

Le graphène : une couche parfaite de carbone pas si nouvelle que cela !

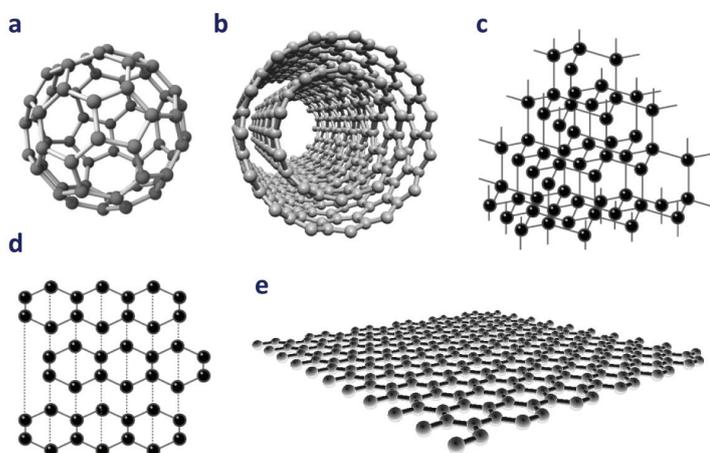


Figure 1 - Représentation simplifiée des différents allotropes du carbone : (a) fullerène C_{60} , (b) nanotube de carbone (biparois), (c) diamant, (d) graphite et (e) graphène [2].

Jusqu'aux années 1990, avant la découverte des fullerènes, seules trois formes de carbone étaient présentées dans les livres d'enseignement : deux formes cristallines, le diamant où les atomes de carbone s'organisent selon un arrangement tétraédrique de liaisons C-C (dites hybridées « sp^3 ») et le graphite où l'arrangement est plan (« sp^2 »), et une forme amorphe, le noir de carbone. En fait, d'autres formes comme le graphite intercalé par des acides (pouvant ainsi être exfolié à une échelle quasi atomique), des phases nanométriques (monocouches, tubes, oignons) visibles uniquement en microscopie électronique, des formes voisines hydrogénées, souvent impures, polymères comme les goudrons, les brais et aussi le polyacétylène, étaient connues, certaines depuis l'époque préhistorique, par des communautés réduites [1]. La découverte des fullerènes, des édifices formés à partir d'hexagones et de cycles à cinq carbones, formant des ballons de football ou de rugby (aussi appelés « Buckminster fullerènes » du nom de l'architecte qui popularisa les dômes géodésiques), attira l'attention des physiciens et des médias sur la variabilité du carbone.

Structure

Le graphène *stricto sensu* consiste en une monocouche atomique de carbone [1-4]. L'appellation est étendue aux feuillets comportant quelques couches, dans la mesure où certaines des propriétés électro(n)iques caractéristiques de la monocouche ne sont pas entièrement perdues. L'unité structurale est un doublet de carbone. Les électrons π sont donc de part et d'autre du plan formé par le réseau hexagonal d'atomes de carbone (figure 1). Le calcul de la structure de bande (par P.R. Wallace en 1947) [3] fut l'un des premiers calculs réalisés. La bande de valence est formée par les états π liant et celle de conduction par les états π^* anti-liant. Les deux bandes se touchent en six points dans la cellule de Brillouin (équivalent de la maille cristalline dans le réseau réciproque), ces points étant appelés « points de Dirac » (figure 2). En ces points, la courbe de dispersion des électrons est linéaire, contrairement à ce qui est observé pour les autres systèmes en couche (2D). En outre, alors que pour la plupart des systèmes 2D les propriétés électroniques les plus « intéressantes » n'existent qu'aux interfaces et sont donc difficilement « modifiables », l'objet « graphène » peut être facilement manipulé et soumis à des perturbations pour « jouer » avec ses propriétés. De plus,

les méthodes de microscopies développées ces dernières décades (AFM, TEM, Raman) offrent des images aux échelles submicroniques, voire atomiques, de la matière et de ses défauts. Le grand intérêt escompté pour ce composé vient de la mesure d'une exceptionnelle mobilité électronique (appelée mobilité de Hall), de plusieurs $10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 300 K, voire même de $10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour certaines régions de certains échantillons, associée à une exceptionnelle capacité de transport de courant (10^9 A cm^{-2}) et une grande conductivité thermique (5 000 W/MK), soit cent à mille fois la valeur obtenue avec le silicium selon les grandeurs considérées [3, 5]. Ces exceptionnelles caractéristiques n'étant obtenues que sur de petits fragments, le challenge est donc de savoir fabriquer et manipuler cette monocouche de carbone sur de grandes surfaces, sans défauts.

