konieczność stosowania monochromatora ogranicza w dużym stopniu stosowalność takiego podejścia ze względu na niewielką dostępność tego rodzaju sprzętu. Należy mieć nadzieję, że sytuacja w tym zakresie będzie się poprawiać i da się tą metodologię zastosować w większej liczbie laboratoriów. Z kolei dla tlenku miedzi bardziej odpowiednie okazało się napięcie 300kV i obserwacje w warunkach słabej wiązki.

Zebrane doświadczenia zostały przedstawione w formie syntetycznych diagramów i tabel co stanowi przedmiot wdrożenia procedury badawczej w laboratorium Port dysponującego tego rodzaju unikatową aparaturą .

Istotnym etapem wdrożenia jest opracowanie metody identyfikacji struktury materiałów 2D ( ilość warstw, identyfikacja politypów) w oparciu o porównanie obrazów symulowanych na podstawie modelu struktury z obrazami eksperymentalnymi.

Proponowaną metodologię zaprezentowano dla konkretnych przypadków w tym:

Identyfikacji faz 2H, 1T , 3R na przykładzie MoS<sub>2</sub> , określanie ilości warstw na przykładzie fazy 2H-MoS<sub>2</sub> oraz heterostruktury MoSe<sub>2</sub> na grafenie.

Zgodność modelu z eksperymentem oceniana jest na podstawie „dopasowania” profili intensywności obrazu symulowanego i eksperymentalnego. Procedura ta w formie, jakiej przedstawiono ją w pracy budzi szereg wątpliwości.

Nie podano istotnych parametrów symulacji, umożliwiających ich odtworzenie, takich jak: wartości aberracji zmierzonych przez korektor, a użytych w symulacjach, średnicy apertury obiektywu, jeśli była zastosowana, dokładność próbkowania (wielkość piksela) i MTF kamery. Nie podano, jakie konkretnie rozmycie energetyczne przyjęto dla danej symulacji. W innym miejscu Autorka pisze, że rozdzielczość energetyczna była w zakresie od 0,3 do 0,09 eV czy ta różnica ma znaczenie? Czy

uwzględniono zbieżność wiązki elektronów, której wydaje się, że nie da się uniknąć przy pracy z monochromatorem w dwusoczewkowym trybie pracy kondensora? Istotne jest rozogniskowanie i konkretne wartości aberracji C3 dla danej symulacji, ponieważ, jak wiadomo z literatury na kontrast, czyli profil intensywności, wpływ tych dwóch parametrów jest kluczowy i może w znaczący sposób zmienić kształt i przesuniecie maksimum profilu względem pozycji atomowych, (o czym zresztą Doktorantka wspomina we wstępie teoretycznym). Doktorantka nie podaje metody stosowanej do określenia rozogniskowania obrazów eksperymentalnych. Nie jest jasne czy porównywano jeden, czy też serie obrazów symulowanych, z serią obrazów eksperymentalnych.

Sposób oceny zgodności obrazu symulowanego z eksperymentalnym nie jest opisany. Czy porównywano znormalizowane intensywności? Jeśli tak to jak je normalizowano? Jaki był kontrast w przypadku obrazu eksperymentalnego a jaki symulowanego ( np. w % w stosunku do próżni)?

Jakie były kryteria oceny zgodności profili symulowanych i eksperymentalnych? Przykładowo, dlaczego uznano, że na ryc. 61 3 warstwy dają lepsze dopasowanie niż 2 warstwy MoS<sub>2</sub>? Dlaczego na rycinie 61 symulacja amplituda oscylacji w obszarze grafenu zmienia się - jest największa dla 1 warstwy i jest najmniejsza dla 4 warstw?

Czy autorka rozważała użycie dwuwymiarowych funkcji korelacji pomiędzy obrazami symulowanymi i eksperymentalnymi? A jeśli nie to, dlaczego?

Rozumiem, że zaproponowana metoda ma tylko określić ilość warstw a nie ich dokładne wzajemne relacje. Czy w takim razie jest to 100% skuteczność, czy też należy liczyć się z błędną identyfikacją, lub brakiem jednoznacznej identyfikacji?

