

ED SMAER

Sujet de thèses 2012

Laboratoire : Laboratoire de Génie Electrique de Paris
11, rue Joliot Curie Plateau de Moulon
91192 Gif sur Yvette

Etablissement de rattachement : UPMC
4 place Jussieu
75252 Paris Cedex 05

Directeur de thèse et section CNU ou CNRS : D.Mencaraglia (DR CNRS/ section 08)

Codirection et section CNU et CNRS : M.Boutchich (MdC UPMC/LGEP)

Titre de la thèse :

***Ingénierie des propriétés électroniques du graphène CVD
applications aux cellules photovoltaïques avancées***

Collaborations dans le cadre de la thèse :

	Laboratories		Institution
accueil	LGEP Laboratoire de génie électrique de Paris	UMR 8507	CNRS-SUPELEC-UPMC-UPsud
Part. 1	LPN Laboratoire de photonique et de nanostructures	UPR 20	CNRS
Part. 2	LPICM Laboratoire de physiques des interfaces et des couches minces	UMR 7647	Ecole Polytechnique
Part. 3	LCSI Laboratoires de chimie des surfaces et interfaces	na	CEA

Rattachement à un programme : ***Photograph'N : Graphene Electrodes for Photovoltaic Cells***
en cours d'expertise Labex Nanosaclay

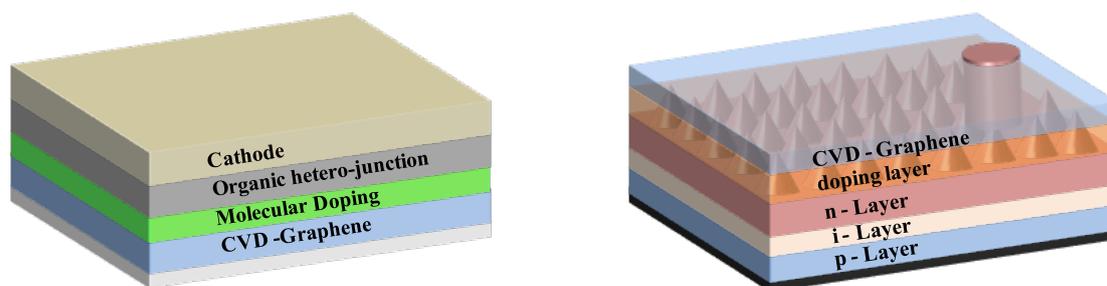
Le sujet peut être publié sur le site web de l'ED SMAER : OUI

Résumé du sujet :

Depuis sa découverte en 2004, le graphène [Novoselov *et al*, *Science* 306(5696): 666–669 (2004)], suscite un très grand intérêt aussi bien auprès de la communauté scientifique internationale que des industriels qui positionnent le graphène sur les feuilles de route comme matériau d'avenir. De par ses propriétés originales, le graphène présente un large spectre d'applications, notamment dans les domaines de l'optoélectronique. Diverses technologies ont été développées pour synthétiser le graphène. Parmi les méthodes mises en œuvre, l'exfoliation apparaît comme l'une des techniques permettant d'obtenir du graphène de très bonne qualité. Toutefois, les surfaces effectives sont limitées à quelques μm^2 . Pour envisager l'exploitation du graphène dans les dispositifs avancés, il est impératif de synthétiser des surfaces plus importantes (plusieurs dizaines de cm^2) présentant des propriétés optimales. De plus, l'ensemble des leviers permettant la modulation des propriétés du matériau synthétisé doit être identifié.

Pour répondre à cette demande, des équipes de recherche internationales ont mis au point une technique de synthèse du graphène par CVD (*Chemical Vapor Deposition*) ouvrant la voie au développement d'une nanoélectronique intégrée. En France, seuls quelques groupes, dont le LPN et le LPICM, ont développé des technologies similaires conduisant à la fabrication de feuilles de graphène qui atteignent d'ores et déjà des surfaces de quelques cm^2 . Ces deux approches complémentaires permettent le transfert ou la croissance de graphène sur tout type de substrat organique et inorganique.

