

# Les phases moléculaires du carbone

## Des fullerènes au ruban de graphène

Alain Penicaud et Pierre Delhaes

**Résumé** Cet article rappelle les principales variétés polymorphiques de l'élément carbone massif ainsi que la découverte des nouvelles phases moléculaires. Dans ce contexte les travaux relatifs aux fullerènes et au graphène réalisés au Centre de recherche Paul Pascal depuis une quinzaine d'années sont présentés. L'approche physico-chimique de ces nouvelles phases est décrite en liaison avec l'émergence de nouvelles propriétés physiques concernant notamment le développement de la nanoélectronique associée à un ruban de graphène.

**Mots-clés** Polymorphisme, graphite, diamant, fullerènes, nanotubes, graphène, exfoliation.

**Abstract** **Molecular phases of carbon: from fullerenes to grapheme ribbon**

The classical polymorphic phases of carbon are presented together with the more recently discovered molecular ones. Within this framework, the research undertaken at "Centre de Recherche Paul Pascal" during the last fifteen years is summarized. The physical chemistry approaches devoted to fullerenes and graphene are described in relationship with their low dimensional electronic properties. In particular, the connection with nanoelectronic developments on a graphene ribbon is emphasized.

**Keywords** Polymorphism, graphite, diamond, fullerenes, nanotubes, graphene, exfoliation.

L'élément carbone, indispensable à la vie, est à la base de toute la chimie organique. Il présente également une grande variété de formes solides car, comme l'a décrit P. Levi, il peut s'associer de multiples façons aux autres atomes ou à lui-même pour donner des constructions moléculaires variées [1]. Nous allons rappeler que les différents types de liaisons chimiques possibles engendrent plusieurs phases cristallines massives, et pour cela, nous allons décrire les principales variétés polymorphiques connues du carbone. Nous nous intéresserons ensuite aux découvertes de ces dernières décennies basées sur un type particulier d'hybridation de la liaison chimique, qui est à la base des composés aromatiques et donne naissance à plusieurs phases moléculaires. Nous montrerons qu'il existe un lien généalogique entre ces différentes variétés appelées fullerènes, nanotubes, schwartzènes et graphènes. Cette présentation fera l'objet de la deuxième partie en les situant par référence à leur stabilité thermodynamique. Enfin, les différentes méthodes d'obtention d'un plan de graphène avec ses caractéristiques physiques seront présentées en mettant en avant les résultats obtenus très récemment au Centre de Recherche Paul Pascal. Nous montrerons comment les découvertes de ces nouvelles phases ont entraîné un renouvellement complet des travaux entrepris sur les solides carbonés il y a un demi-siècle sous l'impulsion d'Adolphe Pacault, relatés dans l'article de P. Delhaes (voir p. 26).

### Le polymorphisme du carbone

L'élément carbone à l'état pur a été un grand sujet de controverse durant tout le XIX<sup>e</sup> siècle, car à la suite des travaux de Lavoisier et Dalton, notamment sur les éléments chimiques, l'identification du graphite, du diamant et d'autres phases carbonées non cristallisées ont été progressivement établies, comme l'avait souligné Le Chatelier il y a un siècle [2].

La compréhension des variétés allotropiques du carbone, entraînant différentes formes solides appelées polymorphiques, résulte de l'apport de la mécanique quantique dans le traitement des liaisons chimiques [3]. En effet, la mise en commun des électrons de valence permet de constituer plusieurs sortes de liaisons chimiques covalentes, simples ou multiples, grâce au phénomène d'hybridation et à la description en orbitales moléculaires de types  $\sigma$  ou  $\pi$ . Ainsi, un atome de carbone peut être soit tétracoordonné avec une liaison chimique simple  $\sigma$ , soit tri- ou bicoordonné avec des liaisons multiples  $\pi$ .

