



**DOSSIER DE CANDIDATURE
A UNE ALLOCATION DE RECHERCHE
POUR LA RENTREE 2018**

Dossier complété et revêtu des signatures à transmettre impérativement pour le :

07 janvier 2018 au plus tard.

A la Direction de la Recherche et Valorisation

secretariat.recherche@univ-littoral.fr

Titre de la thèse : Electrodes transparentes de graphène déposées par la méthode «Electro-pulvérisation» - Interactions avec un cristal liquide et applications en électronique

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 %

Merci de nous indiquer si d'autres financements ont été demandés pour ce sujet :

Autre Financeur 50 %, préciser le financeur :

Autre Financeur 100 %, préciser le financeur :



LIBAN – Université Libanaise

Pour ce dispositif, merci d'indiquer en plus :

- le nom du codirecteur étranger et le laboratoire partenaire

- Thématique :

- (1) La qualité de l'air
- (2) Le milieu aquatique
- (3) L'obésité, la nutrition et les activités sportives
- (4) Les énergies propres et renouvelables
- (5) La gestion et le traitement des déchets
- (6) L'urbanisme

LIBAN – CNRS Libanais

Pour ce dispositif, merci d'indiquer en plus :

- le nom du codirecteur étranger et le laboratoire partenaire

- Thématique :

- (1) La qualité de l'air
- (2) Le milieu aquatique
- (3) L'obésité, la nutrition et les activités sportives
- (4) Les énergies propres et renouvelables
- (5) La gestion et le traitement des déchets
- (6) L'urbanisme

ARCUS E2D2 :

Pour ce dispositif, merci d'indiquer en plus :

- le nom du codirecteur étranger et le laboratoire partenaire

- Thématique :

- (1) Planifier et habiter la ville durable
- (2) Surveillance et gestion durable des infrastructures
- (3) Environnement, Atmosphère, Eau
- (4) Développement énergétique durable

ALGERIE - Université Badji Mokhtar d'Annaba (UBMA)

Pour ce dispositif, merci d'indiquer en plus :

- le nom du codirecteur étranger et le laboratoire partenaire

- Thématique :

- (1) La gestion et le traitement des déchets,
- (2) L'aménagement littoral et portuaire,
- (3) Le milieu aquatique,
- (4) La surveillance et la gestion durable des Infrastructures.



*LABORATOIRE D'ACCUEIL

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

Nombre de HDR dans le laboratoire : **10**

Nombre de thèses encadrées dans le laboratoire (rentrée 2017) : **13**

Durée moyenne des thèses soutenues dans le laboratoire, sur la période 2013-2017 : **44 mois**

ENCADREMENT

Nom, Prénom du directeur de laboratoire : Pr. Abdelhak Hadj SAHRAOUI

Nom, Prénom du directeur de thèse (si différent du directeur de laboratoire) : Pr. Redouane DOUALI (ULCO), Pr. Doumit Zaouk (UL).

Nombre de doctorats en préparation sous la direction du directeur de thèse : 0

Avis détaillé du directeur de thèse :

Le sujet de thèse a pour objectif l'élaboration et la caractérisation d'électrodes transparentes de graphène qui permettraient de remplacer les électrodes d'oxyde d'indium et d'étain actuellement utilisées dans de nombreux dispositifs électroniques tels que des dispositifs de visualisation cristal liquide et OLED, les cellules solaires organiques.

Le sujet proposé cadre tout à fait avec les travaux de recherche développés au sein des 2 équipes impliquées : « dépôt de films d'oxydes métalliques par électropulvérisation » pour l'équipe du Pr. D. Zaouk du Laboratoire de Physique Appliquée - Université Libanaise et « matériaux organiques et leurs applications en électronique et en électro-optique » pour l'UDSMM-ULCO.

