

– dans bien des cas enfin, c'est la complexité du liquide qui doit être prise en compte : mouillage d'une eau savonneuse, d'une émulsion ou d'une suspension.

Au final, si la science bicentenaire du mouillage a encore de beaux jours devant elle, c'est à la richesse et à la variété des problèmes pratiques qu'elle recouvre qu'elle le doit. Cela devrait conduire dans l'avenir à de nombreuses applications nouvelles ■

► **La Science au présent 1999** « Des gouttes comme des billes » ; « Un petit mystère de la vie quotidienne résolu », p. 51.

Sciences des matériaux

LE GRAPHÈNE, UN MATÉRIAU PROMETTEUR



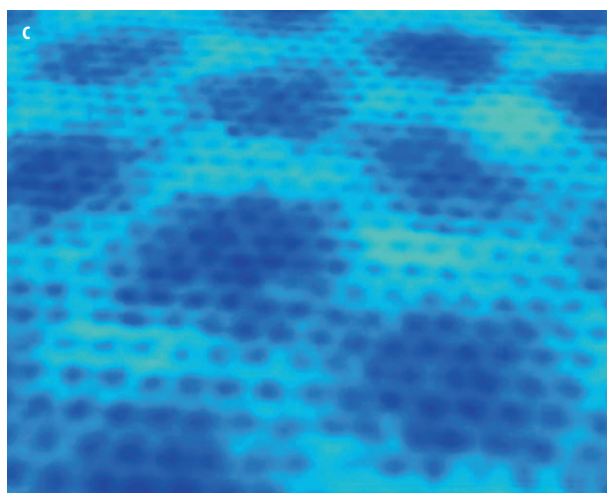
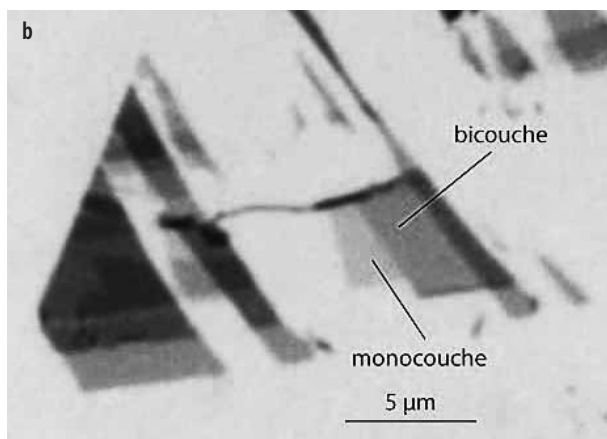
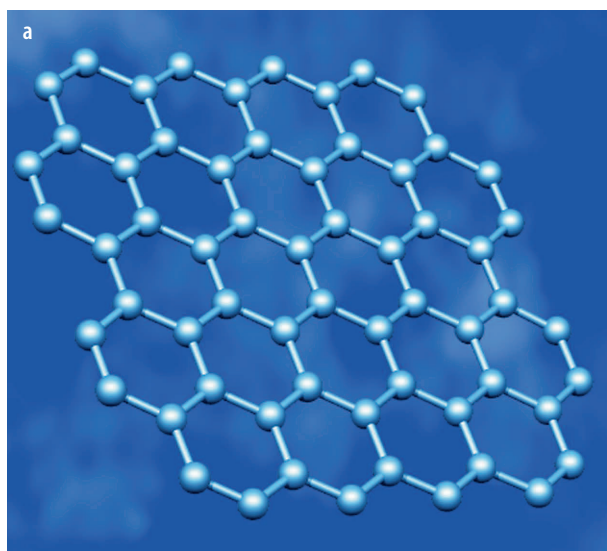
► *Le graphène est un cristal constitué d'un simple plan d'atomes de carbone répartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeille. Il constitue la brique élémentaire de nombreuses autres formes (allotropes) du carbone : ainsi le graphite de nos mines de crayon ou des réacteurs nucléaires est un empilement régulier de feuilles de graphène ; les fullerènes et les nanotubes de carbone – découverts respectivement en 1985 et 1991 – sont obtenus en refermant une feuille de graphène comme un ballon de football ou en l'enroulant sur elle-même. Konstantin Novoselov et Andre Geim ont réussi, en 2004, à fabriquer et à observer une unique feuille de graphène suffisamment isolée de son environnement pour pouvoir être considérée comme libre. Pour ces travaux, ces deux chercheurs de l'université de Manchester ont reçu le prix Nobel de physique en 2010. Le graphène s'est vite avéré être un matériau fascinant, aux propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles. Depuis 2004, il suscite un engouement extraordinaire et donne lieu à des recherches variées, des plus fondamentales aux plus appliquées.*

