

Synthèse et caractérisation 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]. Il serait en outre super-étirable et super-flexible, et devrait subir des transitions allotropiques induites par contraintes [5–7] ; il aurait une excellente conductivité électronique [3] qui en fait un bon candidat pour être utilisé en tant qu'anode [8, 9] ou contact électrique [10] ; il aurait de plus une meilleure conductivité optique que le graphène [3], et serait même supraconducteur [11, 12].

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} [13–16], envisagés comme base pour une structure borophène plus étendue. En 2015 [17] puis en 2016 [18], 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, 17]. 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 [9, 10, 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, 17, 18, 23]).

Le but de ce stage est de développer la synthèse de borophènes. Pour optimiser les paramètres de synthèse, une boucle de rétroaction rapide entre synthèses et caractérisations sera mise en place. Afin d'interpréter les résultats des caractérisations (notamment STM et TEM), il sera de plus nécessaire d'utiliser des outils de simulation atomiques *ab initio*. Ces simulations serviront par la suite à identifier les structures produites et imagées de manière expérimentale. Une ouverture aux deux mondes des simulations et des expériences est fortement encouragée, le stage permettant un contact avec de nombreuses méthodes de synthèse et de caractérisations de couches ultra-minces (ALD, STM, TEM, XPS, réflectométrie, Raman...) ainsi que des outils de simulation *ab initio* (VASP). Une poursuite en thèse sera très probablement envisagée.

Contacts

Colin BOUSIGE, Laboratoire Multimatériaux et Interfaces, colin.bousige@univ-lyon1.fr
Pierre MIGNON, Institut Lumière Matière, pierre.mignon@univ-lyon1.fr

Synthesis and characterization of Borophenes: simulations and experiments

Context

Since the discovery of graphene in 2004 [1], the scientific community has moved towards new 2D materials with (more) interesting properties. As a matter of fact, despite its numerous qualities that have made graphene a champion of 2D materials, graphene is still a semi-metal (or gap-less semi-conductor), and until now, no stable 2D material with metallic behavior had been identified. Recently however, it was theoretically demonstrated that a mono-atomic 2D layer of boron, borophene, would present such a metallic behavior with a relatively high electronic mobility ($6.6 \cdot 10^5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) [2, 3]. Moreover, borophene would possess a 100% optical transmittance in the visible range – which would make borophene more transparent than graphene [3]. Interestingly, the chemical boron–boron bond is almost as strong as the carbon–carbon one, and borophene would thus possess mechanical properties close to the ones of graphene [4]. Borophene should also be super-stretchable and super-flexible and should present stress-induced allotropic transitions [5–7] ; it should present an excellent electronic conductivity [3] that would make borophene an excellent candidate for use as an anode [8, 9] or electrical contact [10] ; and it should even present a superconducting behavior [11, 12].

The first attempts at synthesizing boron-based planar structure were focused on the production of small molecular clusters, such as B_{30}^- , B_{35} and B_{36} [13–16], that were thought of as building blocks for larger borophene structures. In 2015 [17] and then again in 2016 [18], the first borophene flakes were grown by epitaxy on silver (111) surfaces in ultra-high vacuum conditions. Atomic-scale characterization showed that these borophene islands possess metallic characteristics that are compatible with the theoretical predictions of a highly anisotropic 2D metal [2, 17]. These results, combined with the intrinsic potential properties of borophene, have lead to considerable interest for this material, and especially for applications in energy storage [9, 10, 19–22]: from 5 publications about this material in the span 2014-2015, it went to 40 in 2016 to reach 60+ in 2017 – mainly from China and the USA. Until now, only theoretical studies were performed in Europe, and there are still a lot to do for optimizing and mastering the synthesis of this 2D material.

Description of the internship

In this context, the LMI has started studying the synthesis of borophene via new “soft” chemical methods (Atomic Layer Deposition, or ALD), that should allow covering large surfaces with an atomic-scale thickness control. Optimizing the synthesis parameters will however necessitate an in-depth characterization of the obtained structures, in particular through scanning tunneling microscopy (STM). Yet direct interpretation of STM images is hindered by the very nature of the system – a boron mono-layer ($Z=5$) on a metallic substrate (high Z) – and precise simulations of the electronic structure of the borophene+substrate system are essential to solve the imaged structure (several allotropes for borophene have been identified, the crystalline structure varying with the hole density [2, 17, 18, 23]).

The goal of this internship is to develop the synthesis of borophenes. In order to optimize the synthesis parameters, a tight feedback loop will be installed between synthesis and first order characterizations. In order to interpret the characterizations (especially STM and TEM), it will moreover be necessary to use *ab initio* atomistic simulation tools. The results of these simulations will then be used to identify the structures that have been synthesized and experimentally imaged. An open mind to both words of simulations and experiments is highly recommended, this internship allowing a contact with numerous methods used for the synthesis and characterization of ultra-thin layers (ALD, STM, TEM, XPS, reflectometry, Raman...) as well as *ab initio* simulation tools (VASP). A pursuit in PhD will most probably be considered.

Contacts

Colin BOUSIGE, Laboratoire Multimatériaux et Interfaces, colin.bousige@univ-lyon1.fr
Pierre MIGNON, Institut Lumière Matière, pierre.mignon@univ-lyon1.fr

References

- [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] "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
- [6] "Super-stretchable borophene", Z. Pang, X. Qian, Y. Wei & R. Yang, *Eur. Phys. Lett.* **116** (2016), 36001
- [7] "Elasticity, Flexibility, and Ideal Strength of Borophenes", Z. Zhang, Y. Yang, E. S. Penev & B. I. Yakobson, *Advanced Functional Materials* **27** (2017), 1605059
- [8] "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
- [9] "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
- [10] "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
- [11] "Can Two-Dimensional Boron Superconduct?", E. S. Penev, A. Kutana & B. I. Yakobson, *Nano Lett.* **16** (2016), 2522–2526
- [12] "Prediction of phonon-mediated superconductivity in borophene", M. Gao, Q.-Z. Li, X.-W. Yan & J. Wang, *Phys. Rev. B* **95** (2017), 024505
- [13] " $[B_{30}]^-$: 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
- [14] "The B_{35} 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
- [15] "Curvature and ionization-induced reversible hydrogen storage in metalized hexagonal B_{36} ", C.-S. Liu, X. Wang, X.-J. Ye, X. Yan, et al., *J. Chem. Phys.* **141** (2014), 194306
- [16] "Planar hexagonal B_{36} 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
- [17] "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
- [18] "Experimental realization of two-dimensional boron sheets", B. Feng, J. Zhang, Q. Zhong, W. Li, et al., *Nature Chem.* **8** (2016), 563–568
- [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