Synthèse

Les premières observations et l'appellation « graphène » donnée aux feuillets de carbone remontent aux études par microscopie électronique de couches de carbone se formant à la surface de cristaux de platine au milieu des années 1960. Leur état de monocouche est identifié dès 1969 par J.W. May [3]. Le graphène est donc, comme beaucoup d'« objets » que l'on pense nouveaux, un vieux matériau ! On peut dire que tout le monde s'est servi de graphène puisqu'un crayon à papier utilise l'exfoliation mécanique du graphite sous la contrainte. Cette exfoliation mécanique, simple et peu couteuse, expliquée dans un article de Novoselov *et coll.* en 2009, est à l'origine du développement des travaux sur ce composé (figure 3). Malheureusement, les écailles sont microniques et irrégulières. Les principales méthodes de synthèse sont l'exfoliation en phase liquide et les dépôts chimiques en phase vapeur (« chemical vapor deposition », CVD) [3, 6]. Des monocouches de carbone sont préparées par CVD à partir par exemple de méthane en présence de métaux catalytiques tels que le platine, le palladium, le nickel, le fer, le cobalt ou le cuivre. Des essais de synthèse « facile » utilisent le plasma se formant dans un « simple » four microonde en présence de silicium et de méthane [7]. Les feuillets de graphène ont aussi très tôt été observés par microscopie électronique en transmission dans le carbure de silicium, en particulier celui constituant les fibres développées pour les applications

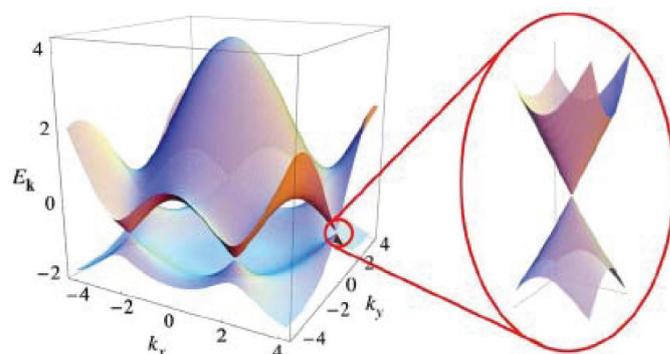


Figure 2 - Représentation de la structure de bande électronique d'une maille de graphène dans la zone de Brillouin (espace dual : $k = 1/d$) ; noter le zoom sur les « cônes de Dirac » au regard du réseau en nid d'abeille de la figure 1. La structure de bande visualise les énergies qu'un électron peut prendre. Pour un composé métallique, les bandes de valence (bas) et de conduction (haut) sont en contact ; pour un isolant, elles sont séparées par un large gap ; quand il devient faible, c'est un semi-conducteur. Le graphène possède un caractère « mixte, intermédiaire » : on peut le qualifier de semi-métal ou de semi-conducteur à gap nul [5].

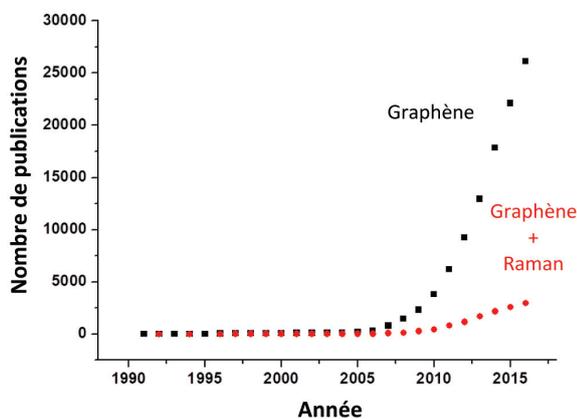


Figure 3 - Évolution quasi exponentielle du nombre de publications concernant le graphène (données Web of Science - Clarivate Analytics) depuis la popularisation d'une synthèse facile par le groupe de Novoselov et Geim (réfs dans [3-4]). La spectroscopie Raman, en particulier l'imagerie, est largement utilisée pour la caractérisation.

aérospatiales (fusées, moteurs du Rafale, navettes spatiales...). Le silicium étant l'élément fusible, la synthèse était conduite pour éviter toute trace de silicium et donc les fibres préparées avec un très léger excès de carbone, chaque génération de fibres approchant mieux de la stœchiométrie idéale.

La première difficulté est donc d'obtenir la couche de graphène cohérente sur toute la surface d'un wafer (pouvant atteindre 450 mm de diamètre aujourd'hui), ou au moins un pavage ayant une même orientation azimutale. La seconde est le transfert de la couche formée sur le substrat métallique *ad hoc* sur le wafer, sans dégradation. La présence de « joints de grain » limite les propriétés. La possibilité de faire croître le graphène sur un substrat de carbure de silicium (SiC) peut éviter cette difficile opération de transfert. Une troisième difficulté vient de l'inertie chimique et du caractère hydrophobe de la couche : il est difficile de déposer un oxyde isolant comme la silice (pour le silicium) sur une couche de graphène (les dispositifs électroniques nécessitant la superposition de différents composés semi-conducteurs, métalliques et diélectriques) et on utilise plutôt un nitrure (BN, Si₃N₄) du fait de la possibilité d'accrochage covalent.