Des travaux préliminaires ont été effectués en 2017 dans le cadre d'un stage de master (E. GEAGEA, projet ARCUS E2D2). Ces travaux ont clairement montré l'intérêt du sujet. Le sujet bénéficiera également du caractère multidisciplinaire des laboratoires partenaires regroupant physiciens et électroniciens et permettra de renforcer les compétences développées au sein des deux laboratoires partenaires. 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 :

Ce sujet entre dans le cadre des thématiques, concernant les matériaux fonctionnels, développées par l'équipe « Systèmes moléculaires pour applications électroniques et électro-optiques » de l'UDSMM. Il s'agit d'élaborer des films minces de graphène et les utiliser en tant qu'électrodes transparentes dans des dispositifs électroniques.

Ce projet permettra le renforcement de la collaboration avec le Laboratoire de Physique appliquée de l'université libanaise (Pr. D. ZAOUK) qui existe déjà depuis quelques années et la poursuite de travaux autour de ce sujet commencés en 2017 avec des résultats très prometteurs dans le cadre d'un stage de master financé par le projet ARCUS E2D2. Avis très favorable.

Signature du directeur de laboratoire

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, overlapping letters and a horizontal line extending to the left.



PROJET DE THESE

Intitulé du projet de thèse : Electrodes transparentes de graphène déposées par la méthode « Electro-pulvérisation » - Interactions avec un cristal liquide et applications en électronique

Domaine scientifique : Physique et Electronique

Résumé (1/2 page maxi.) :

Le sujet de thèse a pour objectif l'élaboration de films minces de graphène et leur utilisation en tant qu'électrodes transparentes dans des dispositifs électroniques à couche active cristal liquide. Le graphène est un matériau prometteur qui suscite un vif intérêt, tant au niveau universitaire qu'industriel, du fait de ses propriétés exceptionnelles. Les films minces seront déposés par la méthode d'électro-pulvérisation. A notre connaissance, cette technique de dépôt n'a pas été appliquée au graphène. Le travail comprendra la mise au point des paramètres de dépôt et de recuit des films notamment sur des substrats de verre et leurs caractérisations physico-chimique et électrique. L'interaction des films de graphène avec un cristal liquide sera étudiée (orientation préférentielle, force d'ancrage). Des dispositifs seront réalisés et les performances comparées aux dispositifs classiques utilisant une couche d'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Les dispositifs visés sont les dispositifs de visualisation et les cellules solaires qui nécessitent des électrodes transparentes. Les films de graphène permettraient de remplacer les électrodes actuellement utilisées.

Projet de thèse (5 pages maxi.) :

Le sujet de recherche choisi et son contexte scientifique

Ce sujet de thèse a pour objectif l'élaboration de films minces de graphène pour des applications en tant qu'électrodes transparentes dans des dispositifs de visualisation et photovoltaïques. Il s'inscrit dans l'essor important que connaissent actuellement les projets scientifiques et industriels dédiés au graphène et aux dispositifs électroniques organiques.

Depuis la découverte du graphène 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) 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. Par ailleurs, 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. Dans le cas des dispositifs à base de cristaux liquides, un traitement de surface par dépôt/peignage d'un surfactant est également nécessaire. L'utilisation de films de graphène permettrait également de s'affranchir du traitement de surface. En effet, il a été mis en évidence que les molécules du cristal liquide présentent une orientation préférentielle à l'interface cristal liquide/graphène.

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 (GO) par la méthode d'électro-pulvérisation (électrospraying) pour intégration dans des dispositifs à base de cristaux liquides. Cette technique 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 recuit des films est ensuite effectué pour réduire le graphène oxydé (rGO) et obtenir des films de graphène transparents et conducteurs. A notre connaissance, cette technique de dépôt n'a pas été appliquée par ailleurs au graphène.

Les films de rGO seront utilisés comme électrodes dans des cellules d'affichage à cristal liquide. L'ancrage des cristaux liquides sur le rGO sera étudié par observation au microscope à lumière polarisée. La commande par champ électrique sera également caractérisée 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.