Dans le premier cas, l'hybridation  $sp^3$  tétraédrique donne un solide tridimensionnel, le diamant, alors que dans la situation d'une hybridation trigonale planaire  $sp^2$ , le graphite sera obtenu ; et enfin, pour une hybridation linéaire  $sp^1$ , un carbyne devra être observé. Dans ces deux derniers cas, la structure des solides est plutôt bidimensionnelle pour les graphites et unidimensionnelle pour les carbynes, polymères conjugués formés d'une chaîne de carbone.

La connaissance et la compréhension du diagramme de phase thermodynamique de ces variétés allotropiques a fait l'objet de nombreuses études et sa description globale est relativement récente [4]. La *figure 1* fournit les zones d'existence de ces phases carbonées en fonction des grandeurs thermodynamiques intensives, température et pression (T, P), et amène plusieurs commentaires. Tout d'abord, ce diagramme est particulier pour un corps pur montrant la coexistence de plusieurs phases solides avec différentes lignes de transitions et zones de stabilité. Pour résumer la situation, le graphite hexagonal est la phase thermodynamiquement stable à pression et température ambiantes, car correspondant à un minimum de la fonction d'état enthalpie libre. Le diamant cubique étant métastable sous ces conditions, il devient stable à haute température et sous forte pression au-delà de la ligne de transition s'arrêtant au point triple graphite-diamant-liquide situé à 12 GPa et

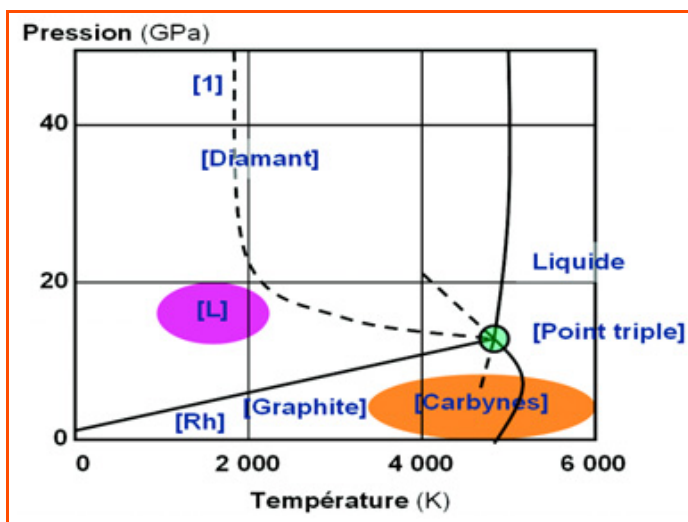


Figure 1 - Diagramme de phase thermodynamique simplifié du carbone (d'après [4]).

5 000 K. La zone du diagramme la plus délicate se situe à très haute température où se trouvent respectivement les zones d'existence des carbynes et du carbone à l'état liquide puis gazeux. Cette variété de chaînes de carbone est pratiquement instable et seules des chaînes courtes ont été identifiées ; la structure et la stabilité thermodynamique relative de cette phase fait encore l'objet d'études actuellement [5]. Pour compléter cette présentation, il faut indiquer que chaque type de phase se sous-divise en polytypes : en effet, le graphite hexagonal correspond bien au minimum absolu d'énergie de cohésion du solide mais des minima secondaires existent également [3]. Dans le cas d'une organisation lamellaire, une phase dite graphite rhomboédrique (appelée Rh sur la figure 1) correspond à un empilement différent des plans atomiques successifs, mais elle n'a pas été complètement isolée. Pour le diamant, une phase hexagonale appelée lonsdalite existe également dans une zone à haute température (zone L sur la figure 1) ; enfin, dans le cas des carbynes, deux variétés ont été expérimentalement identifiées présentant soit une alternance de liaisons simples et triples (polyines), soit uniquement des liaisons doubles (polycumulènes).