Néanmoins, avant d'envisager l'intégration de ce matériau dans un dispositif, de nombreux verrous scientifiques et technologiques doivent être levés. En tout premier lieu, la synthèse de films de graphène à l'aide de ces technologies émergentes doit être optimisée pour permettre la formation de film de graphène de grande taille et de haute qualité. L'optimisation de la résistivité du graphène, propriété déterminante pour tout concept nanoélectronique, constitue un second défi technologique. En effet, bien que le graphène CVD présente des surfaces plus grandes que le graphène exfolié, la résistivité demeure trop élevée. L'étude de la modulation des propriétés du matériau en fonction des conditions de synthèse sera menée pour aboutir à des films de graphène présentant des propriétés optoélectroniques reproductibles et modulables. Au travers la réalisation d'hétéro-interfaces organiques et inorganiques, l'évolution de la résistivité en fonction du dopage chimique du matériau sera investiguée. D'autre part, pour envisager une intégration dans des dispositifs optoélectroniques, les propriétés optiques de transmission et de réflexion devront être garanties après dopage. L'identification de l'ensemble des leviers permettant la modulation des propriétés du graphène synthétisé par CVD et l'établissement de mécanismes fiables et reproductibles constituent aujourd'hui un défi scientifique qui anime l'ensemble de la communauté graphène à l'échelle internationale. Dans le cadre de ces travaux menés en partenariat avec le LPN, le LPICM et le LCSi, nous envisagerons de valoriser les résultats par la réalisation d'électrode transparente en graphène CVD sur des hétérojonctions photovoltaïques. Ce travail à forte composante expérimentale requiert de la part du candidat une volonté de s'investir dans une activité de recherche pluridisciplinaire.



Hétérojonctions photovoltaïques avec dopage chimique et électrode en graphène CVD

Sujet développé

Contexte :

Les conducteurs transparents (*TCF*) couvrent un large spectre d'applications optoélectroniques notamment les cellules photovoltaïques (*PV*). L'oxyde d'indium-étain (*ITO*, *Indium-Tin Oxide*) est aujourd'hui le conducteur transparent le plus utilisé tant pour les filières organiques qu'inorganiques. Cependant son coût est élevé, les réserves mondiales en indium sont limitées (métal rare), il souffre de diffusion d'espèces ioniques aux interfaces avec les matériaux semi-conducteurs et il est mécaniquement fragile. La recherche d'une alternative, présentant à la fois une transparence et une conductivité électrique comparable à l'ITO, représente donc aujourd'hui un enjeu majeur pour la recherche et l'industrie des semi-conducteurs toutes filières confondues. Les alternatives déjà à l'étude, telles que le ZnO dopé (*oxyde de zinc*) ou les nanotubes de carbone, souffrent de limitations technologiques. Le ZnO est particulièrement sensible à l'environnement, de plus sa gravure demeure complexe. Enfin pour pouvoir obtenir des résistivités comparables à l'ITO, des épaisseurs de plusieurs centaines de nanomètres sont nécessaires. Quant aux nanotubes de carbone, la principale limitation provient de leur géométrie, en effet pour améliorer la conductivité entre les bouquets de nanotubes ceux-ci doivent être idéalement orientés.

Parmi les alternatives possibles, le graphène de synthèse est encore très peu exploité au niveau international et non exploité au niveau national. Ses propriétés de transparence dans le visible et le proche infrarouge en font un matériau très intéressant qui ouvre de nouvelles perspectives d'applications en particulier en optoélectronique. De plus, le graphène présente également une tenue mécanique supérieure à celle de l'ITO ouvrant une nouvelle voie vers l'intégration sur substrats flexibles. L'ensemble de ces propriétés positionne donc le graphène comme un excellent candidat de substitution de l'ITO. *Bae et al [Nat Nanotech 5, 574–578 (2010)]* ont mis au point une technique de synthèse du graphène par CVD (*Chemical Vapor Deposition*) ouvrant la voie au développement d'une nanoélectronique intégrée. En France, seuls quelques groupes, dont le LPN, ont développé une technologie similaire conduisant à la fabrication de feuilles de graphène qui atteignent d'ores et déjà des surfaces de quelques cm². Le graphène ainsi formé peut alors être intégré à la filière PV organique et inorganique.

