

Les matériaux découvrent la vie en 2D

THIERRY LUCAS [1]

Les couches 2D, constituées d'un seul plan d'atomes, prolifèrent dans les labos qui les empilent pour créer de nouveaux matériaux « sur mesure ».

Cinéma en 3D, imprimante 3D... Rien de mieux que la troisième dimension? Pas pour certains chimistes qui, eux, ne jurent que par la 2D. Ces chercheurs veulent créer une nouvelle génération de matériaux en supprimant l'une de leurs dimensions et fabriquent en laboratoire des matériaux 2D: une seule couche d'atomes! Un état de la matière considéré il y a peu comme « impossible » car trop instable, mais de plus en plus fréquent aujourd'hui sur les paillasses. Des dizaines de matériaux 2D de compositions variées ont été synthétisés, testés et assemblés pour créer des dispositifs électroniques (transistors, mémoires, circuits logiques) ou optiques (détecteurs de lumière, LED). Les « 2D » pourraient aussi améliorer l'efficacité des cellules solaires, des batteries, ou encore donner naissance à de nouveaux catalyseurs de réactions chimiques.

Pourquoi cette soudaine floraison? Elle tient d'abord à la naissance en 2004 du premier matériau 2D, le graphène. Un plan d'atomes de carbone, isolé pour la première fois par des chercheurs de l'université de Manchester (Royaume-Uni) gratifiés du prix Nobel de physique en 2010. Il n'en fallait pas plus pour ouvrir la chasse aux matériaux 2D. « Le graphène a brisé un tabou », résume Vincent Bouchiat, chercheur au département nanosciences de l'Institut Néel, à Grenoble. L'autre raison, la plus importante, est que, réduits à une seule couche d'atomes, ces matériaux révèlent des propriétés inédites. Ainsi, le graphène, qui n'est autre que la version 2D du graphite (la mine de crayon), est un conducteur électrique exceptionnel. Le sulfure de molybdène (MoS_2), ingrédient entrant dans la composition des lubrifiants et des farts de ski, devient à l'état 2D un semi-conducteur qui interagit fortement avec la lumière. Et, pour compléter le tableau, le nitrure de bore, présent dans de nombreux cosmétiques, a également fait son entrée dans la famille 2D où il joue le rôle d'isolant électrique.

mots-clés

matière et structure, recherche et développement, innovation

Une technologie, des applications

- **Des dispositifs électroniques** ou optoélectroniques très performants (circuits logiques, mémoires, LED, capteurs de lumière...)
- **La production** et le stockage d'énergie: cellules solaires, batteries...
- **De nouveaux catalyseurs** chimiques.

Ces trois matériaux figurent bien l'éventail des propriétés que l'on peut attendre des matériaux monocouches. L'exploit du graphène s'est répété rapidement avec le phosphore (qui donne le phosphorène), avec divers composés – MoS_2 , mais aussi MoTe_2 , WS_2 , WTe_2 , NbS_2 , NbSe_2 ... – et avec des semi-conducteurs comme le silicium (silicène), le germanium (germanène), l'étain (stanène), ou tout récemment le bore (borophène). Si bien que les chercheurs, dont le métier est de voir loin, imaginent déjà combiner toutes ces espèces nouvelles pour en tirer des matériaux inédits en empilant ces couches d'atomes [lire ci-dessous]. « C'est une nouvelle ingénierie des matériaux qui démarre, à l'échelle des couches atomiques, et qui devrait permettre d'ajuster les propriétés à une application visée », affirme Xavier Marie, chercheur au Laboratoire de physique et chimie des nano-objets (LPCNO) de l'Institut national des sciences appliquées (Insa) de Toulouse. Chaque matériau 2D est un nouvel objet qu'il faut fabriquer, stabiliser et mieux connaître avant de l'intégrer dans des dispositifs électriques, optiques ou électroniques.

Des sandwichs inédits

Empiler des couches d'atomes différents?

Le plus souvent, c'est très difficile en raison des mailles cristallines différentes que l'on peine à raccorder par une liaison chimique. Mais avec les matériaux 2D, cet obstacle tombe. Entre deux couches d'atomes empilées comme des cartes à jouer, pas de liaison chimique, mais des forces électriques plus faibles (van der Waals) qui suffisent à assurer la cohésion.

L'imagination des chercheurs se libère

On a ainsi vu apparaître des sandwichs variés tels que graphène - nitrure de bore (un guide d'onde, au Massachusetts Institute of Technology), nitrure de bore - graphène - nitrure de bore (à l'Institut Néel), MoS_2 - WS_2 (pour l'optoélectronique, à l'université de Berkeley), graphène - MoS_2 - graphène... Des structures inconnues dans la nature, pour des fonctions nouvelles.

[1] Article extrait de la revue *L'usine nouvelle*, n° 3453, janvier 2016.