Les phases diamant et graphite présentent des propriétés physiques et des utilisations très différentes. Le premier est le solide le plus dur connu à ce jour, isolant électriquement et transparent à la lumière car possédant une bande interdite très large entre les deux bandes d'énergie des électrons  $\sigma$  (environ 5,5 eV). Au contraire, le graphite de structure lamellaire présente un caractère lubrifiant et semi-métallique car les bandes de valence et de conduction des électrons  $\pi$  occupent tout l'intervalle énergétique interdit pour le diamant. Ils ont donné lieu à de nombreuses études car ils sont d'utilisation complémentaire, très vaste pour les carbones graphitiques qui sont constitués d'unités polyaromatiques de tailles variables avec des empilements plus ou moins ordonnés formant des cristallites. Ils sont obtenus à partir de la carbonisation de molécules organiques naturelles ou synthétiques qui peuvent se transformer progressivement en graphite sous l'influence de la température de traitement qui peut atteindre 2 500 K. Ce phénomène dit de graphitisation est observé également sur les charbons naturels car suivant les conditions géologiques, des diamants, graphites ou carbones graphitiques sont

extraits des mines [3]. Le point essentiel est la grande malléabilité de ces carbones multi-échelles basés au niveau structural sur une liaison chimique variable et au niveau textural sur une organisation spatiale avec possibilité de mise en forme modulable, allant d'échantillons massifs comme des films ou plaques de pyrocarbones et pyrographites à des carbones aciniformes comme les suies ou les noirs de carbone, des carbones filamenteux, types fibres et nanofilaments, ou encore des carbones à porosité ouverte contrôlée, charbons actifs, mousses et aérogels [6]. En fonction de la finalité choisie, le matériau carboné va présenter une surface ou une interface plus ou moins importante et spécifique qui va être le facteur dominant pour interférer avec l'extérieur. Le rapport surface sur volume apparaît ainsi comme paramètre crucial, et le terme ultime sera une couche atomique polyaromatique appelée plan de graphène, qui a été longtemps un objet virtuel.

## Les identifications des phases moléculaires

La découverte de la molécule de  $C_{60}$  en 1985 par H. Kroto et ses collègues permet de dater schématiquement le changement d'approche [7]. Cette preuve expérimentale et les prévisions théoriques ont entraîné la découverte de nouvelles phases carbonées de nature plus moléculaire. En effet, ces nouveaux solides constituent une classe de matériaux différents des carbones massifs qui n'entrent pas dans le diagramme de phase présenté sur la figure 1.

Cette rupture épistémologique a eu une grande influence sur les recherches actuelles et nous allons en présenter les grandes lignes en partant du plan atomique de graphène, longtemps considéré comme le chaînon manquant dans cette évolution chimique (figure 2). Pour cela, nous allons décrire ces composés en deux étapes à peu près chronologiques.

### Le concept d'aromaticité et le plan de graphène

Le point de départ est la molécule de benzène, formée d'un cycle de six liaisons chimiques alternées, simples et doubles,

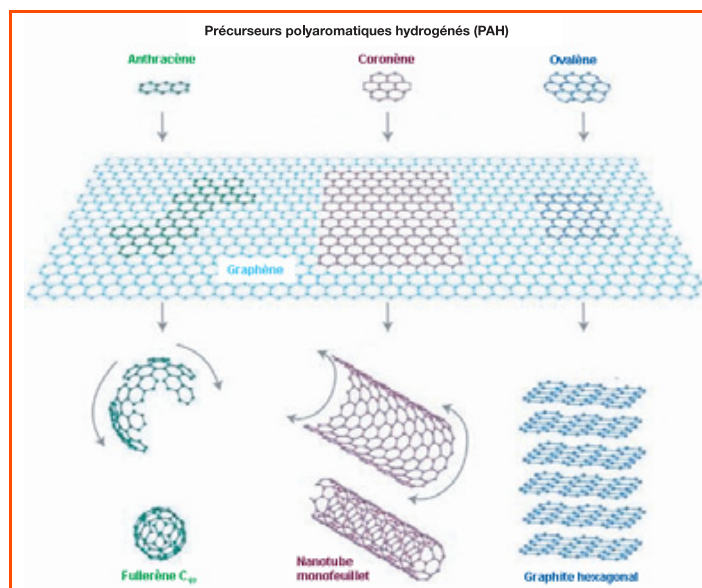


Figure 2 - Les formes moléculaires des carbones graphitiques : des molécules polyaromatiques hydrogénées (PAH), exemples de précurseurs du feuillet de graphène et les différentes formes dérivées, stabilisées par courbure concave ou empilement (d'après [19]).

