

DISS. ETH NO. 26448

Modeling and Engineering the Interfacial Properties of Two-Dimensional Materials

A dissertation submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES OF ETH ZÜRICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

TIAN TIAN

M.Sc. Chemistry, Tsinghua University, China

born on 14.11.1991

citizen of China

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Chih-Jen Shih (ETH Zürich), examiner

Prof. Dr. Mathieu Luisier (ETH Zürich), co-examiner

Dr. Elton G. J. Santos (Queen's University Belfast), co-examiner

2019

ABSTRACT

Two-dimensional (2D) materials, the crystalline films with one- to few-atom thickness, have attracted the spotlight of material research in recent years. Due to the quantum-confined electronic structures, the 2D materials serve as ideal platforms for studying low-dimensional physics and chemistry. Despite extensive research focusing on the intrinsic characteristics of 2D materials, little has been studied regarding their interfacial properties, which are essential for the integration into modern technology platforms. The aim of this thesis is to provide fundamental insights into the atomically thin interfaces by developing theoretical frameworks that bridge multiscale phenomena and providing guidelines for experimental demonstrations. The thesis is organized in four main parts as follows:

The first part gives a brief introduction of the 2D materials and their interfaces. The focus lies on the various types of interactions involved at the interfaces, as well as their connection with the fundamental electronic structures of 2D materials. In particular, several open questions in the context of 2D material interfaces are also reviewed.

The second part focuses on the properties of 2D materials interfaces under static electric field, which is governed by the quantum capacitance (C_Q) of the 2D materials. Two studies are presented in this part to demonstrate the practical impact of quantum capacitance: (i) Using a self-consistent Poisson-Boltzmann model, the penetration of field effect through 2D material is studied. The field-effect transparency η^{FE} of a 2D material is quantified. The non-linear dependency of η^{FE} on C_Q and other parameters are studied in order to guide practical design of 2D material-based vertical field effect devices. (ii) A multilayer quantum capacitor model is proposed to study the penetration of field effect in 2D heterostructures. Using relatively simple parameters including density of states (DOS), band alignment and interlayer dielectric constant, the model captures the experimentally observed asymmetric electrostatic screening with similar accuracy compared with full-scale *ab initio* simulations.

The third part focuses on another fundamental aspect of 2D materials interfaces: the dielectric properties. Two examples are demonstrated in this part: (i) Using first principles calculations, we show that instead of the macroscopic dielectric constant, the 2D electronic polarizability α_{2D} , is the true descriptor of the dielectric properties for a 2D material. Using high-throughput material database screening, two universal scaling relations for α_{2D} are proposed, linking the polarizability of a 2D material with its electronic and structural information. The idea of α_{2D} is further to be valid for heterostructures and even bulk systems, allowing quantifying the dielectric anisotropy for any dimension. (ii) Using a modified Lifshitz model and knowledge of frequency-dependent dielectric properties, the van der Waals (vdW) interactions at the 2D material interfaces are studied. The dielectric anisotropy of a 2D material selectively screens the vdW interactions at low frequency regime. More interestingly, by proper engineering dielectric properties of 2D and bulk materials, repulsive vdW interactions are predicted by the model, and validated by experimental investigating using molecular epitaxy.

Based on these fundamental understandings, several studies on multiscale phenomena at the 2D material interfaces are shown in the last part. (i) By combining multiscale phenomena including quantum capacitance, interfacial molecular reorientation, electrical double layer (EDL), the wetting phenomena of a 2D material upon doping are studied. The molecular reorientation effect is found to dominate the 2D-liquid interfacial tension. (ii) Using self-consistent transport theory based on Poisson-Nernst-Planck equation and Quantum capacitance, the ionic transport through nanopores in a gated graphene sheet is studied. Gating is found to enable close-to-unity rejection of ionic species, which is in good agreement with experimental observations. (iii) Taking advantage of multiscale phenomena on 2D material interfaces, a novel electronic device named as interfacial field effect transistor (IFET), is proposed and fabricated. The IFET has ultra-sensitive pressure response down below 10 Pa, due to extremely low elastic modulus of liquid metal droplet. Mechanical response is harnessed by deformation on superhydrophobic nanowires assembled on graphene interface.

The studies presented in thesis aim to provide insights into the atomically thin interfaces, as well as providing guidelines and design rules for novel electronic devices and applications.

ZUSAMMENFASSUNG

Zweidimensionale (2D) Materialien, die kristalline Filme mit mehrere Atome in der Dicke haben das Rampenlicht der Materialforschung angezogen in den letzten Jahren. Aufgrund der quantenbeschränkten elektronischen Strukturen sind die 2D-Materialien als ideale Plattform für das Studium der niederdimensionalen Physik und Chemie. Trotz umfangreicher Forschung konzentriert sich auf die intrinsischen Eigenschaften von 2D-Materialien, nur wenig Forschung auf ihre Grenzfläche wurde untersucht. Die Grenzfläche der 2D Materialien sind unerlässlich für die Integration in die moderne Technologieplattformen. Ziel dieser Arbeit ist, grundlegende Einblicke in die atomar dünne Grenzflächen zu vermitteln. Es werden theoretische Rahmenbedingungen entwickelt, die multiskalige Phänomene verbinden. Sie bieten auch Richtlinien für experimentelle Demonstrationen. Die Arbeit ist organisiert in vier Hauptteilen wie folgt:

Der erste Teil gibt eine kurze Einführung in die 2D-Materialien und ihre Grenzfläche. Der Fokus liegt auf den verschiedenen Arten von Interaktionen an der Grenzfläche beteiligt, sowie deren Verbindung mit der grundlegende elektronische Strukturen von 2D-Materialien. Insbesondere einige offene Fragen im Zusammenhang mit 2D-Materialsgrenzfläche werden ebenfalls diskutiert.