Caractérisation

Outre les méthodes spécifiques à l'étude des surfaces (MEB, AFM, diffraction d'électrons lents/LEED, XPS, etc.), la méthode la plus utilisée est la microspectroscopie Raman, qui est particulièrement efficace pour tous les matériaux carbonés du fait du couplage résonnant avec la structure électronique. La comparaison des intensités des spectres du premier ordre (modes fondamentaux) et du second ordre (harmoniques et combinaisons) informe déjà sur le nombre de couches : les mono- et bicouches sont l'un des très rares cas où l'intensité du spectre du second ordre est très supérieure à celle des modes fondamentaux (figure 4). Des considérations plus sophistiquées sont utilisées [4]. Cela a conduit à un grand développement de l'imagerie Raman sous différentes longueurs d'onde d'excitation (imagerie hyperspectrale).

Applications

Les applications sont d'abord recherchées en microélectronique, en particulier pour la réalisation de transistors susceptibles de fonctionner à très grande vitesse, soit plusieurs dizaines de GHz pour les

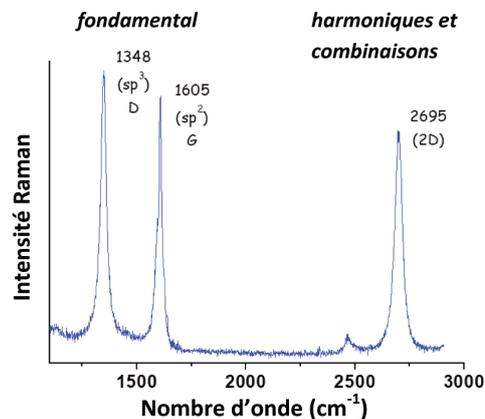


Figure 4 - Exemple de spectre Raman de couches de graphène sur silicium (avec défauts) : pour une monocouche, le mode harmonique peut être près de deux fois plus intense que le mode fondamental D, tandis que pour un graphite hautement cristallin (HOPG : « high ordered pyrolytic graphite »), l'intensité du mode harmonique est ~ 1/10 de celle du mode fondamental.

radiocommunications [2-3]. Le graphène est aussi intéressant pour la photonique du fait de son absorption dans une très grande gamme d'énergie. En présence d'un gradient de champ, la photoexcitation du graphène produit un photocourant, ce qui laisse envisager la réalisation de photodétecteurs, en particulier capables de fonctionner à très haute fréquence (dizaines de GHz) [3, 7]. Le graphène est également utilisé pour encapsuler des échantillons biologiques afin de limiter leur dégradation lors de leur étude sous rayonnement synchrotron. Il semble que sa variante, l'oxyde de graphène, puisse être utilisée comme membrane électrochimique dans des piles à combustible [8-9].

Il est donc possible que dans quelques années des dispositifs électroniques, des écrans plats, des cellules photovoltaïques, de la circuiterie électrique, des modulateurs de lumière soient produits en utilisant ces couches de carbone, à moins que ce soit en mettant à profit les autres matériaux pouvant former aussi des monocouches (phosphore, dichalcogénures...) plus stables et/ou ayant une chimie plus adaptée. Le graphène a aussi un avantage non formulé : sa composition pure et simple (C) est un gage de fiabilité par rapport aux compositions complexes des matériaux utilisés en photonique. Néanmoins, les recherches sur le graphène ont conduit à un regain d'attention sur d'autres composés lamellaires aux formules plus complexes.

[1] Penicaud A., Delhaes P., Les phases moléculaires du carbone : des fullerènes au ruban de graphène, *L'Act. Chim.*, **2009**, 336, p. 36.

[2] Flahaut E., Les multiples facettes des nanomatériaux carbonés : de la chimie aux applications biomédicales, *L'Act. Chim.*, **2017**, 417, p. 28.

[3] Avouris P., Dimitrakopoulos C., Graphene: synthesis and applications, *Mat. Today*, **2012**, 15, p. 86.

[4] Paillet M., Parret R., Sauvajol J.L., Colomban P., Raman study of graphene and related 2D materials: a special issue dedicated to Mildred Dresselhaus, *J. Raman Spectrosc.*, **2018**, 49, p. 1 ([https://onlinelibrary.wiley.com/toc/10.1002/\(ISSN\)1097-4555/free-sample](https://onlinelibrary.wiley.com/toc/10.1002/(ISSN)1097-4555/free-sample)).

[5] Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K., The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.*, **2009**, 81, p. 109, www.condmat.physics.manchester.ac.uk/pdf/mesoscopic/publications/graphene/RMP_2009.pdf

[6] Berger C., Taleb-Ibrahimi A., Le graphène épitaxié : un cas d'école de graphène isolé, *L'Act. Chim.*, **2011**, 356-357, p. 116.

[7] Huguin S., Du graphène comme s'il en neigeait, **2018**, www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/du-graphene-comme-sil-en-neigeait-59794.

[8] Ravikumar S., Scott K., Freestanding sulfonated graphene oxide paper: a new polymer electrolyte for polymer electrolyte fuel cells, *Chem. Comm.*, **2012**, 48, p. 5584.

[9] Karim M.R. et al., Graphene oxide nanosheet with high proton conductivity, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, p. 8097.

Cette fiche a été réalisée par **Philippe COLOMBAN**, directeur de recherche émérite au CNRS, Laboratoire MONARIS (UMR 8233), Sorbonne Université, Paris (philippe.colomban@sorbonne-universite.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon (jpoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.