



DYNAMIQUE DE CROISSANCE ET PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES NANOMÉTALLÈNES ET DE LEURS OXYDES

GROWTH DYNAMICS AND ELECTRONIC PROPERTIES OF NANOMETALLENES AND THEIR OXIDES

Etablissement **Université d'Orléans**

École doctorale **Energie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers - EMSTU**

Spécialité **Physique**

Unité de recherche **ICMN - Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures**

Encadrement de la thèse **Rafael Gregorio MENDES**

Co-Directeur **Caroline ANDREAZZA**

Financement du 01-11-2024 au 31-10-2027 origine **50 % Agence Nationale de la Recherche (ANR); 50 % Region Centre-Val de Loire Employeur CNRS**

Début de la thèse le **1 novembre 2024**

Date limite de candidature (à 23h59) **28 avril 2024**

Lien d'application : https://adum.fr/as/ed/voirproposition.pl?site=adumR&matricule_prop=55507

Application link : https://adum.fr/as/ed/voirproposition.pl?site=adumR&matricule_prop=55507

Mots clés - Keywords

Microscopie électronique en transmission, nanomatériaux 2D, graphène, métaux 2D, oxyde métallique 2D, spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)

Transmission electron microscopy, 2D nanomaterials, graphene, 2D metals, 2D metal oxides, electron energy-loss spectroscopy(EELS)

Description de la problématique de recherche - Project description

Français: Ce sujet de thèse repose sur l'utilisation de la microscopie électronique en transmission (MET) in situ, pour explorer les processus dynamiques à l'origine de la formation (et de la dégradation) de nanomatériaux d'épaisseur monomoléculaire. Ces nanomatériaux sont à base de métaux de transition bidimensionnels (2D MTs ou métallènes) et de leurs homologues oxydés (également connus sous le nom de 2D MTOs ou oxydes de métallènes). L'objectif est de les étudier à l'échelle atomique et d'observer en temps réel l'évolution de leurs propriétés à l'aide de diverses techniques de caractérisation disponibles dans un microscope électronique. L'étude s'appuie sur l'utilisation du microscope électronique en transmission haute résolution, doublement corrigé sonde et image, du parc d'équipements de la plateforme régionale d'analyse et d'imagerie « MACLE ». L'originalité du projet réside dans l'utilisation de la microscopie électronique à la fois comme un moyen d'élaboration des structures (interaction du faisceau électronique avec des précurseurs adsorbés à la surface d'un plan de graphène) et une méthode de caractérisation in situ à l'échelle atomique, permettant d'étudier les mécanismes physiques impliqués dans la croissance et la dégradation de ces matériaux.

English: The proposed PhD thesis topic relies on the use of in situ transmission electron microscopy (TEM) to explore the dynamic processes underlying the formation (and degradation) of monolayer nanomaterials. These nanomaterials are based on two-dimensional transition metals (2D TMs or metallenes) and their oxidized counterparts (also known as 2D TMOs or metallene oxides). The objective is to study them at the atomic scale and to observe in real-time the evolution of their structure and properties using various characterization techniques available in an electron microscope. The study relies on the use of high-resolution, double-corrected scanning and imaging transmission electron microscopy equipment from the regional platform 'MACLE'. The novelty of the project lies in the use of electron microscopy both as a means of structuring (electron beam interaction with precursors adsorbed on the surface of a graphene plane) and as an in situ atomic-scale characterization method, allowing the study of the physical mechanisms involved in the growth and degradation of these materials.

Thématique / Domaine / Contexte

Français : Nanométallènes et cluster métalliques supportés

English: Nanometallenes and supported metallic clusters

Français : Dans une perspective plus large, le projet croise les disciplines de la physique et des sciences des matériaux. Les connaissances acquises lors des études in situ peuvent être appliquées pour développer une méthodologie de croissance en dehors du microscope, permettant d'évaluer les performances de ces matériaux dans diverses applications potentielles (par exemple, réactions catalytiques hétérogènes, Raman exaltée de surface (SERS), photodétecteurs, transistors, etc.). English: The project intersects the disciplines of physics and materials science. The insights gained from in situ studies can be applied to develop a growth methodology outside the microscope, allowing for the assessment of these materials' performance in various potential applications (e.g., heterogeneous catalytic reactions, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS), photodetectors, transistors, etc.).