comme l'avait postulé A. Kekulé à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle. En sautant des étapes, l'identification des molécules aromatiques condensées avec deux, trois et plus cycles hexagonaux (naphtalène, anthracène...) a conduit, grâce au phénomène d'hybridation et de formation d'orbitales moléculaires  $\pi$ , à la stabilisation par délocalisation électronique associée à une énergie de résonance. Ce concept d'aromaticité qui a été matérialisé par la règle de stabilité de Hückel a permis de décrire les polyaromatiques hydrogénés (PAH) en mécanique quantique [8]. Ces molécules aromatiques précurseurs présentent des propriétés physiques qui évoluent en fonction du nombre de cycles aromatiques accolés (*figure 2*) ; en particulier, à l'état solide ce sont des semi-conducteurs avec une large bande d'énergie interdite qui diminue progressivement quand le nombre de cycles accolés augmente, comme le montre leur changement de couleur associé à l'absorption progressive de la lumière visible. Le terme ultime difficilement réalisable sur le plan expérimental est une polymérisation bidimensionnelle conduisant à un plan atomique de pavage hexagonal infini qui doit se comporter comme un semi-métal (voir *encadré*). Cet objet envisagé depuis longtemps par les chimistes théoriciens [9] a été considéré comme virtuel car un célèbre théorème prévoyait qu'un solide cristallin bidimensionnel ne pouvait pas être stable à une température finie [10].

### La stabilité et la transformation du graphène

Avant de montrer dans la troisième partie comment un plan de graphène peut être obtenu et isolé, nous allons

rappeler les principales phases observées ou prévues par des calculs d'énergie de cohésion [3]. Différents facteurs inter- ou intraplanaires permettent de stabiliser un ruban de graphène, dont les principaux modes sont :

- L'interaction de van der Waals entre plans voisins permet de stabiliser la phase graphite hexagonal (voir *figure 2*). Cet effet d'empilement est également effectif sur les surfaces courbes comme dans le cas des nanotubes concentriques multifeuillets ou des fagots de monofeuillets, ou encore dans l'empilement compact d'un cristal de C<sub>60</sub>.
- Dans le cas de plans de taille finie et formant des rubans, les effets de bord spécifiques de type fauteuil ou zigzag [9] ont une influence, ainsi que d'éventuels défauts ponctuels ou des dislocations, ou encore par fonctionnalisation dans le plan qui peuvent contribuer à une stabilisation thermodynamique.
- Les défauts topologiques quand la coordinance de la liaison chimique est conservée, mais avec apparition de cycles pentagonaux ou heptagonaux introduisant une déformation locale du plan de graphène. Cet effet, qui coûte en énergie de résonance [8], donne naissance à deux familles de composés, l'une avec une courbure positive, les fullerènes ou les nanotubes (voir *figure 2*), et l'autre avec une courbure négative en forme de selle de cheval, les schwartzènes. Cette dernière famille a fait l'objet de calculs prévisionnels montrant la possibilité d'un état métastable accessible mais sans concrétisation expérimentale à ce jour [11]. Au contraire, depuis la découverte du C<sub>60</sub> [7], les fullerènes ont été largement étudiés et plusieurs molécules

### Dimensionnalité électronique des systèmes II

Rappelons les caractéristiques électroniques des carbones graphitiques, déjà présentés sur la *figure 2*, en notant la spécificité du plan de graphène [25-26] :

#### Les différents carbones graphitiques

Les carbones tricoordinés correspondent à une liaison chimique avec une hybridation  $sp^2$  symétrique dans un plan nodal et modifiée par le phénomène de réhybridation en présence d'une surface courbe [4]. Ainsi la dimensionnalité électronique (D) permet de classer les différents types de carbones graphitiques présentés en examinant l'extension spatiale des orbitales  $\pi$  :

- 0D pour un cristal de molécules de fullerènes,
- 1D pour des nanotubes monofeuillets semi-conducteurs ou métalliques suivant leur hélicité,
- 2D pour un plan de graphène idéal,
- 3D anisotrope pour un cristal de graphite.

