

Imagerie STM de Borophènes : simulations et expériences

Contexte

Depuis l'isolation du graphène en 2004 [1], l'intérêt pour les matériaux 2D va maintenant bien au delà de ce dernier, la communauté scientifique se tournant aujourd'hui vers d'autres systèmes aux propriétés (plus) intéressantes. En effet, malgré ses nombreuses qualités qui en font un système 2D phare, le graphène reste un semi-métal (ou semi-conducteur à gap nul), et jusqu'à présent il n'existait aucun matériau 2D stable qui soit métallique. Or très récemment, il a été montré de manière théorique qu'un feuillet de bore d'épaisseur atomique, le borophène, serait métallique avec une mobilité électronique relativement élevée ($6.6 \cdot 10^5 \text{ m.s}^{-1}$) [2, 3]. De plus, il présenterait des valeurs de transmittance optique allant jusqu'à 100% dans le visible, ce qui le rendrait plus transparent que le graphène [3]. Le bore étant en outre proche du carbone dans le tableau de Mendeleïev, la liaison bore-bore est quasiment aussi forte que la liaison carbone-carbone et le borophène présenterait des propriétés mécaniques proches de celles du graphène [4].

Les premières tentatives de synthèse de structures planes à base de bore se sont concentrées sur des petits clusters, comme B_{30}^- , B_{35} et B_{36} [5–8], envisagés comme base pour une structure borophène plus étendue. En 2015 [9] puis en 2016 [10], les premiers feuillets de borophène ont été synthétisés sur des surfaces d'argent (111) dans des conditions d'ultravide par épitaxie. Leur caractérisation à l'échelle atomique, confortée par des calculs théoriques, a montré que le borophène présente effectivement des caractéristiques métalliques compatibles avec les prédictions d'un métal 2D fortement anisotrope [2, 9]. De plus il serait super-étirable et flexible, et devrait subir des transitions allotropiques induites par contraintes [11–13] ; il aurait une excellente conductivité électronique [3] qui en fait un bon candidat pour être utilisé en tant qu'anode [14, 15] ou contact électrique [16] ; il aurait de plus une meilleure conductivité optique que le graphène [3], et serait même supraconducteur [17, 18]. Ces résultats alliés aux potentielles propriétés intrinsèques du borophène ont engendré un considérable intérêt, notamment pour des applications dans le domaine du stockage d'énergie [15, 16, 19–22] : alors qu'on dénombre 5 publications sur ce matériau en deux ans (2014–2015), ce nombre s'élève à 40 en 2016 et atteint une grosse soixantaine en 2017 – provenant principalement de la Chine et des USA. Jusqu'à présent seules des études théoriques sont réalisées en Europe, et un grand nombre d'actions restent donc à mener sur la fabrication de ce matériau 2D.

Description du stage

Dans ce contexte, le LMI a entrepris l'étude de nouveaux moyens de synthèse de borophènes par des méthodes chimiques "douces" (Atomic Layer Deposition ou ALD) qui devraient permettre une synthèse d'échantillons de grande surface avec un contrôle de l'épaisseur au niveau atomique. L'optimisation des paramètres de synthèse nécessite une caractérisation approfondie des structures obtenues, notamment par microscopie électronique à effet tunnel (STM). Or l'interprétation des images obtenues par STM est rendue difficile par la nature du système – une mono-couche de bore ($Z=5$) sur un substrat métallique (Z élevé) – et des simulations précises de la structure électronique du système sont essentielles pour pouvoir remonter à la structure imagée (plusieurs allotropes de borophène ont été identifiés, la structure cristalline variant avec la densité de trous [2, 9, 10, 23]).

Le but de ce stage est de simuler, via des méthodes *ab initio*, des images STM pour différentes configurations d'allotropes de borophène déposés sur des substrats métalliques. Ces simulations serviront par la suite à identifier les structures produites et imagées de manière expérimentale. Ce stage permettra au stagiaire de se familiariser avec un code DFT (VASP), et lui permettra de se former/perfectionner avec des outils de calcul et de traitement scientifiques (python, C, R...). Une ouverture aux deux mondes des simulations et des expériences est non seulement possible mais encouragée, le stage permettant aussi de découvrir des méthodes de synthèse et de caractérisations de couches ultra-minces (ALD, STM, TEM, XPS, Raman...).