Pomimo, że Autorka dąży do zero-jedynkowej identyfikacji danych faz, a nie do uzyskania syntetycznych parametrów zgodności symulacja/eksperyment to wydaje się, że ta część procedury wymaga dopracowania w kolejnych wersjach wdrażanej metodologii.

Odnosząc się do całości wdrożenia wydaje się, że w ocenie, jakości przenoszonych płatków pominięto kwestię ich deformacji. Wiele przedstawionych zdjęć sugeruje pofałdowanie płatków o większych rozmiarach widoczne na obrazach w kontraście dyfrakcyjnym np. ryc 40, 41, 42, 44 , 45. Czy można by to ocenić na podstawie np. nanodyfrakcji?

Wielu autorów stosuje technikę STEM, która wydaje się być korzystniejsza z punktu widzenia defektów radiacyjnych i umożliwia bezpośrednią interpretację obrazów bez konieczności stosowania symulacji. Dlaczego wybrano technikę HRTEM ? Brak jest w pracy, chociaż krótkiego odniesienia się do tego zagadnienia.

W pracy przedstawiono ciekawe rezultaty obserwacji in-situ interakcji wiązki elektronowej z obserwowanymi materiałami w tym degradacja grafenu, dynamikę tworzenia się porów, tworzenie i ewolucja w czasie nano- kryształów miedzi na próbce Cu<sub>2</sub>O pod wpływem oświetlenia wiązką elektronową. W tym ostatnim przypadku Autorka podaje wiarygodny mechanizm ich powstawania, co trzeba uznać za materiał na osobną publikację.

Układ pracy oraz stronę edycyjną oceniam wysoko, ryciny są starannie przygotowane i dobrze ilustrują zagadnienia poruszane w pracy.

Tym niemniej, na niektórych rycinach brakuje stosownych informacji, np. ryc. 46 orientacja poszczególnych dyfrakcji jest różna, warto by było podać indeksy, co najmniej dla trzech refleksów.

Niektóre stwierdzenia są nieprecyzyjne, niezręczne lub częściowo błędne np.:

„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.” – co Doktorantka rozumie przez stwierdzenie: „zlokalizowane w jądrze atomów w próbce”

„Wynik funkcji Fouriera ważonej aberracją sferyczną można wyrazić, jako funkcję przenoszenia kontrastu (CTF) dla różnych częstotliwości przestrzennych”.-nie jest dla mnie jasne, co Doktorantka chciała w tym miejscu powiedzieć.

Nie jest prawdziwe stwierdzenie: „Im niższa energia wiązki, tym rozmycie energetyczne elektronów jest większe,..... - być może chodzi o stosunek rozmycia energetycznego do całkowitej energii elektronów jak w równaniu 3?

W zdaniu: „Aby uniknąć uszkodzeń na drodze radiolizy podczas obrazowania w mikroskopie TEM stosuje się technikę „low-voltage”, obrazowania przy niskim natężeniu prądu wiązki. Zapewne chodzi o „low-dose”

Nie jest jasne, jaką wartość rozogniskowania Autorka rozumie pod pojęciem „prawidłowe rozogniskowanie soczewki” strona 92

W pracy nie podano czy Doktorantka posiada dorobek publikacyjny i czy wystąpiła z wnioskiem patentowym. Te dwa elementy miałyby wpływ na podniesienie ogólnej oceny pracy, choć nie są wymagane przez ustawę.

Pomimo niewielkich błędów w opisach technik, oraz nieprecyzyjnego opisu procedury identyfikacji struktury na drodze symulacji HRTEM, ogrom pracy eksperymentalnej i przedstawienie jej w syntetycznej formie należy uznać za bardzo cenne i nowatorskie. Wyniki i rekomendacje przedstawione w pracy z pewnością będą bardzo przydatne nie tylko podczas wykonywania badań komercyjnych materiałów 2D ale są cenną bazą wiedzy dotyczącej metod wykonywania preparatyki w celach naukowych. Opracowanie nowych technik pomiarowych TEM dla materiałów 2D mieści się w zakresie przewidzianym dla „Doktoratów wdrożeniowych”.

W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Anny Siudzińskiej spełnia wymagania stawiane przez ustawę o stopniach naukowych dla uzyskania tytułu doktora w ramach „Doktoratu wdrożeniowego” i wnoszę o dopuszczenie mgr Anny Siudzińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Sławomir Kret