

DOSSIER DE CANDIDATURE A UNE ALLOCATION DE RECHERCHE POUR LA RENTREE 2016

Titre de la thèse : Matériaux à base de graphène déposés par « Electrospray » : applications aux électrodes des cellules solaires organiques.

Laboratoire d'accueil ULCO : Unité de Dynamique et Structures des Matériaux Moléculaires (UDSMM)

Web : <http://www.univ-littoral.fr/recherche/docs/UDSMM.pdf>

Directeur de thèse ULCO : Redouane Douali, professeur

Partenaire étrangers si identifié (noms de la structure de recherche et du codirecteur étranger) : Doumit Zaouk, Unité « Laboratoire de Physique Appliquée », Université Libanaise, Faculté des Sciences II , Campus Fanar.

-Thématique : énergies propres et renouvelables

***LABORATOIRE D'ACCUEIL**

Nom du laboratoire d'accueil : **Unité de Dynamique et Structures des Matériaux Moléculaires (UDSMM)**

Nombre de HDR dans le laboratoire : **9**

Nombre de thèses encadrées dans le laboratoire (rentrée 2014) :

12

Durée moyenne des thèses soutenues dans le laboratoire, sur la période 2010-2014 :

44 mois

ENCADREMENT

Nom, Prénom du directeur de laboratoire : **Abdelhak Hadj Sahraoui**

Nom, Prénom du directeur de thèse (si différent du directeur de laboratoire) :
Redouane Douali, Doumit Zaouk.

Nombre de doctorats en préparation sous la direction du directeur de thèse :
2 thèses en codirection 50%, soutenances des deux thèses en septembre 2016

Avis détaillé du directeur de thèse :

Le sujet traite de l'utilisation du graphène dans les dispositifs photovoltaïques. Ce matériau prometteur suscite un intérêt considérable dans ce domaine du fait de ses propriétés remarquables.

Le sujet cadre avec les travaux de recherches développés au sein de l'équipe, à savoir l'étude et la caractérisation de matériaux organiques et leurs applications en électronique et en électro-optique.

Les applications visées sont en accord avec l'axe prioritaire « environnement » de l'ULCO.

Le travail proposé permettra de renforcer les compétences développées au sein des deux laboratoires partenaires (LPA de l'UL et UDSMM de l'ULCO). Le renforcement de cette collaboration pourra conduire au dépôt de projets de recherche communs.

Signature du directeur de thèse



Avis détaillé du directeur de laboratoire :

Notre laboratoire s'est engagé dans la voie de l'élaboration, de la caractérisation et de l'optimisation de matériaux pour l'énergie. Ce projet sera consacré à la réalisation de films d'oxyde de graphène réduit (rGO) à partir d'une solution de graphène. Ces films seront intégrés dans des dispositifs photovoltaïques afin d'étudier leur influence sur leurs propriétés électriques et photovoltaïques. Cette

thématique s'insère donc dans les priorités de notre université et de la Région Nord-Pas de Calais que sont les systèmes énergétiques durables, l'efficacité énergétique et les énergies fatales et renouvelables.

Signature du directeur de laboratoire



PROJET DE THESE

Intitulé du projet de thèse : **Matériaux à base de graphène déposés par « Electro spray » : applications aux électrodes des cellules solaires organiques.**

Domaine scientifique :
Physique - Electronique

Résumé (1/2 page maxi.) :

Ce sujet de thèse s'inscrit dans l'essor important que connaissent actuellement les projets scientifiques et industriels dédiés au graphène. Il concerne le dépôt d'oxyde de graphène par la méthode de pulvérisation électrohydrodynamique. Cette technique dite «electrospraying» est un procédé d'atomisation d'un liquide au moyen de forces électriques.

La première partie du travail sera consacrée à : l'adaptation de la méthode «Electrospraying» pour le dépôt de GO, l'optimisation du processus et la mise au point de la méthode de réduction du GO. Cette partie sera couplée avec les différentes caractérisations permettant d'évaluer les performances des films.

Dans une deuxième partie, les films élaborés seront utilisés comme électrodes dans des cellules cristal liquide ; l'ancrage des cristaux liquides sur les films sera donc étudié par observation au microscope à lumière polarisée. La commande par champ électrique sera également étudiée et comparée à celle des dispositifs classiques. Enfin, les films seront intégrés dans des dispositifs photovoltaïques afin d'étudier leur influence sur les propriétés électriques (caractéristiques I(V), mesure de mobilité des porteurs) et photovoltaïques (rendement de conversion).