Contacts

Pierre MIGNON, Institut Lumière Matière, pierre.mignon@univ-lyon1.fr

Colin BOUSIGE, Laboratoire Multimatériaux et Interfaces, colin.bousige@univ-lyon1.fr

Bibliographie

- [1] "Electric field effect in atomically thin carbon films", K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, et al., *Science* **306** (2004), 666–669
- [2] "Novel Precursors for Boron Nanotubes: The Competition of Two-Center and Three-Center Bonding in Boron Sheets", H. Tang & S. Ismail-Beigi, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007), 115501
- [3] "Electronic and optical properties of pristine and oxidized borophene", A. Lherbier, A. R. Botello-Méndez & J.-C. Charlier, *2D Materials* **3** (2016), 045006
- [4] "Mechanical properties of borophene films: a reactive molecular dynamics investigation", M. Q. Le, B. Mortazavi & T. Rabczuk, *Nanotechnology* **27** (2016), 445709
- [5] "[B₃₀]⁻: A Quasipolar Chiral Boron Cluster", W.-L. Li, Y.-F. Zhao, H.-S. Hu, J. Li, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014), 5540–5545
- [6] "The B₃₅ Cluster with a Double-Hexagonal Vacancy: A New and More Flexible Structural Motif for Borophene", W.-L. Li, Q. Chen, W.-J. Tian, H. Bai, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014), 12257–12260
- [7] "Curvature and ionization-induced reversible hydrogen storage in metalized hexagonal B₃₆", C.-S. Liu, X. Wang, X.-J. Ye, X. Yan, et al., *J. Chem. Phys.* **141** (2014), 194306
- [8] "Planar hexagonal B₃₆ as a potential basis for extended single-atom layer boron sheets", Z. A. Piazza, H.-S. Hu, W.-L. Li, Y.-F. Zhao, et al., *Nature Comm.* **5** (2014), 3113
- [9] "Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs", A. J. Mannix, X.-F. Zhou, B. Kiraly, J. D. Wood, et al., *Science* **350** (2015), 1513–1516
- [10] "Experimental realization of two-dimensional boron sheets", B. Feng, J. Zhang, Q. Zhong, W. Li, et al., *Nature Chem.* **8** (2016), 563–568
- [11] "Mechanical responses of borophene sheets: a first-principles study", B. Mortazavi, O. Rahaman, A. Dianat & T. Rabczuk, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016), 27405–27413
- [12] "Super-stretchable borophene", Z. Pang, X. Qian, Y. Wei & R. Yang, *Eur. Phys. Lett.* **116** (2016), 36001
- [13] "Elasticity, Flexibility, and Ideal Strength of Borophenes", Z. Zhang, Y. Yang, E. S. Penev & B. I. Yakobson, *Advanced Functional Materials* **27** (2017), 1605059
- [14] "Could Borophene Be Used as a Promising Anode Material for High-Performance Lithium Ion Battery?", Y. Zhang, Z.-F. Wu, P.-F. Gao, S.-L. Zhang, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** (2016), 22175–22181
- [15] "Borophene: A promising anode material offering high specific capacity and high rate capability for lithium-ion batteries", H. Jiang, Z. Lu, M. Wu, F. Ciucci, et al., *Nano Energy* **23** (2016), 97–104
- [16] "Monolayer borophene electrode for effective elimination of both the Schottky barrier and strong electric field effect", L. Z. Liu, S. J. Xiong & X. L. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **109** (2016), 061601
- [17] "Can Two-Dimensional Boron Superconduct?", E. S. Penev, A. Kutana & B. I. Yakobson, *Nano Lett.* **16** (2016), 2522–2526
- [18] "Prediction of phonon-mediated superconductivity in borophene", M. Gao, Q.-Z. Li, X.-W. Yan & J. Wang, *Phys. Rev. B* **95** (2017), 024505
- [19] "The high hydrogen storage capacities of Li-decorated borophene", L. Li, H. Zhang & X. Cheng, *Comp. Mat. Sci.* **137** (2017), 119–124
- [20] "Is borophene a suitable anode material for sodium ion battery?", P. Liang, Y. Cao, B. Tai, L. Zhang, et al., *J. Alloys Comp.* **704** (2017), 152–159
- [21] "Ultra-high energy storage and ultrafast ion diffusion in borophene-based anodes for rechargeable metal ion batteries", D. Rao, L. Zhang, Z. Meng, X. Zhang, et al., *J. Mater. Chem. A* **5** (2017), 2328–2338
- [22] "Borophene as Efficient Sulfur Hosts for Lithium–Sulfur Batteries: Suppressing Shuttle Effect and Improving Conductivity", L. Zhang, P. Liang, H.-b. Shu, X.-l. Man, et al., *J. Phys. Chem. C* **121** (2017), 15549–15555
- [23] "Two-dimensional boron monolayer sheets", X. Wu, J. Dai, Y. Zhao, Z. Zhuo, et al., *ACS Nano* **6** (2012), 7443–7453