

Titres: Etude des propriétés électrochimiques et électroniques d'empilements de matériaux 2D (graphène, h-BN et MoS₂)

Title: Electrochemical and electronic properties of 2D-materials (graphène, h-BN, MoS₂) within vertical stacks

Descriptif de l'encadrement: La thèse se déroulera au CEA LICSEN de l'Université Paris-Saclay, sous l'encadrement de Renaud Cornut, spécialiste de la microscopie électrochimique qu'il a récemment appliquée avec succès à l'étude des matériaux 2D [1,2] et de Vincent Derycke pour les aspects nano-dispositifs et études des propriétés de transport électronique. Le projet s'appuiera sur un partenariat avec le Laboratoire de Photonique et de Nanostructures qui appartient également à l'Université Paris-Saclay. Ce laboratoire partagera son expertise sur la physique des matériaux 2D, et fournira des échantillons de matériaux qui ne sont pas disponibles au LICSEN (BN).

Profil candidat: Le candidat doit posséder une formation solide en nanosciences ou en sciences des matériaux et un gout prononcé pour le travail interdisciplinaire. Il sera amené à développer une expertise poussée à la jonction de l'électrochimie et de la nanoélectronique particulièrement adaptée aux enjeux récents de la recherche sur les nouveaux matériaux pour l'énergie et l'électronique organique.

Thématique: Nanomatériaux 2D et leurs hétérostructures

Domaine: Nanosciences

Objectif: Les matériaux 2D comme le graphène, le nitrure de bore hexagonal (h-BN), les dichalcogénures de métaux de transition (MoS₂, WSe₂, etc) ont un très fort potentiel dans les domaines de l'énergie (électro-catalyse, batteries, photovoltaïque), de l'électronique et de l'optoélectronique.[3] Au-delà des matériaux 2D considérés individuellement, les systèmes composés d'empilements de différentes couches, appelés hétérostructures de van der Waals sont particulièrement attrayants: ils permettent de moduler à façon les propriétés des matériaux, et d'améliorer encore les performances obtenues.[4] L'objectif général de la thèse est de contribuer à ce domaine tant pour la production que pour l'analyse des hétérostructures de matériaux 2D. L'originalité de l'approche réside dans l'utilisation d'une nouvelle technique qui offre des avantages uniques pour positionner, orienter et étudier les empilements de manière très fine (brevet CNRS/CEA en cours de dépôt). Cette technique sera combinée, d'une part, à la microscopie électrochimique (SECM) pour apporter un éclairage inédit sur les propriétés de transport d'espèces chimiques et d'électrons dans ces systèmes et d'autre part, à la réalisation de nano-dispositifs par des techniques de micro/nano-fabrication pour l'étude des propriétés électroniques.

Contexte: Depuis que le graphène a été isolé en 2004, de nombreux travaux se sont attachés à comprendre et utiliser les propriétés particulières de ce matériau. Sa structure atomiquement mince

lui confère en effet des propriétés exceptionnelles de transparence, de conductivité électrique et thermique, de réponse optique, de souplesse et de robustesse. Cet enthousiasme s'est rapidement étendu à d'autres matériaux bidimensionnels tels que les feuillets de nitrure de bore hexagonal (h-BN), les dérivés du graphène (oxyde de graphène, oxyde de graphène réduit (rGO), graphane, fluorographène, etc.), les monocouches de dichalcogénures de métaux de transition (MoS₂, WS₂, MoSe₂...), le silicène ou le phosphorène.[3] Alors que le graphène est un semi-métal, les autres matériaux 2D peuvent être métalliques, semiconducteurs ou isolants et leurs propriétés électroniques, optiques et électrochimiques peuvent être complémentaires de celles du graphène. La diversité de ces matériaux 2D est encore multipliée par la possibilité d'associer ces monocouches comme des blocs de construction pour former des hétérostructures de très faible épaisseur.[4] Ces hétérostructures de van der Waals représentent un nouveau champ de recherche en science des matériaux qui est particulièrement novateur et dynamique. Il devient ainsi possible de construire à façon de nouveaux matériaux aux propriétés (électroniques, optiques, chimiques) recherchées par empilement spécifique de briques élémentaires.

Méthode: Dans une première étape, nous allons mettre au point une méthode originale de report de couches atomique sur la base d'une technique en cours de développement au Licsen. A titre d'exemple pour ce développement instrumental, nous montrerons qu'il est possible de contrôler très précisément la position et l'orientation relative de monocouches: MoS₂ sur graphène, MoS₂ sur h-BN, MoS₂ sur GO et/ou MoS₂ sur MoS₂. Les propriétés optiques (Raman et photoluminescence) en fonction de l'angle inter-couches seront évaluées pour identifier comment l'orientation cristalline impacte les propriétés optiques et phononiques, comme cela a été initié récemment à l'Université de Columbia.[5] Ces travaux serviront de base pour la réalisation d'empilements plus complexes pour lesquels nous ferons varier les matériaux, le nombre de couches, leur épaisseur et les angles relatifs. Pour les systèmes les plus intéressants et les mieux contrôlés, nous étudierons conjointement et en détails les propriétés physiques en couplant différentes techniques: mesures électriques, Raman, microscopie électrochimique, etc... En termes d'électrochimie locale, nous mesurerons notamment les constantes cinétiques de transfert de charge de différentes espèces redox qui sont observées sur des assemblages de type G/h-BN. Les propriétés d'isolation du BN seront ainsi étudiées en détail. La SECM apportant une information locale, les données pourront directement être corrélées aux défauts dans les empilements. A l'étape suivante, nous étudierons comment la topologie de l'assemblage influence la pénétration d'espèces chimiques entre les couches, notamment dans des empilements de types G/G et GO/GO qui peuvent être considérés comme des systèmes modèles pour étudier la diffusion dans le Graphite, composé de référence dans les anodes de batteries. Nous étudierons finalement comment augmenter l'activité électro-catalytique de différentes hétérostructures.

Résultats attendus: La thèse permettra de réaliser des études originales sur les matériaux 2D et leurs hétérostructures. La complémentarité des études en configuration de dispositifs (transistors planaires et transistors verticaux à hétérostructures) avec les études en électrochimie locale constituera un atout important de cette thèse qui permettront d'adresser des questions scientifiques originales et utiles : les liens précis entre structure et propriétés dans ces nouveaux matériaux artificiels permettront d'en évaluer le potentiel et d'en optimiser les performances en particulier dans les domaines de l'énergie et de l'électronique.

Références:

- (1) Azevedo et al. J. Am. Chem. Soc. 136, 4833 (2014).
- (2) Bourgeteau et al. J. Phys. Chem. Lett. 5, 4162 (2014).
- (3) Butler, S. Z. et al. ACS Nano 7, 2898 (2013).
- (4) Geim, A. K. et al. Nature 499, 419 (2013).
- (5) Jin, W. et al. Physical Review B 92, 201409 (2015).