Français : Les défis et les questions scientifiques à résoudre au cours du doctorat sont résumés en quatre catégories :

- Comprendre la formation des 2D MT : Suivre la décomposition précurseurs et la disposition des atomes de métal sur le graphène. Corréler la présence de défauts sur le graphène avec le mécanisme de croissance des nanomatériaux 2D
- Explorer leurs propriétés physiques : Utiliser des techniques analytiques disponibles dans le MET pour étudier leurs propriétés électroniques et magnétiques. Examiner si les défauts structuraux affectent leurs propriétés.
- Observer comment leur structure évolue : Observing the oxidation of 2D TM when exposed to oxygen.
- Simuler les observations expérimentales : Utiliser la simulation et l'apprentissage automatique (machine learning) pour prédire, interpréter et valider les expériences.

English : The challenges and scientific questions to be addressed during the doctoral studies are summarized in five categories:

- Understanding the formation of nanometallenes: Tracking the precursor decomposition and metal atom arrangement on graphene. Correlating the presence of defects on graphene with the growth mechanism of 2D nanomaterials.
- Exploring their physical properties: Utilizing analytical techniques available in TEM to study their electronic and magnetic properties. Examining if structural defects affect their properties.
- Observing how their structure evolves: Observer l'oxydation des nanométallènes lorsqu'ils sont exposés à l'oxygène.
- Simulating experimental observations: Using simulation and machine learning to predict, interpret, and validate experiments.

Objectifs

Français : Le projet est principalement axé sur une compréhension approfondie de la croissance in-situ des métallènes et des oxydes de métallènes, atome par atome, en utilisant différents métaux de transition. La croissance de ces nanomatériaux 2D se fera sur une monocouche de graphène ainsi que sur du graphène présentant des défauts, tel que des nanopores et des lacunes. Le processus de croissance sera réalisé en ajustant la température locale, la dose d'irradiation électronique et le flux d'oxygène. En agissant ainsi, nous espérons obtenir des données précieuses concernant les mécanismes complexes régissant la formation de ces nanomatériaux 2D et étudier leurs propriétés émergentes uniques que ce soit les bandes interdites, les propriétés plasmoniques ou encore magnétique.

English: The project is primarily focused on an in-depth understanding of the in situ growth of metallenes and metallene oxides, atom by atom, using different transition metals. The growth of these 2D nanomaterials will be carried out on a graphene monolayer as well as on defective graphene, such as nanopores and vacancies. The growth process will be performed by adjusting the local temperature, electron irradiation dose, and oxygen flux. By doing so, we hope to obtain valuable data regarding the complex mechanisms governing the formation of these 2D nanomaterials and study their unique emerging properties such as bandgaps, plasmonic and magnetic properties.

Méthode

Français : Le projet repose principalement sur une approche expérimentale incluant la préparation des échantillons, l'imagerie et le traitement des données associé. Les données théoriques, comprenant les simulations et l'apprentissage automatique, pourront être réalisées en collaboration avec d'autres membres du groupe pour compléter et corroborer les observations expérimentales.

English : The project primarily relies on experimental methods such as sample preparation, imaging, and data analysis. Theoretical data, including simulations and machine learning, can be done in collaboration with other members of the group to complement and corroborate experimental observations.

Résultats attendus - Expected results

Français:

Les phases et la stœchiométrie des nanométallènes obtenues seront précisément déterminées par une analyse structurale locale et une analyse spectroscopique utilisant diverses techniques permettant l'analyse en temps réel dans le microscope, comme décrit ci-dessous:

- a) Investigations structurales : L'imagerie haute résolution (double correction des aberrations) permettra la caractérisation atomique des zones d'intérêt. L'imagerie continue permettra de visualiser la dynamique de croissance des nanométallènes.
- b) Investigations analytiques : Le mode de microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) permet des études analytiques avec une résolution spatiale atomique. La spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDS) et la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) seront utilisées pour cartographier la teneur élémentaire locale avec une résolution spatiale proche de l'atome.
- c) Propriétés électroniques : Les mesures des faibles pertes d'énergie permettront la détermination de la bande interdite du matériau. La croissance de différentes structures et phases permettra d'étudier comment les propriétés électroniques varient. Les faibles pertes d'énergie seront utilisées pour mesurer la bande interdite électronique des matériaux 2D semi-conducteurs autoportés (généralement des oxydes de métaux de transition) et la présence de propriétés plasmoniques.
- d) Propriétés magnétiques : La microscopie de Lorentz et l'imagerie en contraste de phase différentiel (DPC) peuvent identifier les propriétés magnétiques des nanométallènes obtenus.

