

**DOSSIER UNIQUE DE CANDIDATURE
A UNE ALLOCATION DE RECHERCHE
POUR LA RENTREE 2017**

Dossier complété et revêtu des signatures à transmettre impérativement pour le :
15 décembre 2016 17h00, au plus tard,
au Service Recherche et Valorisation de la Recherche
secretariat.recherche@univ-littoral.fr

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)

Priorité du laboratoire, tous supports de financements confondus :

Directeur de thèse ULCO : Redouane DOUALI

Merci de renseigner l'ensemble des demandes de financements envisagées pour ce sujet (NB : Les demandes peuvent porter sur plus de deux cofinanceurs envisagés):

Région 50 % (Dans ce cas, ne pas oublier de remplir également le dossier « Région »)

PMCO 50 %

ULCO 50 %

ULCO 100 %

ADEME 50 %

ADEME 100 %

Dispositif AUF/CNRS Libanais / Université Libanaise 100 %

- 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 : **(4) énergies propres et renouvelables,**

Autre Financier 50 %, préciser le financier :

Autre Financier 100 %, préciser le financier :

***LABORATOIRE D'ACCUEIL**

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

Nombre de HDR dans le laboratoire : **8**

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 du fait de ses propriétés exceptionnelles

Le sujet rentre dans le cadre des travaux de recherches développés au sein de l'équipe : matériaux organiques et leurs applications en électronique et en électro-optique.

Les applications concernées rentrent dans le cadre des axes prioritaires de l'ULCO (environnement).

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

Signature du directeur de thèse



Avis détaillé du directeur de laboratoire :

Le projet proposé est un sujet qui entre dans les thématiques innovantes de notre laboratoire dans le cadre du Contrat quinquennal d'Établissement. Il s'inscrit dans l'un des trois thèmes principaux du Laboratoire : « Systèmes moléculaires pour applications électroniques et électro-optiques ». Ces dernières années, nous avons consenti un grand effort afin d'orienter nos thèmes de recherche dans le sens des axes prioritaires de notre université qui tiennent compte des priorités de la région et des collectivités territoriales dans le domaine de la recherche et de l'innovation. Ce projet vient compléter et consolider les travaux dans le domaine de **l'énergie** que nous avons commencé depuis quelques années. Il s'inscrit pleinement dans l'un des axes de recherche principaux de l'ULCO : « Environnement, milieux littoraux, **développement durable** ». J'émet un avis très favorable à cette demande

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.) :

Le sujet de recherche proposé concerne le dépôt d'oxyde de graphène par la méthode de **pulvérisation électrohydrodynamique** dite «Electrospraying » pour des applications en tant qu'électrodes dans des dispositifs de visualisation et photovoltaïques. A notre connaissance, cette technique de dépôt n'a pas été appliqué au graphène. L'objectif est d'obtenir des films conducteurs et transparents notamment sur des substrats de verre. Le travail comprendra la mise au point de la technique de dépôt appliquée au graphène, la réalisation de films, l'utilisation de ces films en tant qu'électrodes dans des dispositifs.

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'Etain (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 Appliqué (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.

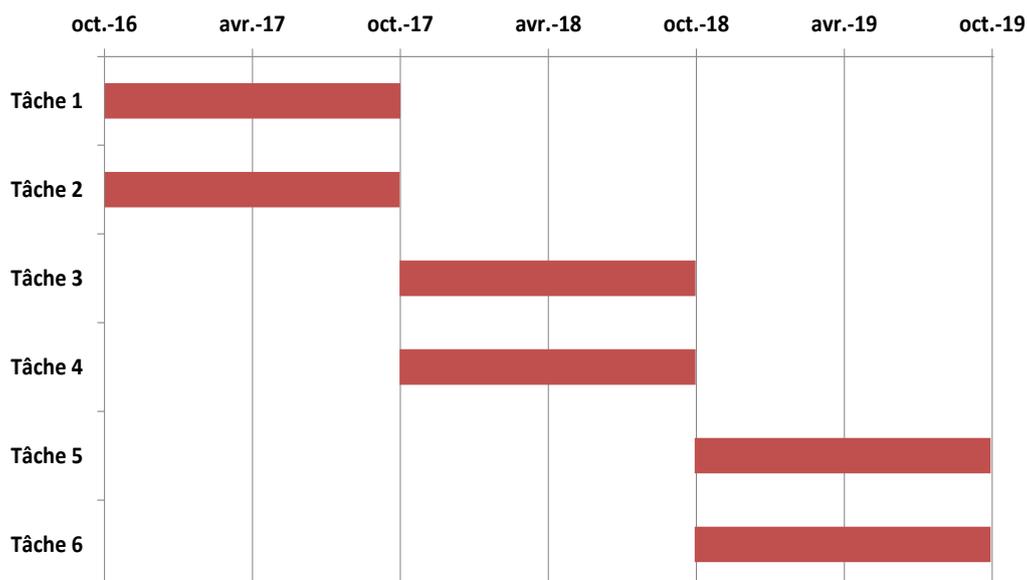
Ce sujet est proposé dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Physique Appliquée de l'Université Libanaise. Des travaux communs font l'objet d'une thèse en co-tutelle dont la soutenance est prévue en septembre 2017 ; elle concerne les cellules solaires organiques hybrides "cristal liquide - 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).