

Project title:

English: Imaging and atomic structure engineering of quasi-two-dimensional materials encapsulated between graphene sheets (IMASTE)

German: Abbildung und Modifizierung quasi-zweidimensionaler zwischen Graphen eingekapselter Materialien

Ute Kaiser, University of Ulm (Principal Investigator)

Arkady Krasheninnikov, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (Co-Principal Investigator)

Graphene sheets are mechanically robust and chemically inert membranes consisting of a single atomic layer. Owing to these properties, graphene has been proven to be an ideal substrate for imaging molecules and nanostructures using aberration-corrected transmission electron microscopy (AC-TEM). Experiments have shown that graphene reduces knock-on and electron-beam-induced ionization damage if the object is encapsulated between two sheets of graphene. This procedure enables the visualization of the atomic structure which otherwise is not possible. Because graphene and other two-dimensional (2D) materials, such as hexagonal BN and transition metal dichalcogenides, are impermeable for water and aqueous solutions, they can be used for confining liquid materials. Owing to this ability, the incident electrons can induce within the encapsulated materials the formation of new 2D phases which may not be stable otherwise.

In this project, we aim to combine AC-high-resolution (HR) TEM experiments with atomistic simulations. This approach will enable us to unravel the formation process, the structure, and the properties of the new 2D materials between the sheets of graphene and other 2D materials. Since these encapsulated structures would otherwise be unstable, we call them quasi 2D materials. Specifically, water, aqueous solutions of salts, and metals with low melting temperature (mercury, gallium) will be encapsulated and studied using HRTEM in a wide range of temperatures and low electron voltages in the range of 20-80 kV. For the first time, we will use our newly developed SALVE machine, which provides — because it is equipped with a spherical and chromatic aberration corrector— exceptional resolution. Since electron irradiation induces the formation of defects in the encapsulated materials through several mechanisms and chemical reactions, we will use the electron beam for engineering new confined nanostructures and quasi-2D crystals. To obtain complete understanding of the beam-induced transformations and the role of radiation-induced defects, multiscale atomistic simulations will be carried out. Specifically, we will develop new computational techniques based on the non-adiabatic Ehrenfest dynamics combined with time-dependent density-functional theory, implement them in the dedicated computer software (applicable also to bulk materials and bio systems), and connect them to the kinetic Monte-Carlo schemes to describe the evolution of the system on a macroscopic time scale. We will also carry out extensive calculations of the properties of the quasi-2D materials using standard techniques including DFT and analytical potential approaches. Our results should not only provide fundamental insights into the physics of confined low-dimensional systems on an atomic scale, but also enable us to explore promising avenues for engineering the structure and properties of novel encapsulated nanostructures.

Graphen ist eine chemisch inaktive und mechanisch stabile kristalline monoatomare Lage von Kohlenstoffatomen. Aufgrund dieser besonderen Eigenschaften ist Graphen ein geeigneter Objektträger für die Abbildung von Molekülen und Nanopartikeln in korrigierten Elektronenmikroskopen mit atomarer Auflösung. Damit die einfallenden Elektronen keine

Atome aus ihrer Position herausschlagen, muss die maximal übertragene Energie kleiner sein als die Bindungsenergie der Atome im Objekt. Damit diese Bedingung erfüllt ist, darf die Beschleunigungsspannung einen objektspezifischen Grenzwert nicht überschreiten, der für biologische Materialien, Polymere und keramische Materialien im Bereich zwischen 20 bis 80kV liegt. Strahlenschäden hervorgerufen durch die Brechung von atomaren Bindungen durch Ionisation lassen sich für zweidimensionale Objekte in vielen Fällen wesentlich reduzieren, indem man das Objekt zwischen zwei Lagen von Graphen einbettet, sodass die für atomare Auflösung notwendige Elektronendosis unterhalb der Letaldosis bleibt. Graphen und andere zweidimensionale Objekte mit monoatomarer Dicke wie BN-Schichten sind undurchlässig für Wasser und wässrige Flüssigkeiten. Damit ist es möglich Flüssigkeiten mit diesen Materialien zu umhüllen und einzuschließen. Die Strahlelektronen können dann in dem eingeschlossenen Material neue zweidimensionale Phasen erzeugen, die ohne den Einschluss nicht stabil sind.

In diesem Projekt haben wir das Ziel, aberrationskorrigierte hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie mit atomistischen Simulationen zu kombinieren. Unser Ansatz wird uns in die Lage versetzen, den Bildungsprozess, die Struktur und die Eigenschaften der neuen 2D Materialien zu verstehen. Da diese Materialien nur durch die Wirkung der Einkapselung stabil sein werden, bezeichnen wir sie als Quasi-2D Materialien. Im Einzelnen werden wir zwischen Graphen eingekapseltes reines Wasser, wässrige Salzlösungen und Metalle mit niedriger Schmelztemperatur (wie Quecksilber und Gallium) mit Hilfe des TEM-Hochauflösungsmodus untersuchen. Parameter sind die Temperatur und die Beschleunigungsspannung. Wir werden erstmals unser brandneues SALVE-Gerät einsetzen, das, bedingt durch einen Farb- und Öffnungsfehlerkorrektor, sich durch höchste Auflösung bei niedrigen Spannungen (20-80kV) von allen anderen derzeitig verfügbaren Mikroskopen unterscheidet. Da der Abbildungsprozess auch die Bildung von Defekten induziert, werden wir ihn ebenfalls zur Modifizierung der eingekapselten Quasi-2D Materialien benutzen. Um die zugrundeliegenden Prozesse auf atomarer Ebene zu verstehen, werden multiskalige atomistische Simulationen durchgeführt. Im Besonderen werden wir hierfür neue Techniken, basierend auf der nicht-adiabatischen Ehrenfest-Dynamik entwickeln und diese mit zeitabhängiger DFT und dann nachfolgend mit Monte-Carlo Simulationen verbinden. Damit wird es gelingen, die Entwicklung einer Struktur von der atomaren bis zur makroskopischen Skala zu beschreiben. Die Eigenschaften der Quasi-2D-Materialien sollen dann mit Standardtechniken wie DFT und analytischen Potenzialen berechnet werden.

Im Ergebnis dieses Projektes werden wir nicht nur fundamentale Einsichten in die Physik der niedrig-dimensionalen Systeme erlangt, sondern auch neue Wege zur gezielten Modifizierung der Eigenschaften von eingekapselten Nanostrukturen beschreiten können.