English:

The phases and stoichiometry of grown nanometallenes will be precisely determined through local structural probing and spectroscopic analysis using various on-demand and real-time techniques inside the TEM, as outlined below:

- a) Structural investigations: High-resolution imaging (double aberration corrected) will provide atomic characterization of the areas of interest. Continuous imaging will capture the dynamics of nanometallene growth.
- b) Analytical investigations: Scanning transmission electron microscopy (STEM) mode enables analytical studies with atomic spatial resolution. Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and electron energy-loss spectroscopy (EELS) will be used to map the local elemental content with near-atomic spatial resolution.
- c) Electronic properties: Core EELS measurements will analyze low-energy losses, determining the material's bandgap. The growth of different structures and phases will allow investigation into how electronic properties vary. Low-energy EELS will be used to measure the electronic bandgap of free-standing semiconducting 2D materials (typically transition metal oxides) and the presence of plasmonic properties.
- d) Magnetic properties: Lorentz microscopy and differential phase contrast (DPC) imaging can identify the magnetic properties of the grown nanometallenes.

Références bibliographiques

- Lin, L.; Zhang, J.; Su, H.; Li, J.; Sun, L.; Wang, Z.; Xu, F.; Liu, C.; Lopatin, S.; Zhu, Y.; Jia, K.; Chen, S.; Rui, D.; Sun, J.; Xue, R.; Gao, P.; Kang, N.; Han, Y.; Xu, H. Q.; Cao, Y.; Novoselov, K. S.; Tian, Z.; Ren, B.; Peng, H.; Liu, Z. Towards Super-Clean Graphene. *Nat. Commun.* 2019, 10 (1), 1–7.
- Zhao, J.; Deng, Q.; Bachmatiuk, A.; Sandeep, G.; Popov, A.; Eckert, J.; Rummeli, M. H. Free-Standing Single-Atom-Thick Iron Membranes Suspended in Graphene Pores. *Science* 2014, 343, 1228–1232.
- Mendes, R. G.; Pang, J.; Bachmatiuk, A.; Ta, H. Q.; Zhao, L.; Gemming, T.; Fu, L.; Liu, Z.; Rummeli, M. H. Electron-Driven In Situ Transmission Electron Microscopy of 2D Transition Metal Dichalcogenides and Their 2D Heterostructures. *ACS Nano* 2019, 13, 978–995.
- Ta, H. Q.; Yang, Q. X.; Liu, S.; Bachmatiuk, A.; Mendes, R. G.; Gemming, T.; Liu, Y.; Liu, L.; Tokarska, K.; Patel, R. B.; Choi, J. H.; Rummeli, M. H. In Situ Formation of Free-Standing Single-Atom-Thick Antiferromagnetic Chromium Membranes. *Nano Lett.* 2020, 20 (6), 4354–4361
- Rummeli, M. H.; Ta, H. Q.; Mendes, R. G.; Gonzalez-Martinez, I. G.; Zhao, L.; Gao, J.; Fu, L.; Gemming, T.; Bachmatiuk, A.; Liu, Z. New Frontiers in Electron Beam-Driven Chemistry in and around Graphene. *Adv. Mater.* 2019, 31, 1–22.
- Nevalaita, J.; Koskinen, P. Stability Limits of Elemental 2D Metals in Graphene Pores. *Nanoscale* 2019, 11 (45), 22019–22024.
- Nevalaita, J.; Koskinen, P. Free-Standing 2D Metals from Binary Metal Alloys. *AIP Adv.* 2020, 10, 065327.
- Wang, T.; M.Park; Q.Yu; Zhang, J.; Y.Yang. Stability and Synthesis of 2D Metals and Alloys: A Review. *Mater. Today Adv.* 2020, 8, 100092.
- Yang, T.; Song, T. T.; Callsen, M.; Zhou, J.; Chai, J. W.; Feng, Y. P.; Wang, S. J.; Yang, M. Atomically Thin 2D Transition Metal Oxides:

Structural Reconstruction, Interaction with Substrates, and Potential Applications. Adv. Mater. Interfaces 2019, 6, 1801160.

- Mendes, R. G.; Ta, H. Q.; Yang, X.; Li, W.; Bachmatiuk, A.; Choi, J. H.; Gemming, T.; Anasori, B.; Lijun, L.; Fu, L.; Liu, Z.; Rümmele, M. H. In Situ N-Doped Graphene and Mo Nanoribbon Formation from Mo₂Ti₂C₃ MXene Monolayers. Small 2020, 16, 1907115.