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

Le sujet de thèse cadre tout à fait avec les thématiques de recherche de l'équipe « Systèmes Moléculaires pour Applications Electroniques et Electro-optiques » de l'UDSMM qui, d'une manière générale, portent sur « la caractérisation de matériaux organiques et de composites organiques/inorganiques en vue d'applications en électronique et en électro-optique ». Il profitera de l'expérience acquise par l'équipe dans les domaines de la mise en œuvre des cristaux liquides et de la



caractérisation électrique ainsi que du caractère pluridisciplinaire de l'équipe qui regroupe des physiciens et des électroniciens. Parmi les travaux récents effectués au sein de l'équipe, on peut citer la thèse de doctorat de Y. LIN (2017) sur les « matériaux hybrides cristal liquide-nanoparticules ferroélectriques ». Ce sujet est proposé dans le cadre d'une thèse en co-tutelle en collaboration avec le Pr. D. ZAOUK du Laboratoire de Physique Appliquée (LPA) de l'Université Libanaise. Celui-ci a acquis une expérience dans la méthode de dépôt par électro-pulvérisation qu'il a développée au LPA de l'Université Libanaise [4,5]. Nous collaborons depuis plusieurs années avec le Pr. D. ZAOUK. En effet, une thèse en co-tutelle concernant les « cellules solaires organiques hybrides "cristal liquide-nanoparticules ZnO » est actuellement en cours (M. HALABY MACARY, soutenance prévue en avril 2018). Des travaux préliminaires sur le sujet de thèse ont également été effectués en 2017 dans le cadre d'un stage de master (E. GEAGEA, projet ARCUS E2D2 « Matériaux à base de graphène déposés par « électrospraying » : applications aux électrodes des cellules solaires organiques). Ces travaux ont montré l'intérêt du sujet (transparence jusque 90%, résistivité $\sim 0.015 \Omega.m$ des films et orientation préférentielle du cristal liquide sur le rGO).

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

La première partie du travail sera consacrée à la réalisation de films d'oxyde de graphène (GO) à partir d'une solution de graphène. Les travaux concernent l'adaptation de la méthode d'électro-pulvérisation 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 physico-chimiques et électriques permettant d'évaluer les performances du GO 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).

Semestre 1 :

- Etude bibliographique : graphène, méthode de dépôt, cristaux liquides, applications

Semestres 2 et 3 :

- Etude de l'influence des différents paramètres de la méthode "Electrospraying" pour le dépôt de graphène oxydé et du recuit.



- Caractérisation physico-chimiques et électrique des films de graphène oxydé et recuit.

Semestres 4 et 5 :

- Etude de l'ancrage du cristal liquide sur les films de graphène
- Réalisation et caractérisation de dispositifs afficheurs et des cellules solaires

Semestre 6 :

- Rédaction du manuscrit et soutenance

□ Les retombées scientifiques et économiques attendues

La première retombée scientifique sera le renforcement de la collaboration avec le Laboratoire de Physique appliquée de l'université libanaise (Pr. D. ZAOUK). D'autres laboratoires pourront être associés aux travaux en vue de déposer des projets de recherche communs.

Au niveau économique, on peut à nouveau faire remarquer l'intérêt du matériau étudié, le graphène, et des applications visées.

Des contacts seront pris avec la société Graftech France S.N.C. à Calais qui produit des électrodes en graphite et proposer un partenariat.

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

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

10 publications

[1] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Moozov, 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 "Electrospraying deposition and characterization of cobalt oxide thin films", Materials Science in Semiconductor Processing, 24, 57-61, (2014).

[7] D.P. Singh, S. Kumar Gupta, T. Vimal, R. Manohar, Dielectric, electro-optical, and photoluminescence characteristics of ferroelectric liquid crystals, Phys. Rev. E , 90, 2014.

[8] Y. Lin, A. Daoudi, F. Dubois, J.-F. Blach, J.-F. Henninot, O. Kurochkin, A. Grabar, A. Segovia-Mera, C. Legrand, R. Douali, "A comparative study of nematic liquid crystals doped with harvested and non-harvested ferroelectric nanoparticles: phase transitions and dielectric properties", RSC Adv., 2017, 7, 35438-35444

[9] M. Halaby Macary, F. Krasinski, N. Abboud, Y. Lin, R. Douali, D. Zaouk, C. Legrand, Electronic and ionic ambipolar transports in the isotropic, SmA, SmB and crystalline phases of a liquid crystal, Journal of Molecular Liquids 240 (2017) 564–569