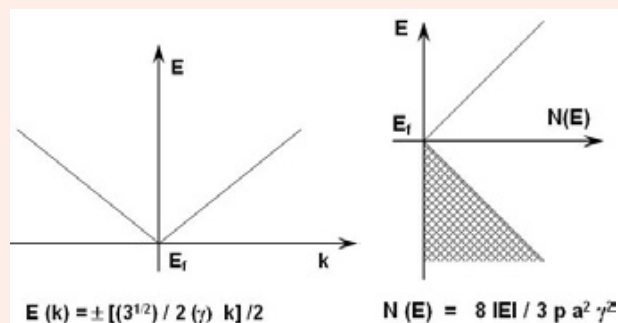
Il faut remarquer que cette classification est reliée à la présence opposée d'interactions multidirectionnelles de van der Waal qui permettent l'insertion par formation de solides à transfert de charge comme les composés lamellaires du graphite précurseurs du graphène exfolié ou encore de sels formés avec les nanotubes monofeuillets ou les fullerènes comme le C<sub>60</sub>.

#### La physique du plan de graphène

Comme nous l'avons représenté sur la *figure* ci-dessous la structure électronique correspondant à une dimensionnalité réduite 2D dans l'approximation des électrons liés conduit à des relations de dispersion et des densités d'états linéaires en énergie. Si un système monodimensionnel est rencontré dans les nanotubes monoparois métalliques ou semi-conducteurs [15], nous considérons ici le cas d'un plan atomique avec une structure en nid d'abeille. Comme le montre la *figure*, la relation simple entre l'énergie et le vecteur d'onde, avec un niveau de Fermi au point de rencontre des bandes de valence et de conduction, indique la présence d'électrons avec une masse effective définie comme la dérivée seconde de l'énergie par rapport au vecteur d'onde, en principe nulle. Les porteurs de charge se comportent comme

des particules relativistes (fermions de Dirac) avec des effets quantiques particuliers sous champ magnétique (effet Hall quantique et magnétorésistance) [26]. Cette caractéristique physique avait été abordée par Wallace dès 1947 et reprise ensuite [19] pour rendre compte de l'exaltation d'un diamagnétisme de type Landau dans les carbones graphitiques où l'interaction entre plans voisins est plus faible, ce qui a été vérifié expérimentalement depuis plusieurs décennies [2].

Sans entrer dans le détail des propriétés de transport, le régime de conduction est alors balistique, c'est-à-dire sans collisions avec le réseau cristallin sur des distances microniques et présentant des comportements très spécifiques [26-27], ce qui en fait un matériau de choix pour l'élaboration de transistors rapides en nanoélectronique, comme également les nanotubes semi-conducteurs intéressants en optoélectronique [15].



Structure électronique bidimensionnelle d'un semi-métal ( $E_F$  est la position du niveau de Fermi) dans l'approximation des électrons liés où le paramètre principal est la valeur de l'intégrale de transfert ( $\gamma = 3$  eV) ( $a$  : paramètre de maille,  $p$  : coordinance du carbone).

de formes ovoïdes comprenant au moins 70 atomes de carbone ont été isolées.

- La courbure d'un plan de graphène qui se replie sur lui-même pour former un nanotube et limiter les énergies supplémentaires liées aux effets de bord. Ce fait expérimental a été clairement mis en évidence par Iijima et Ichibashi en 1993 grâce à la microscopie électronique par transmission à haute résolution [12], mais depuis un demi-siècle, diverses observations montraient l'existence de ces formes tubulaires mono- et multiparois [13]. En outre, les effets de courbure spontanée et d'ondulation d'un plan atomique sont considérés comme un élément de stabilisation d'un cristal bidimensionnel [10] comme dans d'autres systèmes physico-chimiques tels que des membranes flexibles.