Toutefois, avant de procéder à l'intégration de films de graphène aux dispositifs PV, de nombreux verrous scientifiques et technologiques doivent être levés, notamment la modulation des propriétés optoélectroniques. Ainsi, l'étude des propriétés des matériaux synthétisés à l'aide de cette technologie émergente permettra la synthèse de films de haute qualité et ainsi d'aboutir à un graphène avec des propriétés optoélectroniques compétitives voire supérieures à celles de l'ITO. L'optimisation de la résistivité du graphène constitue un second défi technologique. Bien que le graphène CVD présente des surfaces plus grandes que le graphène exfolié, la résistivité demeure trop élevée. L'originalité de ce projet réside dans la mise au point des hétéro-interfaces organiques et inorganiques permettant de réduire substantiellement la résistivité par dopage chimique sans impacter les principes de fonctionnement des cellules PV. Enfin, l'intégration du graphène optimisé sur des démonstrateurs photovoltaïques sera également étudiée. Cette étape constitue un point clé de notre étude, puisque c'est en réalisant cette intégration que nous espérons démontrer que la substitution de l'ITO par le graphène n'altère pas mais conserve voire améliore les propriétés et la fiabilité des composants.

Description scientifique :

Ces travaux s'articulent autour de deux verrous scientifiques et technologiques : la mise au point d'une technique de synthèse CVD du graphène (en cours de développement au LPN) et la modulation de la résistivité par dopage chimique permettant une exploitation optimale de cette nouvelle classe de matériau. Cette étude ambitionne de contribuer à lever ces verrous technologiques afin de permettre l'intégration du graphène sur cellule PV et ainsi démontrer la faisabilité de la substitution de l'ITO par le graphène.

Etude du graphène CVD et caractérisation optoélectronique des interfaces

La synthèse de films de graphène requiert un développement de la technologie CVD mise en œuvre au LPN. Ce développement passe par une compréhension des mécanismes de croissance et une identification des paramètres de croissance pour atteindre les objectifs matériaux, à savoir la formation de film de graphène de grande taille (cm²), d'épaisseur uniforme et présentant des propriétés de transparence et de conduction électrique nécessaires pour substituer de façon optimale l'ITO. La synthèse du graphène par CVD se fait à partir de substrat de Cuivre. La caractérisation des films de graphène puis la substitution de l'ITO par le graphène requièrent l'optimisation de techniques de transfert du graphène (étape technologique déjà menée au LPN) sur les hétéro-interfaces semi-conductrices. Nous nous attacherons à caractériser les films transférés sur un substrat approprié à l'aide des techniques physiques et électriques disponibles au LGEP: spectroscopies UV-Vis, Raman, XPS/UPS, cartographies topographiques AFM, et cartographies de résistance locale par CP-AFM. Dans un premier temps, ces caractérisations nous permettront d'évaluer la qualité des films, notamment les propriétés optiques et électriques selon les paramètres de dépôt. Dans un second temps, les paramètres de synthèse seront modulés pour établir les degrés de liberté et les plages de variation de ces mêmes propriétés. Cette dernière étape, nous permettra d'entamer l'étude des hétéro-interfaces constituées du graphène et d'un matériau organique et/ou inorganique en portant notre effort sur l'optimisation des propriétés optoélectroniques propres à la fonction d'électrode transparente. Les objectifs visés sont :

- une transparence supérieure à 90% dans le domaine spectral du visible et proche infrarouge
- une réflexion d'interface inférieure à 10% sur la même plage spectrale
- une résistance carrée $R_{\square} < 100\Omega/\square$.

Dopage chimique, greffage moléculaire et étude des hétéro-interfaces :

La résistivité du graphène CVD est une des caractéristiques critiques à laquelle nous devons apporter une grande attention. Le dopage chimique est l'une des méthodes utilisées dans la communauté du graphène pour réduire la résistivité. Pour doper nos couches de graphène, nous étudierons soit le dopage *in-situ* lors de la croissance CVD par la combinaison de précurseurs gazeux (LPN), soit le dopage *ex-situ*, via l'utilisation de composés chimiques interfacés (LCSI/LPICM). Cette méthode de dopage est beaucoup étudiée. Ainsi, l'impact du dopage chimique sur graphène a été démontré par *Coletti et al* [*Phys Rev B* 81, 235401 (2010)] et par *Shi et al* [*ACS Nano*, 4 (5), 2689–2694 (2010)] ou encore par *Park et al* [*J. Phys. Chem. Lett*, 2, pp 841–845. (2011)] en utilisant des SAMs (*self assembly monolayers*) pour modifier le travail de sortie d'une électrode en graphène appliquée aux transistors organiques. Cette méthode de dopage consiste à déposer un composé chimique à la surface du graphène pour opérer un transfert de charge. La nature du transfert implique un déplacement du niveau de Fermi du graphène et par conséquent du travail de sortie qui régit le mécanisme d'injection. Pour renforcer notre approche, nous nous attacherons à accroître la densité de porteurs et réduire les défauts afin d'améliorer la mobilité. La nature du composé chimique déterminera le type de dopage (*n* ou *p*) et par conséquent la variation de la résistivité. Plusieurs composés ont démontré leur caractère dopant sur le graphène notamment les molécules aromatiques utilisées pour les cellules PV organiques. Cette stratégie apparaît adaptée aux hétéro-interfaces organiques. Pour les hétéro-interfaces inorganiques, nous

