

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DETIZI-OUZOU



FACULTE DU GENIE ELECTRIQUE ET D'INFORMATIQUE  
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

## **Mémoire de Fin d'Etudes de MASTER ACADEMIQUE**

Domaine : Sciences et Technologies  
Filière : Electronique  
Option : Micro-électronique

Présenté par :

**M<sup>elle</sup> OUAZAR Razika**

**M<sup>elle</sup> LAHOUM Syla**

Thème :

## **Le graphène et ses applications en électronique**

Mémoire soutenu publiquement le 16/09/ 2018 devant le jury composé de :

**Melle HOCINE .D (MCA)**

**Melle HATEM .D (MCA)**

**M<sup>eme</sup> BOUMEDINE. F (MAA)**

2017 /2018.

## Résumé

Le graphène est un matériau de carbone à (2D) ayant une structure unique et des propriétés optiques ; mécaniques ; thermiques et chimiques exceptionnelles, dont on cite ; l'effet Hall quantique à température ambiante, une très grande mobilité de charges, une haute conductivité électrique une excellente résistance mécanique une bande interdite modifiable et une bonne aptitude. Pour cela nous avons opté pour l'étude de ce matériau. Qui a été isolé expérimentalement pour la première fois, en 2004, à partir du graphite.

Le graphène est constitué d'un simple plan d'atomes de carbone en hybridations  $sp^2$  repartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeille, C'est une couche d'épaisseur atomique qui représente l'unité de base du graphite.

Les performances exceptionnelles du graphène, en particulier concernant la conductivité électronique, font de ce dernier, au premier abord, un concurrent tout désigné pour succéder au silicium dans le domaine des composants électroniques. Pourtant, des progrès sont réalisés dans la conception de transistor haute fréquence au graphène capable d'atteindre des fréquences de 26 GHz, jusqu'à 300 GHz.

Le graphène pourrait aussi concurrencer l'ITO (oxyde d'indium étain) dans l'élaboration d'électrodes transparentes que l'on retrouve dans la conception d'écrans ou encore dans les cellules photovoltaïques.

Enfin, la souplesse du graphène permet de concevoir des électrodes transparentes flexibles.

## Mots clé

Graphène

Carbone

Hybridation  $sp^2$

Fullerènes

Nanotubes

Semi métal

Graphite

Réseau hexagonale

La chiralité

La CVD

Epitaxie

Exfoliation mécanique

La résine

Transistor MOS

CPE : cellule photovoltaïque électrochimique

Phot oxydation

La photolithographie

Shadow Masking

## ***Remerciements :***

Nous tenons tout d'abord à remercier notre promotrice M<sup>elle</sup> D. HATEM pour sa confiance, ses remarques, ses orientations, ses précieux conseils, et sa bienveillance. Ainsi que tous les enseignants qui ont contribué à notre formation en particulier Mr Idir MELLAL, Melle TALBI Et Mr R.ZIRMI.

Nous voudrions également remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

A nos familles et nos amis qui par leurs prières et leurs encouragements, on a pu surmonter tous les obstacles.

Nous tenons à remercier toute personne qui a participé de près ou de loin à l'exécution de ce modeste travail.

## *Dédicaces*

*Ce travail est dédié à :*

*Nos très chers parents, pour tout ce qu'ils présentent pour nous, tous les sacrifices qu'ils font sans compter, ils ont toujours été présents pour nous, nos frères et sœurs, que dieu les garde.*

## Table des figures

**Figure (I.1):** géométrie des orbitales hybrides formées par les atomes de carbone  
**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure(I.2):** représentation de l'atome de carbone et de ses principales allotropies.  
.....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure(I.3):** diamant dans la nature (à gauche) structure du diamant (à droite).  
.....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (I.4):** le graphite dans la nature .....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (I.5):** structure cristalline du graphène à gauche forme hexagonal à droite forme rhomboédrique .....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (I.6):** fullerène C<sub>60</sub> comportant 20 hexagones et 12 pentagones..... **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure(I.7):** représentation schématique de la structure cristalline d'un nanotube de carbone. ....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (I.8):** représentation schématique des conformations chaise (arma chair),  
**Erreur ! Signet non défini.**