Projet de thèse (5 pages maxi.) :

□ **Le sujet de recherche choisi et son contexte scientifique**

Ce sujet de thèse s'inscrit dans l'essor important que connaissent actuellement les projets scientifiques et industriels dédiés au graphène depuis sa découverte en 2004 (prix Nobel en 2010, A. Geim et K. Novoselov) : le marché concernant ce matériau est estimé à 100 millions de dollar en 2018 et le nombre de brevets a triplé entre 2011 et 2013. Grâce à ses propriétés remarquables (transparence, souplesse, stabilité chimique, conductivités électrique et thermique ...), ce matériau est en effet très prometteur pour de nombreuses applications : écrans ultrafins et flexibles, batteries, cellules solaires, électronique organique, biocapteurs, traitement de la pollution ... Par contre, sa fabrication en quantité industrielle est encore très difficile et son coût reste élevé.

Les dispositifs de visualisation (afficheurs, écrans plats, diodes électroluminescentes) ou photovoltaïques nécessitent la réalisation d'électrodes transparentes. Ces électrodes jouent un rôle important et sont actuellement réalisées à partir d'Oxyde d'Indium et d'Étain (ITO) dont les constituants deviennent de plus en plus rares et coûteux. Il a été montré qu'une monocouche de graphène présente une forte transparence sur un très large spectre avec une faible résistivité. Aussi, les films de graphène offre une alternative intéressante pour la réalisation d'électrodes transparentes et conductrices.

Différentes méthodes de fabrication de graphène ont été publiées dans la littérature : exfoliation [1], CVD (Chemical Vapor Deposition) d'hydrocarbures sur des substrats métalliques [2], recuit à très haute température du carbure de silicium (SiC) [3]. D'autres techniques consistent à extraire l'oxyde de graphène (GO) à partir du graphite oxydé. Le GO est isolant, il est nécessaire de le réduire pour retrouver les propriétés physiques et électriques intéressantes du graphène.

Le sujet de recherche proposé concerne le dépôt d'oxyde de graphène par la méthode de **pulvérisation électrohydrodynamique**. Cette technique dite «electrospraying» est un procédé d'atomisation d'un liquide au moyen de forces électriques [4,5,6]. Le dépôt des matériaux est effectué à partir de solutions adéquates. L'avantage de cette technique est que la taille des gouttelettes peut être contrôlée et atteindre des valeurs extrêmement faibles (jusqu'à quelques nanomètres). La méthode a été utilisée pour déposer différents matériaux (BNT, SnO₂, In₂O₃, ZnO, TiO₂,...). Un tel dispositif a été élaboré et développé au Laboratoire de Physique Appliquée (LPA) de l'Université Libanaise.

La première partie du travail sera consacrée à la réalisation de films d'oxyde de graphène réduit (rGO) à partir d'une solution de graphène. Les travaux concernent l'adaptation de la méthode «Electrospraying» pour le dépôt de GO, l'optimisation du processus en faisant varier les différents paramètres (concentration et constituants de la solution, température du substrat, température de recuit ...) et enfin, le choix et la mise au point de la méthode de réduction du GO. Cette partie sera couplée avec les différentes caractérisations permettant d'évaluer les performances du rGO pour son optimisation.

Dans une deuxième partie, les films de rGO élaborés seront utilisés comme électrodes dans des cellules cristal liquide. L'ancrage des cristaux liquides sur le rGO sera donc étudié par observation au microscope à lumière polarisée. La commande par champ électrique sera également étudiée et comparée à celle des dispositifs classiques. Enfin, les films de rGO seront intégrés dans des dispositifs photovoltaïques afin d'étudier leur influence sur les propriétés électriques (caractéristiques I(V), mesure de mobilité des porteurs) et photovoltaïques (rendement de conversion).

□ **L'état du sujet dans le laboratoire et l'équipe d'accueil**

Le sujet cadre tout à fait avec les thématiques de l'équipe de recherche qui traitent des propriétés électriques de matériaux organiques et leurs applications dans les dispositifs électroniques et électro-optiques.