Jean-Marc Berroir
professeur à l'École
normale supérieure,
directeur du laboratoire
Pierre Aigrain

Bernard Plaçais
directeur de recherche
C.N.R.S. au laboratoire
Pierre Aigrain

► COMMENT OBTIENT-ON LE GRAPHÈNE ?

Quiconque a écrit avec un crayon à papier sait qu'il suffit de faire glisser le crayon sur une feuille pour y déposer du graphite. Cela est possible parce que les feuilles de graphène (fig. 1a) qui composent un cristal de graphite sont faiblement liées les unes aux autres. C'est aussi le principe de la technique mise au point par Geim et Novoselov, appelée exfoliation, paradoxalement d'une grande simplicité. Un banal ruban de Scotch est utilisé pour arracher des feuilles de graphène d'un cristal de graphite très pur et obtenir ainsi un cristal très fin. L'opération est répétée plusieurs fois jusqu'à obtenir sur le Scotch un empilement contenant au plus quelques feuilles de graphène. Celles-ci sont alors déposées, toujours par exfoliation, sur du silicium rendu isolant par une fine couche d'oxyde de silicium. La plupart des morceaux de graphite transférés sur le substrat sont



1. Visualisation du graphène. En a, structure cristalline : les boules schématisent les atomes de carbone et les bâtonnets les liaisons covalentes qui les lient. La distance entre deux atomes est de 0,14 nanomètre. En b, observation de pétales de graphène au microscope optique. Les différentes teintes de gris sont associées au nombre de couches de graphène. En c, image de graphène épitaxié sur du carbure de silicium (SiC), obtenue par microscopie à effet tunnel. La structure hexagonale observée à petite échelle correspond au réseau cristallin du graphène. Elle donne l'échelle de la figure, le côté d'un de ces hexagones mesurant 0,14 nanomètre. La structure hexagonale observée à grande échelle résulte de la contribution de l'interface entre le graphène et le SiC.

(a et b : C. Ewels : groupe de physique mésoscopique, laboratoire P. Aigrain ; c : P. Mallet, Jean-Yves Veuillen, Institut Néel, C.N.R.S., Grenoble).

des multicouches de graphène. Cependant, certains morceaux, dont la surface peut atteindre le millimètre carré, sont des monofeuillets. Ils peuvent être repérés au microscope optique car, quand l'épaisseur d'oxyde est bien choisie (285 nm), différentes nuances de couleur sont associées aux différentes épaisseurs de graphène (fig. 1b). La microscopie à force atomique ou la spectroscopie Raman permettent ensuite à coup sûr de distinguer les monofeuillets des multifeuillets.

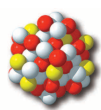
Presque simultanément, du graphène a également été obtenu par graphitisation thermique de la surface d'un cristal semiconducteur de carbure de silicium (SiC). Lorsqu'un tel cristal est chauffé à plus de 1000 °C, les atomes de silicium de la surface s'évaporent tandis que les atomes de carbone se réarrangent pour former une ou plusieurs couches de graphène très peu couplées les unes aux autres et avec le substrat (fig. 1c). On parle alors de graphène épitaxié par opposition au graphène exfolié décrit plus haut. On sait maintenant obtenir des films de graphène épitaxié sur des substrats de diamètre 4 pouces, ce qui permet d'envisager des applications industrielles.