Précisions sur l'encadrement - Details on the thesis supervision

Français : Le doctorant sera supervisé conjointement par le Dr Rafael Gregorio MENDES et la Prof. Dr Caroline ANDREAZZA. Des réunions hebdomadaires seront organisées pour évaluer les progrès du doctorant et aborder tout problème éventuel afin d'assurer le bon déroulement du projet. De plus, des réunions générales mensuelles seront organisées pour partager les résultats et les défis, permettant ainsi la discussion et les retours des autres membres du groupe Nanostructures. Une formation spécialisée sera dispensée au doctorant pour permettre au doctorant de devenir autonome sur les infrastructures disponibles sur la plateforme ICMN et MACLE. Cela assure au doctorant un accès complet et constant aux superviseurs, au laboratoire et à l'équipement scientifique.

La première année, le doctorant/la doctorante recevra la formation nécessaire pour utiliser les équipements afin d'être autonome et sera chargé d'optimiser le processus de croissance in situ des phases stables de nanométallènes et de leurs oxydes, qui sont connus pour avoir divers polymorphes. La deuxième année, l'étudiant(e) sera responsable d'identifier la formation/la guérison des défauts ponctuels (lacunes) dans les polymorphes 2D stables en fonction de la température, de l'irradiation électronique et de l'environnement local du support de graphène. L'identification des propriétés électroniques (par exemple, plasmons et largeurs de bande interdite) et des expériences en cellule de gaz in situ seront réalisées au cours de la troisième année. Le doctorant /la doctorante sera amené à mettre en œuvre au cours de sa thèse, notamment hors du microscope, des techniques d'investigations ex situ disponibles à l'ICMN et donc à monter en compétences sur des outils spectroscopiques et structuraux plus globales en complément de celles plus locales de la microscopie électronique. Aux différentes étapes de la thèse, le recours à la simulation et aux techniques de machine learning sera réalisé afin de prédire, interpréter et valider les résultats expérimentaux.

English : The PhD student will be jointly supervised by Dr. Rafael Gregorio MENDES and Prof. Dr. Caroline ANDREAZZA. Weekly meetings will be held to assess the student's progress and address any issues that may arise to ensure the smooth advancement of the project. Additionally, monthly general meetings will be organized to share results and challenges, allowing for discussion. Insights and feedback from other members of the Nanostructures group. Specialized training will be provided to the PhD student to ensure access to all available infrastructure at the ICMN and MACLE platform. This ensures that the PhD candidates has full and constant access to the supervisors, laboratory and scientific equipment.

During the first year, the PhD student will receive the necessary training and formation to use laboratory equipments in order to work independently and continue with the optimization of the in situ growth process of stable nanometallenes phases and their oxides, known to have various polymorphs. In the second year, the student will be responsible for identifying the formation/healing of point defects (vacancies) in stable 2D polymorphs as a function of temperature, electron irradiation, and the local environment of the graphene support. The identification of electronic properties (e.g., plasmons and bandgaps) and in situ gas cell experiments will be conducted during the third year. Throughout the project, the PhD candidate will implement, whenever possible, ex-situ investigation using techniques available at the ICMN and thus develop skills in more comprehensive spectroscopic and structural tools outside the microscope in addition to the more localized ones of electron microscopy. At different stages of the thesis, simulation and machine learning techniques will be used to predict, interpret, and validate experimental results.

Conditions scientifiques matérielles et financières du projet de recherche

Français : La réalisation du projet peut nécessiter la manipulation de produits chimiques potentiellement dangereux. Des protocoles rigoureux de santé et de sécurité en laboratoire seront à suivre strictement. Des mesures de suivi médical et de protocoles d'hygiène et sécurité seront mises en place conformément à la législation internationale, nationale et locale régissant les laboratoires de recherche, ainsi qu'aux normes internationales observées par l'industrie chimique.

English : The implementation of the project may involve the manipulation of potentially harmful chemicals. Rigorous laboratory health and safety protocols will be strictly adhered to. Comprehensive health and safety measures are established in accordance with international, national, and local regulations governing research laboratories, as well as international standards upheld by the chemical industry.

Ouverture Internationale

Français : La position de doctorat proposée est ouverte à des candidats de toutes nationalités, sans distinction de genre.

English : The offered PhD position is open to applicants of all nationalities, regardless of gender.

Objectifs de valorisation des travaux de recherche du doctorant : diffusion, publication et confidentialité, droit à la propriété intellectuelle,...