étudierons le caractère dopant des couches antireflets indispensables pour réduire la réflexion à l'interface avec le silicium. Quelle que soit la méthode utilisée, il sera déterminant que les propriétés optiques soient conservées ou très peu affectées. Une approche complémentaire basée sur le greffage chimique (ou électrochimique) de molécules aromatiques sur le graphène sera réalisée par le LCSi afin d'améliorer le transfert de charges à l'interface.

Les performances des dispositifs optoélectroniques reposent en grande partie sur l'efficacité de l'injection de porteurs au niveau de l'électrode. L'ajustement du travail de sortie pour une injection optimale est un défi technologique qui fait l'objet d'intenses travaux de recherche Yan et al [*ACS Nano*, 5 (2), pp 1535–1540, (2011)]. L'ensemble des caractérisations seront effectuées au LGEP. Les structures de test de type Van der Pauw et transistor FET (*Field Effect Transistor*) seront conçues par le LGEP et réalisées via les différentes plateformes technologiques du LPN et du LPICM. La plateforme XPS/UPS du LGEP sera mise à profit pour étudier les interactions aux interfaces et extraire les travaux de sortie du matériau transféré et après dopage chimique. La réalisation d'hétérojonctions permettra d'étudier les phénomènes de transport, notamment les recombinaisons aux interfaces, qui n'ont fait l'objet d'aucune étude pour les cellules PV à base de conducteurs transparents en graphène. La mesure du travail de sortie par XPS/UPS permettra d'établir la variation du niveau de Fermi ou au contraire son ancrage. Les films dopés seront étudiés par CP-AFM pour établir la nature locale du transport électrique et la cartographie de la résistance locale. Par ailleurs, on s'attachera à étudier la stabilité dans le temps du pouvoir dopant des matériaux ou procédés mis en œuvre et surtout leur faible impact sur les propriétés optiques.

Compte tenu de sa structure électronique unique et anticipant la variation des propriétés du graphène CVD par dopage in- ou ex- situ, il est important de développer un modèle d'hétérojonction afin d'étudier les phénomènes de transport. Le paramétrage du modèle s'effectuera à l'aide des caractérisations optoélectroniques des hétéro-interfaces réalisées. L'objectif à long terme est de développer un outil d'aide à la conception de composants nanoélectroniques à base de matériaux 2D. Le logiciel AFORS-HET (développé en Allemagne par le laboratoire Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) avec qui le LGEP collabore déjà par ailleurs) dédié à l'étude des hétérojonctions pourra être utilisé comme base pour intégrer cette possibilité de simulation.

Fabrication des dispositifs PV inorganiques et organiques à base de graphène CVD :

La fabrication des démonstrateurs s'effectuera sur les différentes plateformes technologiques : structures de test (LPN), cellules organiques (LCSi/LPICM) et hétérojonctions PV silicium (LPICM). La caractérisation optoélectronique et la performance des cellules PV sera effectuée au LGEP. Nous analyserons l'influence des couches de graphène, utilisées comme électrode transparente, sur le rendement des cellules PV. Ces résultats seront comparés à l'état de l'art des cellules PV utilisant l'ITO.

Caractères novateurs du projet :

L'objectif de ces travaux s'étend au-delà de l'étude du graphène pour la fonction d'électrode transparente. En effet, les hétéro-structures de type matériaux 2D / matériaux semi-conducteurs feront naturellement partie des prochains développements technologiques [*B. Radisavljevic et al, Nat Nanotech* 6,147–150 (2011)]. Les études amonts portant sur la synthèse et le dopage du graphène CVD permettront de développer une expertise en caractérisation des nanomatériaux 2D mais aussi d'évaluer leur potentiel pour les énergies renouvelables et l'électronique de façon plus générale. En particulier la modulation des propriétés optoélectroniques. Enfin la modélisation d'hétéro-interfaces à base de ces nouveaux matériaux constitueront une avancée qui permettra le développement de composants nanoélectroniques et de méthodes de caractérisations originales au sein des laboratoires impliqués.