Du graphène peut également être produit par croissance chimique en phase vapeur (C.V.D., pour *Chemical Vapour Deposition*) sur des films métalliques (cuivre par exemple). Dans ce type de croissance, le métal catalyse le craquage d'une vapeur d'hydrocarbure et collecte les atomes de carbone qui s'organisent en un cristal de graphène. Des films de graphène d'une surface d'environ 1 mètre carré ont été obtenus, et on sait depuis 2009 séparer le graphène de son substrat métallique pour le déposer sur un matériau plus adapté à la microélectronique, ce qui rend cette technique elle aussi très prometteuse pour les applications industrielles.

→ STABILITÉ SURPRENANTE ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES EXCEPTIONNELLES

La stabilité du graphène a surpris les physiciens. En effet, la théorie prévoit que les cristaux à deux dimensions (c'est-à-dire des cristaux plans avec une épaisseur de seulement un atome) ne peuvent pas exister, à moins qu'ils soient de taille limitée ou qu'ils contiennent de nombreux défauts cristallins, ce qui n'est pas le cas du graphène. Des membranes de graphène suspendues ont été réalisées, ce qui démontre la stabilité du graphène même en l'absence de substrat. Ces membranes présentent cependant des ondulations, dont l'amplitude est de l'ordre du nanomètre et la longueur d'onde de l'ordre de 10 nanomètres. On pense aujourd'hui que ces défauts de planéité assurent la stabilité du graphène malgré l'absence de défauts cristallins.

Dans un cristal de graphène, chaque atome de carbone est relié à ses trois plus proches voisins par l'intermédiaire d'une solide liaison chimique. La force de la liaison carbone-carbone, responsable par exemple de la dureté du diamant ou des propriétés mécaniques des fibres de carbone, confère au graphène des propriétés mécaniques exceptionnelles. Dans le plan du cristal, le graphène est extrêmement rigide et résistant (environ cent fois plus résistant que l'acier). De surcroît léger, il est ainsi un excellent candidat pour la réalisation de systèmes électromécaniques de taille nanométrique (N.E.M.S., Nano Electro-Mechanical Systems) qui fleurissent dans l'électronique. Bien que ses propriétés mécaniques soient voisines de celles des nanotubes de carbone, la



QUAND LA MASSE DES ÉLECTRONS S'ANNULE

La relation, dite de dispersion, qui relie l'énergie E des électrons de conduction à leur impulsion p , a dans le graphène une forme tout à fait atypique pour les solides. Dans les semiconducteurs ou dans les métaux usuels, cette relation est de la forme $E = p^2/2m^*$, où m^* est la masse électronique effective, c'est-à-dire la masse modifiée par l'interaction des électrons avec le cristal. Dans les métaux comme le cuivre, m^* est pratiquement égale à la masse m_0 de l'électron libre tandis que dans

les semiconducteurs, m^* est inférieure à m_0 (0,067 m_0 dans l'arséniure de gallium). Pour le graphène, cette relation de dispersion s'écrit, comme pour les photons : $E = pc$ où c est la vitesse des électrons. Les électrons se comportent donc comme des particules ultrarelativistes de masse nulle. L'équation qui décrit leur mouvement n'est plus celle de Schrödinger mais celle de Dirac. C'est pourquoi on appelle souvent ces électrons des fermions de Dirac.

