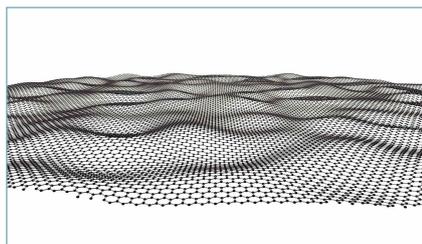


Le graphénomène



© Jannik Meyer.

Les éminents scientifiques qui espèrent le prix Nobel peuvent difficilement admettre qu'on puisse l'obtenir en jouant lors des « expériences du vendredi soir », comme aime à le dire André Geim et Konstantin Novoselov, prix Nobel de physique 2010 pour la découverte du graphène. Ce premier cristal bidimensionnel de carbone, ils l'ont en effet découvert en 2004 en pelant un bout de graphite avec du ruban de scotch, obtenant ainsi des fragments de plus en plus fins jusqu'au monoplan, observable en microscopie électronique.

Depuis, la « graphénomanie » a frappé nombre de physiciens et de chimistes qui se sont lancés sur l'étude des propriétés et de la synthèse de ce nouveau matériau qui, selon la théorie de Mermin-Wagner, n'aurait pas dû exister ! La structure plane en nid d'abeille lie chaque atome de carbone à trois voisins avec lesquels il forme une liaison en laissant un quatrième électron libre de se déplacer de façon très mobile, d'où une conductivité électrique 150 fois plus élevée que celle du silicium et une conduction thermique analogue à celle du cuivre. Par ailleurs, le graphène a une résistance mécanique supérieure à celle de l'acier, et dans certaines conditions, on peut faire apparaître des propriétés semi-conductrices qui pourraient être appliquées dans les systèmes et composants haute fréquence. L'inflation de publications en physique (passant de 150 en 2004 à 8 900 en 2012) révèle chaque mois de nouvelles propriétés de ce matériau miraculeux : capteur de gaz, électrode de batteries, textile producteur d'électricité, surface conductrice flexible...

Le phénomène graphène aura au moins eu deux avantages incontestables : celui de survolter l'imagination et l'ingéniosité des chercheurs, et celui d'aiguiser l'appétit des investisseurs et industriels en recherche d'une technologie de rupture. Mais auparavant, le point clé est de passer de l'objet joué

des physiciens au composant industriel, c'est-à-dire du 0,1 mm² au m², dans des conditions de procédé, de qualité et de coût acceptables. C'est là que la chimie et la physico-chimie interviennent en proposant des méthodes de production astucieuses.

Pour obtenir la structure en feuillets du graphite et l'exploiter, la méthode « scotch », peu industrielle, étant abandonnée, deux solutions s'offrent aux chimistes :

- L'intercalation-exfoliation par voie chimique, en faisant réagir le graphite avec des composés d'intercalation comme des sels de potassium, qui séparent les feuillets. Dans une seconde opération, on dissout ces composés avec un solvant, tel que le NMP, et on récupère en dispersion les feuillets.
- L'oxydation du graphite par la méthode de Hummers, en milieu sulfurique avec le nitrate et le permanganate de potassium. « L'oxyde de graphite » obtenu en suspension dans l'eau est soumis aux ultrasons qui séparent des paillettes de 200 à 500 nm. Il reste à éliminer l'oxygène par le tétrathiafulvalène pour obtenir des couches de graphène.

D'autres méthodes peuvent être utilisées :

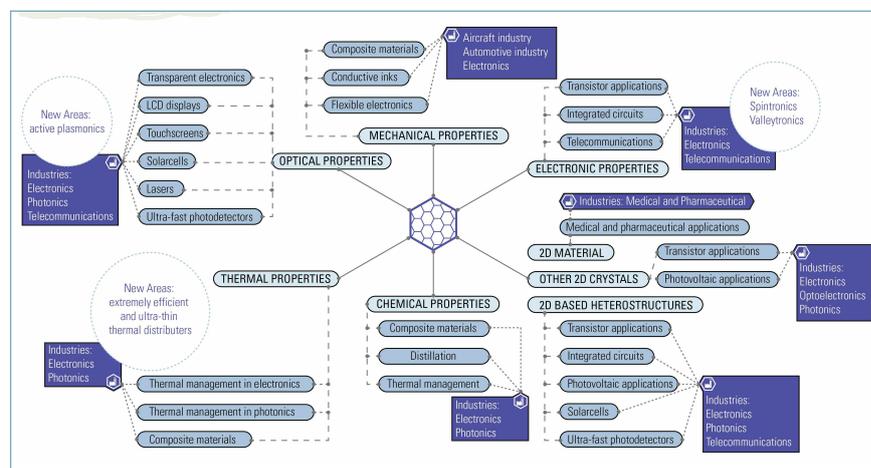
- L'épitaxie sur le carbure de silicium : le cristal de SiC est chauffé à 1 500 °C, le silicium s'évapore et reste en surface une couche de graphène épitaxiée.
- La décomposition catalytique du méthane ou de l'éthylène sur cuivre ou nickel : une méthode de CVD. Il faut ensuite transférer la couche de graphène du substrat Cu à un substrat non conducteur ; c'est évidemment l'opération la plus délicate.

Plusieurs entreprises nord-américaines, coréennes ou chinoises commencent à fournir des surfaces convenables pour

l'exploitation en électronique. La première application visée est celle des surfaces d'écrans tactiles [1] pour les smartphones ou les tablettes. Comme le graphène est transparent (2,3 % d'absorption de la lumière), il s'agit de remplacer la couche conductrice majoritairement en ITO (oxyde d'indium et d'étain), de mise en œuvre complexe et dont le prix augmente sans cesse à cause de la rareté de l'indium, finissant par représenter un coût non négligeable du smartphone. La flexibilité et la souplesse de la couche de graphène rendent de plus possible la réalisation d'écrans souples sur plastique.