Der zweite Teil befasst sich mit den Eigenschaften von 2D-Materialgrenzfläche unter statischem elektrischem Feld, das vom Quantenkapazität (C_Q) der 2D-Materialien bestimmt werde. In diesem Teil werden zwei Studien vorgestellt, um die praktische Wirkung der Quantenkapazität zu demonstrieren: (i) Unter Verwendung eines selbstkonsistenten Poisson-Boltzmann-Modells wird die Penetration des Feldeffekts durch 2D-Material untersucht. Die Feldeffekttransparenz η^{FE} eines 2D-Materials wird quantifiziert. Die nichtlineare Abhängigkeit von η^{FE} von C_Q und anderen Parameter werden untersucht, um die praktische Gestaltung für vertikale Feldeffektgeräte zu leiten. (ii) Ein mehrschichtiges Quantenkondensatormodell um die Penetration des Feldeffekts in 2D-Heterostrukturen wird vorgeschlagen. Mit mehreren relativ einfachen Parametern, einschließlich Zustandsdichte (DOS), Bandausrichtung und zwischenschicht Dielektrizitätskonstante erfasst das Modell die experimentell beobachtete asymmetrische elektrostatische. Die Methode zeigt auch eine ähnliche Genauigkeit im Vergleich zu *ab initio* Simulationen.

Der dritte Teil konzentriert sich auf einen weiteren grundlegenden Aspekt von 2D-Materialien Grenzflächen: die dielektrischen Eigenschaften. Zwei Beispiele sind in diesem Teil demonstriert: (i) Anhand von Berechnungen der ersten Prinzipien zeigen wir, dass anstelle der makroskopische Dielektrizitätskonstante, die 2D elektronische Polarisierbarkeit α_{2D} ist der wahre Deskriptor des Dielektrikums Eigenschaften für ein 2D-Material. Mit Hochdurchsatz-Screening auf Materialdatenbank, zwei universelle Skalierungsrelationen für α_{2D} werden vorgeschlagen, die Polarisierbarkeit eines 2D-Materials mit seiner elektronische und strukturelle Informationen zu verbinden. Die Idee von α_{2D} gilt weiterhin für Heterostrukturen und sogar Bulk-Systeme, mit denen die dielektrische Anisotropie für jede dimension quantifiziert werden kann. (ii) Verwendung eines modifizierten Lifshitz-Modells und Kenntnis von frequenzabhängige dielektrische Eigenschaften, van der Waals (vdW) Wechselwirkungen an den 2D-Materialgrenzflächen wer-

den untersucht. Die dielektrische Anisotropie eines 2D-Materials reduziert selektiv den vdW Wechselwirkungen im Niederfrequenzbereich. Durch die Entwicklung der dielektrischen Eigenschaften von 2D- und Bulk-Materialien werden abstoßend vdW-Wechselwirkungen vom Modell vorhergesagt. Die abstoßende vdW-Wechselwirkungen werden ebenfalls von experimentelle Untersuchung mittels molekularer Epitaxie validiert.

Basierend auf diesen grundlegenden Erkenntnissen werden im letzten Teil mehrere Studien zu Multiskalenphänomenen an den 2D-Materialgrenzflächen gezeigt. (i) Durch Kombinieren von Multiskalenphänomenen, einschließlich der Quantenkapazität, molekulare Orientierung an der Grenzfläche, elektrische Doppelschicht (EDL), Die Benetzungphänomene eines 2D-Materials beim Dotieren werden untersucht. Der molekulare Umorientierungseffekt dominiert die 2D-Flüssigkeit Grenzflächenspannung. (ii) Mit der Poisson-Nernst-Planck-Gleichung und der Quantenkapazität wird der Ionen transport durch Nanoporen in einer geschlossenen Graphenschicht untersucht. Es wurde festgestellt, dass das Gating die Ionenzurückweisung ermöglicht, was mit experimentellen Beobachtungen übereinstimmt

(iii) Basierend auf der Theorie der 2D-Materialengrenzflä wird ein neuartiges elektronisches Gerät, als Interfacial Field Effect Transistor (IFET) vorgeschlagen und hergestellt. Das IFET hat ultraempfindliche Druckreaktion unter 10 Pa aufgrund extrem niedriger Elastizitätsmodul von Flüssigmetalltröpfchen. Die mechanische Reaktion ist nutzbar gemacht durch Verformung des Flüssigmetalltröpfchen an superhydrophoben Nanodrähten auf die Graphen-grenzfläche.

Die vorgestellten Studien sollen Einblicke in die atomar dünne Grenzfläche sowie Richtlinien und Design Regeln für neuartige elektronische Geräte und Anwendungen.