Zig-zag et chiral des nanotubes de carbone (haut) et des nanotubes déroulés dans le plan (bas).  
.....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure(I.9):** représentation du graphène. ....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (I.10):**illustration de l'hybridation  $sp^2$  du carbone : sa structure électronique comprend une orbitales et trois orbitales  $p$  (a).L'hybridation  $sp^2$  se compose de 3 orbitales  $sp$  et d'une orbitale  $p$  (b) perpendiculaire aux trois autres : géométrie planaire triangulaire (c).  
.....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (I.11):**illustration de la formation de liaison  $\sigma$  .....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure(I.12):** illustration de la formation de liaison  $\pi$  entre deux atomes de carbone  
.....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure(I.13):** structure en nid d'abeille. Les vecteurs  $a_1$  et  $a_2$  sont les vecteurs de base du réseau de Bravais ; les vecteurs  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  et  $\delta_3$  relient un atome de carbone à ses plus proches voisins. La zone bleutée correspond à la maille élémentaire. ....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (I.14) :** représentation de la première zone de Brillouin dont le cône de Dirac est situé aux points K et K'. ....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (I.15):** représentation schématique des sauts aux plus proches voisins (t, flèches vertes) et aux seconds plus proches voisins (t', flèches rouges) dans une monocouche de graphène. ....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (I.16):** diagramme de dispersion des électrons dans la maille élémentaire avec agrandissement des diagrammes de bande à proximité d'un des points de Dirac. **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure(I.17):** dopage du graphène. La position de point de Dirac et le niveau de Fermi du graphène en fonction du dopage. Le panneau gauche et droit visualise le dopage de type n et de type p, respectivement, tandis que le panneau central présente une couche de graphène pur .....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure(I.18):** représentation schématique du graphène dopé N. **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (II.1):** microscopie optique d'un plan de graphène sur substrat SiO<sub>2</sub>/Si ..**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (II.2):** les différentes étapes d'exfoliation mécanique du graphène à partir du graphite.....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (II.3):** croissance de graphène sur un substrat de carbure de silicium. Ici quatre couches de graphène ont été formées. ....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (II.4):** principe du système CVD. ....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (II.5):** graphène synthétisé par la méthode CVD sur Ni. (A) Image optique du graphène sur Ni, les flèches marquent des zones couvertes par graphène ; (B) Image TEM du graphène sur Ni.....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (II.6):** processus du transfert d'un film de graphène du cuivre vers un substrat .....**Erreur ! Signet non défini.**  
(SiO<sub>2</sub>/Si).....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (II.7):** schéma des principales méthodes de production du graphène en fonction de leur coût pour la production de masse et de leur qualité de transport électronique.....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (III.1):** repartitions par nature de l'énergie consommée dans le monde en 2012  
.....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (III.2):** Schéma équivalent d'une cellule solaire .....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (III.3):** caractéristique d'une jonction P-N non éclairé puis éclairé avec sa droite de charge .....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (III.4):** (a) substrat ITO/verre ; (b) film d'oxyde de graphène séché sur ITO/verre et (c) film d'oxyde de graphène réduit (OGr /réd) sur ITO/verre**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (III.6):** composition d'une cellule photovoltaïque électrochimique**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (III. 7.1):** exemple de structure (a) et (b) hétéro-structure ..... **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (III. 7.2):** exemple (c) et (d) pour réalisations de composants photovoltaïque...  
.....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (III.9):** image réelle d'une cellule en verre contenant trois électrodes .....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (III. 8):** montre le cycle et le principe de fonctionnement d'une (CPE). ..**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (III. 11):** les différentes couches d'un transistor FET ....**Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (III.12):** différentes étapes de la photolithographie .....**Erreur ! Signet non défini.**