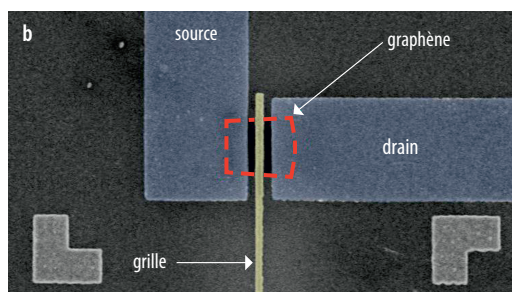
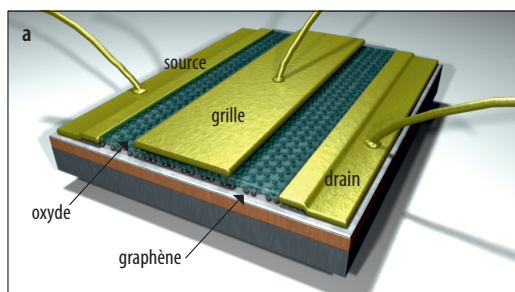
En raison de cette relation de dispersion particulière, les propriétés électroniques du graphène diffèrent fortement de celles des matériaux usuels. L'effet le plus surprenant est sans doute que le graphène conduit le courant électrique même en l'absence de porteurs de

charge mobiles. Certes, la conductivité est minimale quand le graphène n'est pas dopé mais elle garde une valeur finie de l'ordre de grandeur du quantum de conductance $e^2/h = 1/25\,770 \text{ ohms}^{-1}$, où e et h sont deux constantes fondamentales, respectivement la charge élémentaire et la constante de Planck. L'effet Hall quantique, caractéristique des systèmes électroniques bidimensionnels placés dans un fort champ magnétique, porte aussi la signature forte des fermions de Dirac. Enfin, les fermions de Dirac ont la propriété fascinante de traverser à coup sûr les barrières de potentiel, grâce à l'effet tunnel de Klein, prédit en 1929, mais directement observé pour la première fois dans le graphène en 2009.

géométrie planaire du graphène devrait par ailleurs le rendre beaucoup plus efficace pour le renforcement des nanocomposites. Hors du plan, la membrane de graphène est extrêmement flexible, lui permettant de s'adapter à la plupart des substrats, notamment aux substrats souples (photo). Ainsi, des chercheurs sud-coréens ont mis au point en 2010 le premier écran tactile fabriqué avec du graphène. Pouvant atteindre une taille de 30 pouces, il peut être plié ou roulé sur lui-même.

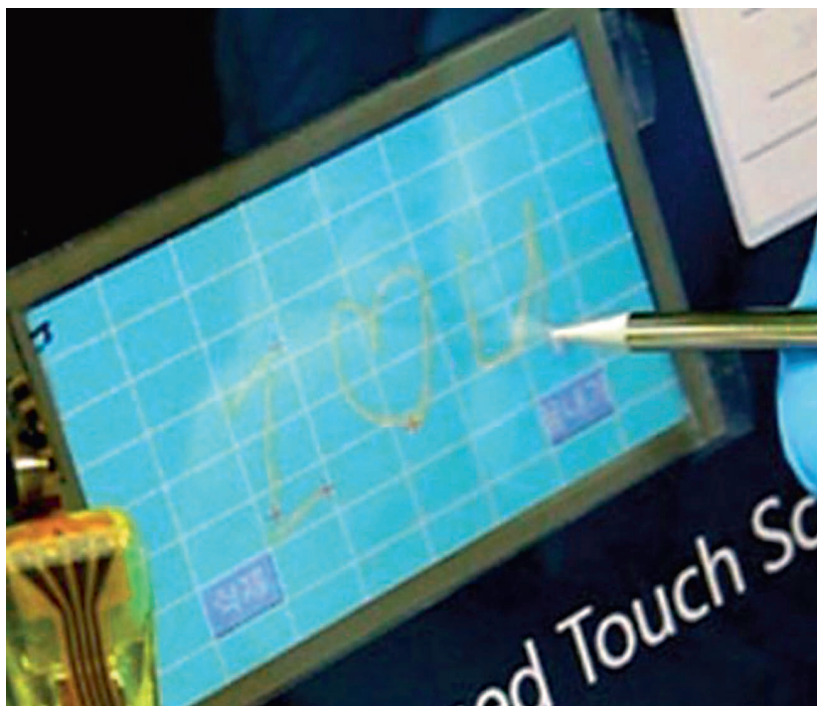
➔ DES ÉLECTRONS SANS MASSE POUR L'ÉLECTRONIQUE DE DEMAIN ?