Pour résumer les travaux contrôlant l'obtention des fullerènes et des nanotubes [14], il faut indiquer que ceux-ci sont à la base de techniques très énergétiques pour lesquelles il faut passer par la phase vapeur présente seulement à très haute température (voir *figure 1*) ; sous des conditions particulières, un mélange de variétés moléculaires est obtenu nécessitant une purification ultérieure qui est délicate. Différentes approches employant des catalyseurs métalliques pendant un procédé de dépôt chimique en phase vapeur à plus basse température ont été mises au point avec succès [14]. Dans le cas de la molécule quasi sphérique de  $C_{60}$ , une chimie de surface particulière a été développée à laquelle nous avons participé. Deux points essentiels sont à retenir : d'une part, la fonctionnalisation de cette molécule organique et, d'autre part, son rôle de réservoir d'électrons dans des solides à transfert de charge. Diverses organisations supramoléculaires contrôlées permettent d'obtenir par exemple des méthano-fullerènes donnant naissance à des films moléculaires organisés par la technique de Langmuir-Blodgett ou présentant un caractère cristal liquide [15], les utilisations les plus prometteuses étant dans le domaine de la conversion photovoltaïque ou comme vecteur de médicaments. Le graphite est connu pour son caractère amphotère, donneur ou accepteur d'électrons suivant la présence d'un intercalant à caractère oxydant ou réducteur. Dans le cas du  $C_{60}$ , les mesures de potentiel redox ont montré une dissymétrie avec un caractère accepteur plus marqué qui a conduit à réaliser des solides à transfert de charge avec des alcalins [16-17] ou des contre ions organiques [18] présentant des propriétés magnétiques particulières.

## Obtention et caractéristiques d'un ruban de graphène

Des échantillons de quelques feuillets de graphène ont d'abord été obtenus par clivage mécanique, et la recherche d'un plan atomique isolé a conduit à trois types d'approches. La première est la synthèse chimique en augmentant le nombre de noyaux aromatiques accolés dans un précurseur PAH (*figure 2*). Le développement de nouvelles techniques a permis à Müllen et ses collaborateurs de synthétiser et de caractériser des blocs moléculaires géants contenant plus de trente cycles [19]. Néanmoins, cette voie apparaît limitée car avec l'augmentation du nombre de cycles, les composés obtenus deviennent insolubles et difficiles à caractériser tout en présentant un caractère semi-conducteur. La valeur de la bande d'énergie interdite décroît avec le nombre de cycles, mais pour obtenir un caractère semi-métallique (voir définition dans l'*encadré* p. 38), un nombre beaucoup plus élevé de noyaux benzéniques est nécessaire. Une approche

complémentaire a été de réaliser des films très minces par dépôt chimique en phase vapeur sur un substrat en épitaxie, mais le contrôle du nombre et la qualité des couches déposées est une gageure non résolue.

La deuxième approche est mécanique : en pelant progressivement un morceau de graphite naturel il est possible d'isoler une seule couche atomique, exploit réalisé par Geim, Novoselov et leur équipe à partir de 2004 afin d'étudier ses propriétés électroniques particulières [20] ; ces paillettes de graphène déposées sur un wafer de silicium sont alors identifiables par des techniques microscopiques.

Une troisième voie de production, basée sur l'ancien procédé d'intercalation-exfoliation, a été découverte au CRPP [21]. Des composés d'intercalation du graphite tels que  $K(THF)_x C_{24}$  ou  $KC_8$  sont spontanément solubles dans la *N*-méthyle-pyrrolidone (NMP) et conduisent à la formation de plans de graphène chargés (*figure 3*). La méthode de dissolution douce, inspirée de travaux précédents sur les nanotubes de carbone [22], évite toute sonication, méthode connue pour créer des défauts structuraux. Les travaux actuels conduisent à isoler un ruban de graphène à partir d'une solution de graphène réduite, comme le prouve le cliché de microscopie en champ proche présenté sur la *figure 4*. La problématique actuelle consiste à contrôler la forme et la taille du ruban, son orientation sur un substrat ainsi que son interaction, facteurs qui modifient la structure électronique idéale.