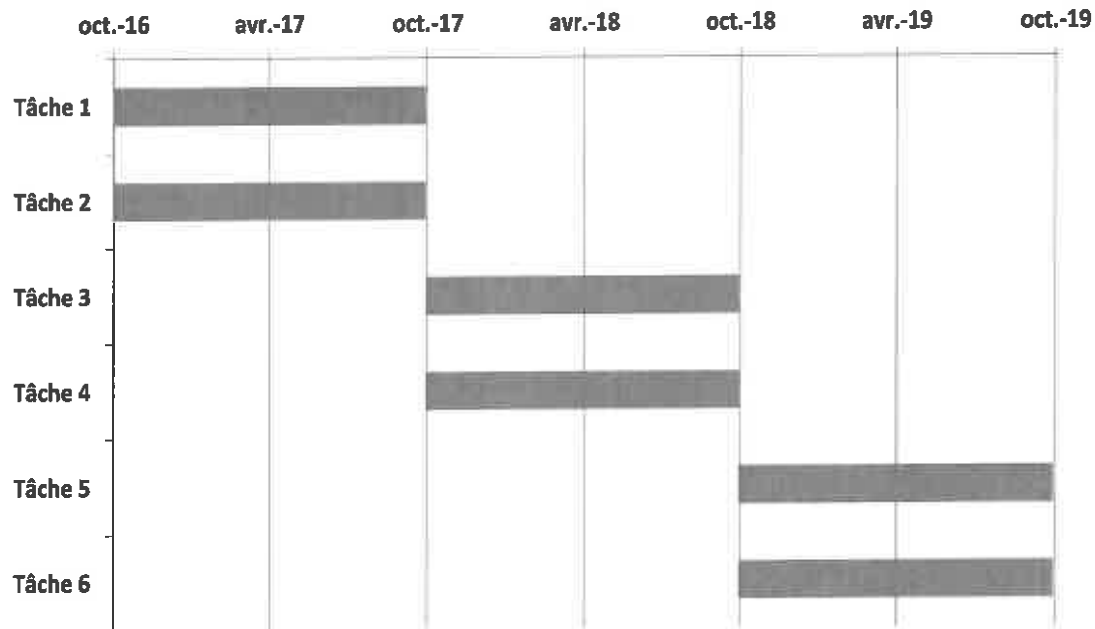
Ce sujet est proposé dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Physique Appliquée de l'Université Libanaise. Des travaux communs font l'objet d'une thèse en co-tutelle dont la soutenance est prévue en septembre 2017 ; elle concerne les cellules solaires organiques hybrides "cristal liquide - nanoparticules ZnO". Un banc de mesure temps de vol pour la mesure de la mobilité des porteurs de charge dans des matériaux organiques a été mis au point dans le cadre de ce travail.

Le sujet bénéficiera également du caractère multidisciplinaire des laboratoires partenaires qui regroupent des physiciens et des électroniciens mais, aussi de l'expérience acquise par les deux équipes dans leurs domaines respectifs.

La méthode «Electrospraying» a été élaborée et développée au Laboratoire de Physique Appliqué (LPA) de l'Université Libanaise [4,5].

□ **Le programme et l'échéancier de travail**

- Tâche 1 : Adaptation de la méthode "Electrospraying" au GO
- Tâche 2 : Caractérisation des films GO
- Tâche 3 : Choix de la méthode de réduction du GO
- Tâche 4 : Caractérisation des films rGO
- Tâche 5 : Etude de l'ancrage du cristal liquide sur les films rGO
- Tâche 6 : Intégration des films rGO et caractérisation des cellules solaires



Les retombées scientifiques et économiques attendues

Depuis quelques années, les travaux de recherche du laboratoire sont orientés vers des sujets en lien avec les problématiques liées à l'environnement et au développement durable, axe prioritaire de l'ULCO.

Ce sujet devra renforcer la collaboration entre les deux laboratoires partenaires. D'autres laboratoires pourront être associés aux travaux en vue de déposer des projets de recherche communs.

Les collaborations prévues et une liste de 10 publications maximum portant directement sur le sujet

Professeur Doumit Zaouk, Laboratoire de Physique Appliquée, Université Libanaise,

Publications

- [1] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V. & Firsov, A. A, 'Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films', Science 306(5696), 666-669, (2004).
- [2] Ismach, A.; Druzgalski, C.; Penwell, S.; Schwartzberg, A.; Zheng, M.; Javey, A.; Bokor, J. & Zhang, Y. 'Direct Chemical Vapor Deposition of Graphene on Dielectric Surfaces', Nano Letters 10(5), 1542-1548, (2010).
- [3] Luxmi; Srivastava, N.; He, G.; Feenstra, R. M. & Fisher, P. J. 'Comparison of graphene formation on C-face and Si-face SiC {0001} surfaces', Phys. Rev. B 82(23), 235406, (2010).
- [4] D. Zaouk, Y. Zaatar, R. Asmar, J. Jabbour, "Piezoelectric zinc oxide by electrostatic spray pyrolysis", Microelectronics Journal, 37(11), 1276–1279, (2006).
- [5] D. Zaouk, Y. Zaatar, A. Khoury, C. Llinares, J.-P. Charles, J. Bechara, J. Appl. Phys. 87 (10), 7539–7543, (2000).
- [6] O. Kilo, J. Jabbour, R. Habchi, N. Abboud, M. Brouche, A. Khoury, D. Zaouk "Electrospray deposition and characterization of cobalt oxide thin films", Materials Science in Semiconductor Processing, 24, 57-61, (2014).