Français : Les résultats attendus sont de première importance pour la communauté scientifique et les parties prenantes, y compris les universités, les instituts de recherche, les entreprises technologiques et les start-ups. La diffusion des données sera réalisée par la publication dans des revues spécialisées réputées telles que Small, Advanced Materials, ACS Nano, Nano Letters, Nature Communications, Science et Science Advances. Nous sommes très attachés à l'accès libre de ces publications qui utilisera des lieux de dépôt tels que ResearchGate, le site du CNRS ou celui du groupe nanostructures. De plus, les résultats seront présentés lors de conférences nationales et internationales axées sur les nanotechnologies, la microscopie électronique, les matériaux 2D et la synthèse in situ des matériaux. Cela garantit un transfert de connaissances réussi vers les communautés scientifiques spécialisées et le grand public.

English : The anticipated results are highly relevant to the scientific community and stakeholders, including universities, research institutes, technology companies, and start-ups. Data dissemination will be achieved through publication in renowned peer-reviewed journals like Small, Advanced Materials, ACS Nano, Nano Letters, Nature Communications, Science, and Science Advances. I advocate for open access to these publications, facilitated through research repositories such as ResearchGate, the CNRS Repository, and the Nanostructures group website. Furthermore, findings will be presented at national and international conferences and symposia focusing on nanotechnology, electron microscopy, 2D materials, and in situ materials synthesis. This ensures a successful knowledge transfer to specialized scientific communities and the general public.

Collaborations envisagées

Français : Au cours du projet, le doctorant aura l'opportunité de réaliser des expériences dans différents établissements nationaux et internationaux, selon les besoins.

English : During the course of the project, the PhD student will have the opportunity to conduct experiments at different national and international facilities when needed.

Profil et compétences recherchées - Profile and skills required

Français: Nous recherchons un doctorant hautement motivé et talentueux pour rejoindre notre équipe de recherche. Notre projet se concentre sur la croissance in situ des nanométallènes et de leurs oxydes au niveau atomique, offrant une chance unique d'explorer les techniques de synthèse de nanomatériaux de pointe comme notamment la microscopie électronique. Le candidat idéal devrait avoir une solide formation en physique, science des matériaux, nanotechnologie ou un domaine connexe, ainsi qu'une passion pour la microscopie électronique et la synthèse de nanomatériaux. En particulier, une expérience préalable avec les nanomatériaux 2D, en particulier le graphène, ainsi que la microscopie électronique en transmission et les techniques in situ (expériences de chauffage et de cellule à gaz), serait fortement appréciée.

Nous recherchons des personnes ayant des compétences dans les approches analytiques et de résolution de problèmes, capables de travailler de manière autonome et au sein d'un environnement collaboratif et multidisciplinaire.

Alors que la connaissance du français n'est pas requise, la maîtrise de l'anglais à l'écrit et à l'oral est essentielle pour une communication et une collaboration efficace au sein de notre environnement de recherche international. Si cette opportunité vous intéresse, veuillez postuler en ligne ou envoyer votre CV complet, votre liste de publications, une lettre de motivation et les coordonnées de deux références à l'adresse e-mail indiquée ci-dessous : rafael.mendes@cnrs-orleans.fr. Nous avons hâte de vous accueillir dans notre équipe !

Lien d'application / Application link : https://adum.fr/as/ed/voirproposition.pl?site=adumR&matricule_prop=55507

English: We are seeking for a highly motivated and talented PhD student to join our research team. Our project focuses on the in situ growth of nanometalenes and their oxides at the atomic level, offering a unique chance to delve into cutting-edge nanomaterial synthesis and electron microscopy techniques. The ideal candidate should have a solid background in physics, materials science, nanotechnology, or a related field, coupled with a passion for electron microscopy and nanomaterial synthesis. Specifically, prior experience with 2D nanomaterials, particularly graphene, as well as transmission electron microscopy and in situ techniques (heating and gas cell experiments), would be highly valued.

We are looking for individuals who possess outstanding analytical and problem-solving skills, and who thrive both independently and within a collaborative, multidisciplinary team environment.

While knowledge of French is not required, proficiency in both written and spoken English is essential for effective communication and collaboration within our international research environment. If you are interested in this opportunity, please apply online or send your complete CV, publication list, a motivation letter, and contact information for two references to the email address provided below:

rafael.mendes@cnsr-orleans.fr. We look forward to welcoming you to our team!

Dernière mise à jour le 22 mars 2024