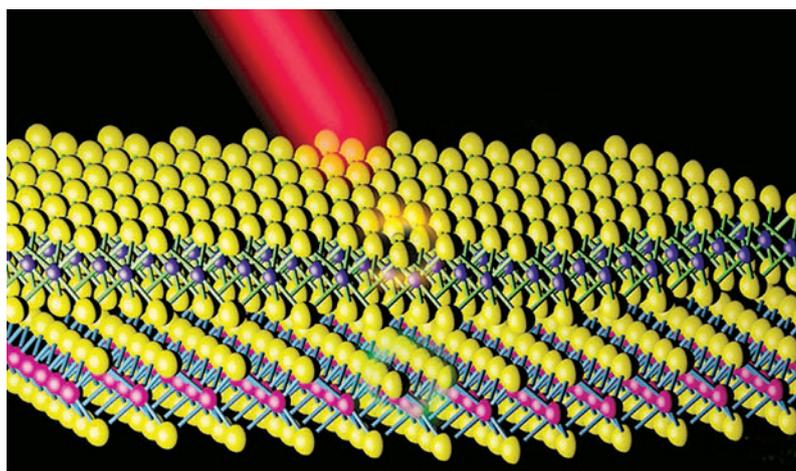
Des propriétés prometteuses

Honneur au vétéran. Le graphène a déjà dix ans d'existence et des moyens considérables lui sont consacrés. En Europe, notamment, le Graphene flagship coordonne les travaux de 140 équipes. Le « wonder material » a tout de même un handicap : il n'est pas semi-conducteur. Des efforts ont été déployés pour arranger cela, mais avec des résultats encore incertains. Les recherches se poursuivent pour son utilisation en tant que conducteur ou capteur, mais le carbone monocouche entame aussi une seconde vie (déjà...) en se couplant avec d'autres matériaux 2D. Ainsi, avec une couche de sulfure de molybdène, un absorbeur de lumière, en sandwich entre deux couches de graphène très conducteur, on fabrique un photorécepteur ou une cellule photovoltaïque qui extrait les électrons produits à l'aide de la lumière. Le MoS_2 appartient à une classe proliférante de matériaux 2D, parmi lesquels de nombreux semi-conducteurs. C'est le plus étudié. Il est même déjà inclus dans des dispositifs expérimentaux. Une équipe de l'École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL) l'a utilisé pour réaliser des transistors et même une mémoire non volatile de type flash.

Les cousins de ce matériau présentent également un intérêt pour les chercheurs, notamment le sulfure de tungstène (WS_2). Une autre branche prometteuse de la famille 2D se réduit à un membre, le phosphorène. Sa naissance, là encore à partir d'un matériau bien connu, le phosphore noir, est très récente (2014). Ses découvreurs, en Chine et aux États-Unis simultanément, ont réalisé en laboratoire des transistors à base de phosphorène. Un semi-conducteur, donc, mais dont les propriétés sont ajustables en faisant varier le nombre de couches empilées. Son point faible : il est très instable à l'air ambiant et il faut l'encapsuler pour l'utiliser.

Des procédés encore difficiles à industrialiser

Très instables aussi, et encore dans l'enfance, le silicène (né à l'université d'Aix-Marseille), le germanène (étudié à l'Institut de science des matériaux de Mulhouse), le stanène (Stanford)... Le silicène ? Cela ressemble à du graphène, mais avec, à la place du carbone, des atomes de silicium. Ceux-là mêmes sur lesquels s'est bâtie toute l'électronique. « Si cela fonctionnait avec le silicium, ce serait le rêve. On profiterait de tous les acquis, notamment des techniques de fabrication », remarque Xavier Marie. Ce n'est pas gagné. Pour tous



Deux couches d'atomes pour un détecteur de lumière

Des chercheurs de l'université de Berkeley (États-Unis) ont superposé des matériaux à un seul plan d'atomes pour réaliser des dispositifs optoélectroniques efficaces. Leur combinaison associant une couche de sulfure de molybdène (MoS_2) et une couche de sulfure de tungstène (WS_2) donne un semi-conducteur qui, sous l'action de la lumière, produit des transferts de charges électriques ultrarapides. Avec ce type de structure en couches, il devient envisageable de créer de nouveaux matériaux aux propriétés calibrées pour une application.

ces matériaux, un obstacle demeure : la mise au point de procédés de fabrication industrialisables à un coût acceptable. Le graphène a progressé – on en vend sur le marché. Les composés métalliques sont sur ses traces. Tous démarrent avec une méthode dite « du scotch ». En termes plus choisis, c'est l'exfoliation mécanique, qui consiste à arracher, avec un ruban adhésif, des couches aussi fines que possible du matériau massif pour les reporter sur un substrat. Une technique rudimentaire – et peu industrialisable –, mais qui satisfait les chercheurs. Les échantillons ($20 \times 20 \mu\text{m}$ maximum...) sont de très bonne qualité. Le dépôt d'une monocouche par CVD (*chemical vapor deposition*) permet d'obtenir une surface plus grande (des millimètres carrés), mais avec une qualité moindre.

Le nec plus ultra vient directement des semi-conducteurs : l'épitaxie par jet moléculaire sous ultravide. Un procédé performant, mais très cher. Un projet du LPCNO est en cours sur ce thème, avec le CEA de Grenoble. Les futurs procédés industriels devront aussi savoir empiler des couches hétérogènes pour créer, à long terme, une nouvelle génération de matériaux conçus sur mesure pour une application. ■