Les propriétés électroniques du graphène sont, elles aussi, exceptionnelles et prometteuses d'applications. Le graphène n'est ni un métal, ni un semiconducteur. À l'état non dopé, il ne possède pas, à basse température, de porteurs de charge libres de se mouvoir sous l'action d'un champ électrique. Des porteurs mobiles, électrons de charge négative ou trous de charge positive, peuvent cependant être créés par dopage chimique comme dans les semiconducteurs usuels ou par voie électrostatique, en appliquant une tension sur une grille en regard du film de graphène (voir fig. 2a). Les porteurs ainsi créés se comportent comme des particules de masse nulle et présentent des propriétés fondamentales analogues à celles des particules ultrarelativistes (qui se déplacent à une vitesse proche de celle de la lumière), les photons ou les neutrinos par exemple (hors-texte p.111). Leur vitesse, bien que trois cents fois inférieure à celle de la lumière, est plus de dix fois supérieure à celle des électrons dans les semiconducteurs usuels, ce



2. Transistor à base de graphène. En a, vue d'artiste. La conduction électrique entre drain et source peut être contrôlée en appliquant une tension sur la grille, qui modifie la densité de porteurs mobiles du graphène. (David Daron, laboratoire Pierre Aigrain)
En b, réalisation expérimentale : image par microscopie à balayage d'un transistor à base de graphène. Le pétale de graphène, d'une largeur 0,9 micromètre, invisible sur l'image, est matérialisé par le trait pointillé rouge. Les deux motifs en forme de L sont des marques d'alignement permettant de repérer la position du graphène dans l'échantillon. (Groupe de physique mésoscopique, laboratoire Pierre Aigrain)

qui donne au graphène des atouts considérables pour l'électronique rapide. Électrons et trous se déplacent par ailleurs très librement dans le réseau cristallin, qui, grâce à la force de la liaison carbone-carbone, présente peu de défauts, principales sources de diffusion des porteurs. De manière plus remarquable, la symétrie du réseau nid d'abeille présente la particularité d'atténuer considérablement l'efficacité des processus de diffusion qui limitent la vitesse effective des porteurs dans un matériau. Ainsi, à température ambiante, la mobilité des porteurs, paramètre qui mesure cette vitesse effective, est, pour le graphène sur silicium ou sur carbure de silicium, jusqu'à cent fois supérieure à celle des semiconducteurs habituels de l'électronique (silicium ou



Écran tactile souple conçu à base de graphène. L'emploi de ce matériau permet d'améliorer considérablement la robustesse et la longévité des écrans tactiles avec des coûts de fabrication moindres.

(Byung Hee Hong, SKKU/ Nature, 2010)

arseniure de gallium). Ces propriétés, associées au contrôle électrostatique de la densité de porteurs du graphène, ont permis la réalisation de transistors hyperfréquence (fig. 2b) fonctionnant au delà de 100 gigahertz, ce qui laisse penser que le graphène jouera un rôle important dans l'électronique future, analogique ou numérique.

En 2010, des progrès très importants ont encore été réalisés en utilisant du graphène sur un substrat ultraplat de nitrure de bore hexagonal (h-BN), lui-même obtenu par exfoliation. La mobilité a encore progressé d'un facteur 10, se rapprochant ainsi de la valeur intrinsèque observée pour les membranes de graphène suspendues.

Le graphène s'avère également d'un très grand intérêt pour l'électronique de spin ou spintronique. Les électrons peuvent en effet s'y déplacer longtemps sans que leur spin ne soit modifié. Cela, allié à la grande vitesse des porteurs, permet d'envisager la manipulation aisée du spin électronique et des applications nombreuses dans le domaine du stockage ou du traitement de l'information.