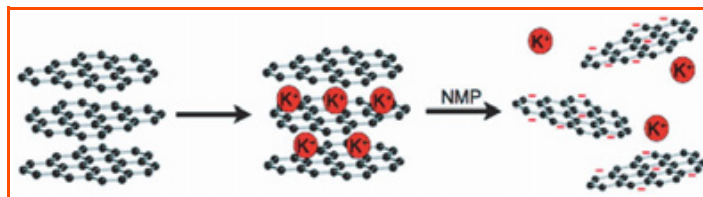


Figure 3 - Schéma de la dissolution douce du graphite : un composé d'intercalation est synthétisé puis exposé à un solvant organique dans lequel les plans de graphène chargés sont individualisés spontanément, passant ainsi en solution (d'après [21]).

## Conclusion

Le riche polymorphisme des phases massives de carbone a été considérablement étendu avec la découverte des phases dites moléculaires. Cette avancée a complètement renouvelé la problématique et l'intérêt en science des matériaux. Si l'utilisation des solides carbonés classiques s'est développée comme matériaux de structure avec en particulier les fibres et les composites associés, de nouvelles perspectives plus fonctionnelles sont apparues avec la découverte de ces phases surfaciques. Ce sont essentiellement la réalisation de capteurs et de dispositifs actifs mais également de transistors en nanoélectronique. Un ruban de graphène comme des nanotubes monofeuillets sont des constituants de choix pour réaliser des transistors performants et des circuits logiques présentant une vitesse de calcul et une densité de stockage de l'information supérieures à celle du silicium [23]. Cependant, pour que cette électronique moléculaire voit le jour, plusieurs verrous technologiques seront à surmonter dont le premier a été évoqué dans cet article. En effet, il sera nécessaire de réaliser et d'isoler de manière reproductible des rubans de graphène de dimensions et de formes sélectionnées. Il faudra ensuite développer une nanotechnologie adaptée pour réaliser des éléments de circuit et les intégrer dans une architecture optimisée.

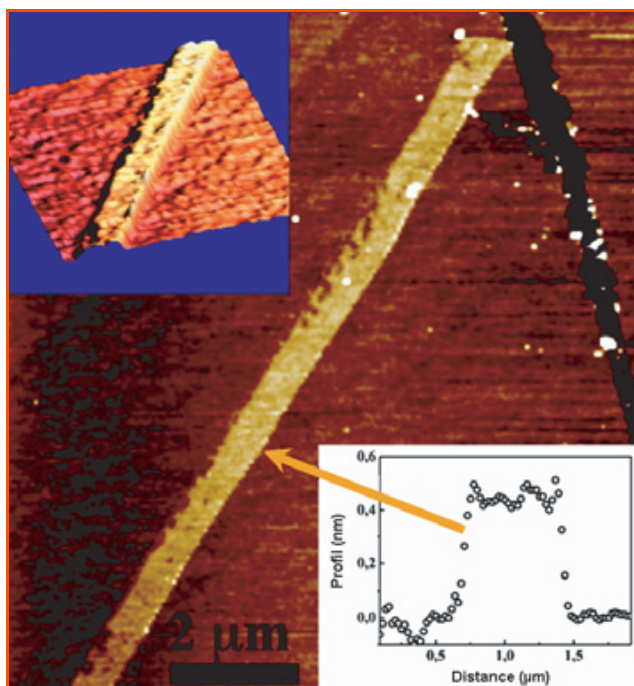


Figure 4 - Image AFM en mode contact intermittent dit tapping d'un ruban de graphène obtenu par dépôt d'une solution sur une surface de micas. En encadré : la mesure du profil du ruban d'environ 40 microns de longueur montre une épaisseur de 0,4 nm correspondant à un plan atomique (d'après [21]).