L'autre application est celle des semi-conducteurs, notamment en haute fréquence. IBM a déjà étudié la possibilité d'un transistor prototype. Mais l'espérance de prolonger la loi de Moore et d'obtenir des transistors de moins de 10 nm est contrariée par une qualité ici néfaste du graphène : sa haute conductivité électrique. Les physiciens ont cependant trouvé la parade et proposent de ne plus utiliser les électrons mais leurs spins. On pourrait alors graver directement des circuits intégrés sur des feuilles de graphène, ouvrant une « électronique de spin » couplée à une « électronique froide », compte tenu de l'excellente conduction thermique du matériau.

C'est d'ailleurs cette propriété qui peut entraîner une application plus rapide dans le secteur des composites. En effet, avec une teneur de l'ordre de 1 % dans un polymère, on le rend conducteur électrique et de plus, les qualités mécaniques sont renforcées. On conçoit qu'EADS et Boeing suivent attentivement ces développements, car avec l'explosion de l'utilisation des matériaux composites dans les



Propriétés et applications du graphène. © Graphene Flagship, Love Pavlov IDA, 2013.

cellules d'avions, allier protection contre la foudre et légèreté permettrait de se passer des derniers éléments métalliques.

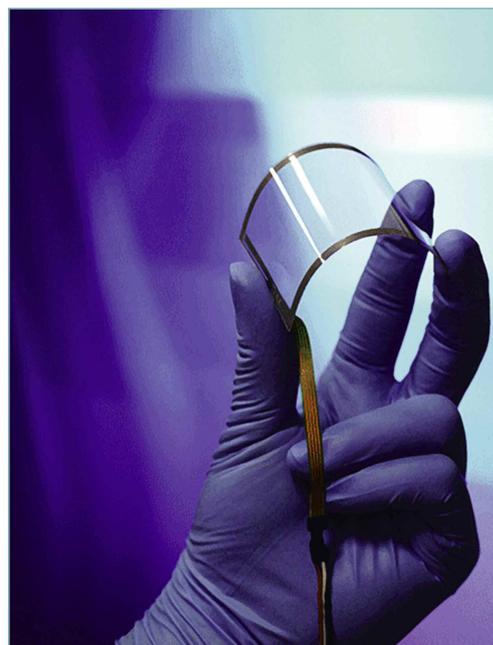
Plus récemment, nous vient de Californie l'annonce du graphène stockant l'électricité, d'où de nouveaux supercondensateurs et des électrodes de piles lithium-graphène ayant une capacité 2 à 10 fois meilleure et des temps de charge divisés par 100.

Comme souvent, il faut à la fois se méfier des effets d'annonce et se rappeler que ce qui est miraculeux en laboratoire devient difficile à reproduire au stade industriel. C'est pourquoi l'Europe, en janvier 2013, a lancé le « FET Graphene Flagship », doté de 1 milliard d'euros sur dix ans, qui regroupe plus de 61 partenaires académiques et 14 industriels [2]. Pour la France, sont concernés un industriel, Thales Research, et quatorze laboratoires académiques dont un seul laboratoire de chimie, le CIRIMAT de Toulouse, et curieusement deux groupes strasbourgeois de biologie et non de physico-chimie. Ils doivent se concentrer sur les applications en télécommunications durant 30 mois. Il est

temps, car aux États-Unis, en Corée, en Chine, et un peu en Espagne et au Royaume-Uni, des usines pilotes voient déjà le jour. Samsung est capable de produire des couches d'environ 76 cm de diamètre ; des fournisseurs coréens ou chinois délivrent des encres conductrices d'impression au graphène ou des polymères chargés pour extrusion ou injection. Reste le prix : en 2013, le graphène en simple couche sur substrat (en général le cuivre) se négocie à 250 \$ le gramme ; sur wafer SiO_2 de 10 cm, de l'ordre de 650 €. Des start-up américaines et des fabricants chinois développant des sites de production pensent que d'ici quelques années, en passant du kilo à quelques centaines de tonnes, le prix pourrait descendre à 500 \$ le kilo !

Avec une épaisseur de un millionième de mm, cela représenterait tout de même 500 000 écrans de smartphones ! Mais comme le dit un ami physicien devant un petit flacon d'encre conductrice au graphène : « *C'est noir comme le caviar, mais à ce prix là, j'attends pour en manger.* »

Jean-Claude Bernier,
le 17 octobre 2013



© Graphene Flagship/Univ. of Cambridge.

[1] Mayousse C., Celle C., Carella A., Simonato J.-P., Électrodes transparentes souples : chimie et nanos pour le futur, *L'Act. Chim.*, 2012, 362, p. 29.

[2] <http://graphene-flagship.eu>

HORIBA
Scientific



L'innovation en mouvement, 8 nouveautés pour votre laboratoire



- ✓ Affinité et cinétique d'interaction
- ✓ Analyse élémentaire par Fluorescence X
- ✓ Compteur de particules
- ✓ Contrôle Qualité
- ✓ Fluorescence et absorption combinées
- ✓ Interactions moléculaires sans marquage
- ✓ Micro-ondes
- ✓ Potentiel zéta
- ✓ Préparation d'échantillon pour ICP&AA
- ✓ Raman
- ✓ Spectroscopie moléculaire
- ✓ Taille de particules

www.horiba.com/scientific

ad.sci@horiba.com

Explore the future

Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

HORIBA