→ DES PROPRIÉTÉS THERMIQUES REMARQUABLES

La structure cristalline du graphène lui confère une conductivité thermique exceptionnelle. Pour une membrane suspendue, elle dépasse celle du diamant, le meilleur conducteur thermique connu jusqu'alors. Le contact avec un substrat altère cette conductivité, mais une étude de 2010 montre qu'une monocouche de graphène



BIBLIOGRAPHIE

S. Bae et al., « Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes », in *Nature Nanotechnology*, n° 5, p. 574, 2010 / C. Berger et al., « Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene », in *Science*, n° 312, p. 5777, 2006 / J.-N. Fuchs et M. O. Goerbig, « Le Graphène, premier cristal bidimensionnel », in *Pour la science*, n° 367, p. 37, 2008 / K. S. Novoselov, A. K. Geim, et al., « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films », in *Science*, n° 306, p. 666, 2004 / Y. Wu et al., « High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon », in *Nature*, n° 472, p. 74, 2011.

exfolié sur un substrat de silicium garde une conductivité thermique supérieure à celle du cuivre. Cela constitue un atout supplémentaire pour des applications en électronique où la dissipation de la chaleur est un des problèmes majeurs rencontrés lorsqu'on diminue la taille des composants et qu'on augmente leur densité.

→ DES ÉLECTRODES TRANSPARENTES EN GRAPHÈNE

Une feuille de graphène absorbe la lumière d'un facteur $\pi\alpha$, constant et universel quelle que soit la longueur d'onde (α étant une constante fondamentale appelée constante de structure fine), qui est de l'ordre de 2,3 p. 100 de la lumière reçue. Cet effet, qui permet l'observation du graphène au microscope optique, est étroitement relié à ses propriétés électroniques originales. Le graphène est donc un matériau conducteur et transparent, avec une rigidité et une flexibilité exceptionnelles, qui pourrait trouver de nombreuses applications dans les domaines nécessitant des électrodes transparentes : affichages à cristaux liquides, écrans plats et tactiles, cellules solaires, diodes électroluminescentes organiques... De nombreux prototypes ont déjà été réalisés ; leurs performances sont souvent comparables à celles des dispositifs utilisant les matériaux usuels des électrodes transparentes (oxyde d'indium-étain en particulier) ■



SITES INTERNET

Graphene : the perfect atomic lattice,
The Royal Swedish Academy of
Science, [http://static.nobelprize.org/
nobel prizes/physics/laureates/2010/
info_publ_physics_10_en.pdf](http://static.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/info_publ_physics_10_en.pdf)

Making graphene, [http://www.youtube.
com/watch?v=rphiCdR68TE](http://www.youtube.com/watch?v=rphiCdR68TE)

► *La Science au présent 2004* « Les Promesses de la spintronique », p. 128.



Sciences et société

IMAGE DE LA CHIMIE

→ *L'U.N.E.S.C.O. avait proclamé 2011 Année internationale de la chimie. Se sont ensuivies diverses manifestations, afin de présenter au public des réalisations de la chimie : expositions, conférences et débats, numéros spéciaux de périodiques et livres de vulgarisation, émissions de télévision et de radio... Mais il semble que toute célébration ait son revers. Celle-ci ne fit pas exception, d'autant que la chimie – tout comme dans d'autres domaines : les vaccinations, les O.G.M., les nanotechnologies ou les centrales nucléaires – a ses détracteurs, animés d'un rejet réflexe plutôt que d'une réflexion.*

Pierre Laszlo
professeur honoraire
à l'École polytechnique
et à l'université de Liège

→ OÙ EN EST LA CHIMIE ?

Comme industrie, la chimie est omniprésente dans la vie quotidienne. À partir du pétrole comme matière première, elle aide à nourrir, via les engrais, bientôt sept milliards d'humains, à les vêtir de fibres textiles polymériques, à les soigner par des médicaments, efficaces mais avec d'inévitables effets secondaires.