## Références

- [1] Levi P., *Le système périodique*, Hachette (traduit par A. Maugé), 1995.
- [2] Le Chatelier H., *Leçons sur le Carbone. La combustion. Les lois chimiques*, Dunod & Pinat - Hermann, Paris, 1908.
- [3] Delhaes P., *Le carbone dans tous ses états*, P. Bernier, S. Lefrant (eds), Gordon and Breach Science Publishers, Londres, 1997, chap. 2, p. 41-82.
- [4] Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.K., Goncharov A.F., *Carbon*, 1996, 34, p. 141.
- [5] Luo W., Windl W., *Carbon*, 2009, 47, p. 367.
- [6] Inagaki M., *New Carbons*, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- [7] Kroto H.W., Heath J.P., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., *Nature*, 1985, 318, p. 162.
- [8] Salem L., *Molecular orbital theory of conjugated polymers*, Ed. Benjamin, New York, 1966.
- [9] Coulson C.A., *Valence*, Oxford University Press, 1952.
- [10] Mermin N.D., *Phys. Rev.*, 1968, 176, p. 250.
- [11] Lenovsky T., Gonze X., Teter M., Elser V., *Nature*, 1992, 355, p. 333.
- [12] Iijima S., Ichibashi T., *Nature*, 1993, 363, p. 603.
- [13] Bacon R., *J. of Applied Physics*, 1960, 31, p. 283.
- [14] Loiseau A., Launois P., Petit P., Roche S., Salvétat J.-P., *Understanding Carbon nanotubes*, Springer, Berlin, 2006.
- [15] Delhaes P., Mingotaud C., Ravaine S., *Images de la recherche CNRS « Les fullerènes »*, 1997, p. 31-33.
- [16] Coulon C., Penicaud A., Clérac R., Moret R., Launois P., Hone J., *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 86, p. 4346.
- [17] Pénicaud A., Carreon O.Y., Perrier A., Watkin D.J., Coulon C., *Supramolecular fullerene chemistry: synthesis, crystal structure and potassium intercalation of [(C<sub>60</sub>)][(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]*, *J. Mat. Chem.*, 2002, 12, p. 913.
- [18] Launois P., Moret R., de Souza N.R., Azamar-Barrios J.A., Pénicaud A., *Ordering phenomena in C<sub>60</sub>-tetraphenylphosphonium bromide*, *European Physical Journal B*, 2000, 15, p. 445.
- [19] Rader H.J., Rouhanipour A., Talarico A.M., Palarmo V., Samori P., Mullen K., *Nature Materials*, 2006, 5, p. 276.
- [20] Novolesov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Katnelson M.I., Grigorevia I.V., Dubonos S.V., Firsov A.A., *Nature*, 2005, 438, p. 197.
- [21] Vallés C., Drummond C., Saadaoui H., Furtado C.A., He M., Roubeau O., Ortolani L., Monthieux M., Pénicaud A., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, p. 15802.
- [22] Pénicaud A., Poulin P., Derré A., Anglaret E., Petit P., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, p. 8.
- [23] Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K., *Rev. Of Modern Phys.*, 2009, 81, p. 109.
- [24] Geim A.K., Novoselov K.S., *Nature Materials*, 2007, 6, p. 183.
- [25] Juchs J.N., Goerbig M.O., Potemski M., *Images de la physique CNRS*, 2007, p. 50-56.
- [26] Wallace P.R., *Phys. Rev.*, 1947, 71, p. 622 ; Haering R.R., Wallace P.R., *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, 3, p. 253.



A. Pénicaud

Alain Pénicaud est directeur de recherche CNRS et Pierre Delhaes est directeur de recherche CNRS émérite au Centre de Recherche Paul Pascal\* (CRPP).



P. Delhaes

\* Centre de Recherche Paul Pascal, 115 avenue Schweitzer, 33600 Pessac.  
Courriels : penicaud@crpp-bordeaux.cnrs.fr, delhaes@crpp-bordeaux.cnrs.fr

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

Le site CultureSciences-Chimie est conçu pour assurer une formation scientifique de haut niveau, accessible à tout utilisateur, en particulier aux enseignants.

Ce site constitue un centre de ressources pour enseigner la chimie, en lien direct avec l'avancement des connaissances au sein des laboratoires de recherche.

Alors vite à vos souris !