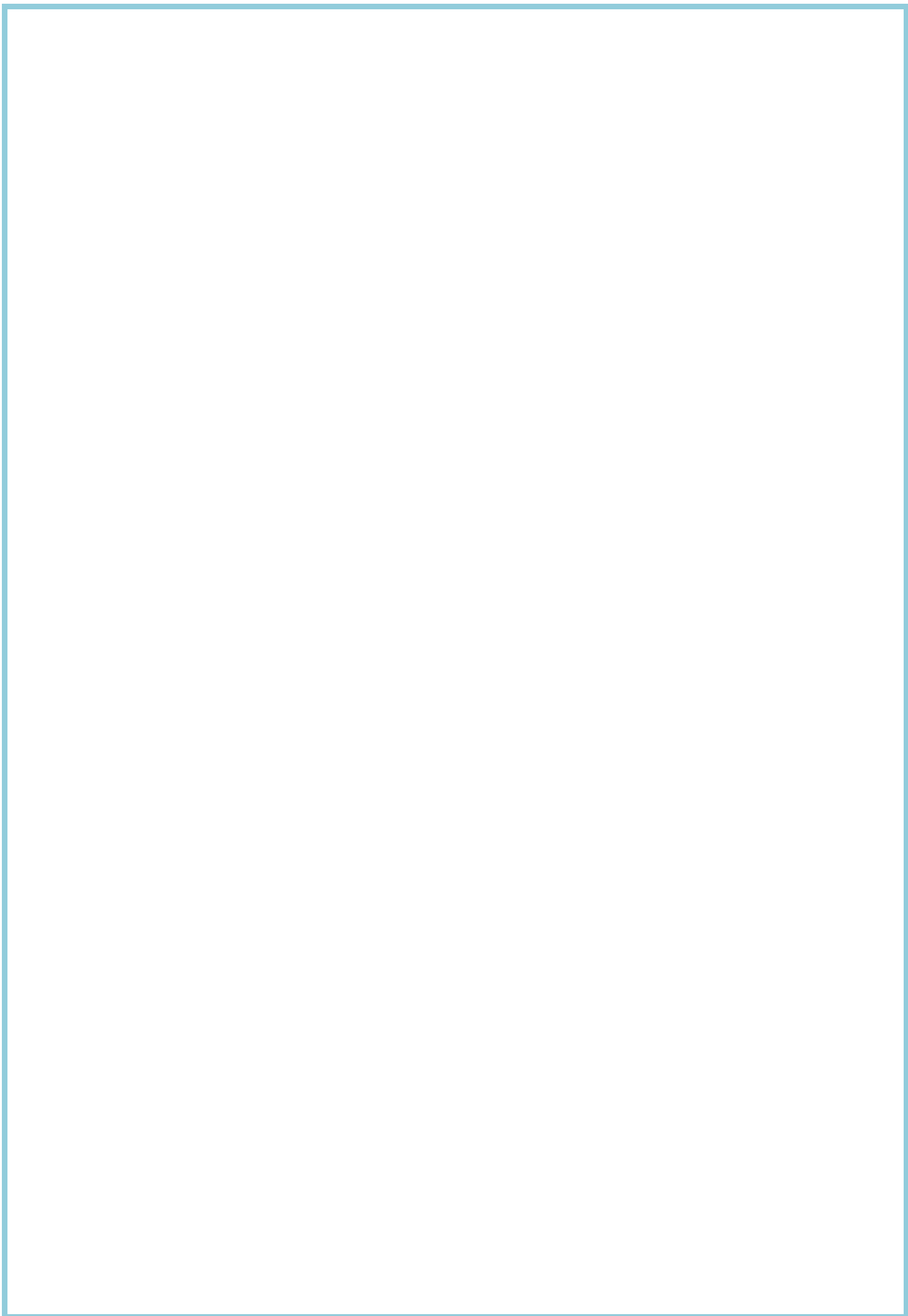
**Figure (III. 13):** courbe  $I_s-V_g$  des graphène pristine et N dopé à  $V_d=0V$ ... **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure (III. 14):** caractéristique  $I_d-V_d$  du graphène N-dopé avec différentes valeurs de tension de la grille.....**Erreur ! Signet non défini.**

## Liste des tableaux

**Tableau(II.1):** liste les valeurs maximales de mobilités obtenues à partir de mesure de Hall.....**31**

**Tableau (III.1):** le rendement de cellules photovoltaïque .....**37**



# Sommaire

## Introduction générale

<b>Chapitre 1: Généralités sur le graphène.....</b>	<b>1</b>
<b>I.1. Introduction .....</b>	<b>2</b>
<b>I.2. Le carbone .....</b>	<b>2</b>
<b>I.3. Les formes de carbone.....</b>	<b>3</b>
<b>I.3.1. Le diamant .....</b>	<b>3</b>
<b>I.3.2. Le graphite.....</b>	<b>4</b>
<b>I.3.3. Les fullerènes .....</b>	<b>6</b>
<b>I.3.4. Les nanotubes de carbone .....</b>	<b>6</b>
<b>I.3.5. Le graphène .....</b>	<b>9</b>
<b>I.4. Les propriétés du graphène .....</b>	<b>10</b>
<b>I.4.1. Propriétés chimique du graphene.....</b>	<b>10</b>
<b>I.4.1.1 L'hybridation <math>sp^2</math> .....</b>	<b>10</b>
<b>I.4.1.2. Les liaisons covalentes .....</b>	<b>11</b>
<b>Liaison <math>\sigma</math>(segma) .....</b>	<b>11</b>
<b>Liaison <math>\pi</math>.....</b>	<b>12</b>
<b>I.4.2. Les propriétés électroniques du graphène .....</b>	<b>13</b>
<b>I.4.2.1. Structure cristallographique.....</b>	<b>13</b>
<b>I.4.2.2. Structure de bande d'énergie.....</b>	<b>15</b>
<b>I.4.2.3. l'effet hall quantique.....</b>	<b>17</b>
<b>I.4.2.4. le dopage .....</b>	<b>18</b>
<b>I.4.2.4. 1 Types de dopage.....</b>	<b>18</b>
<b>I.5. Les propriétés optiques du graphène.....</b>	<b>20</b>
<b>I.6. les propriétés mécaniques du graphène.....</b>	<b>21</b>
<b>I.7. Application .....</b>	<b>21</b>
<b>Chapitre II: Les techniques d'élaboration du graphène .....</b>	<b>23</b>
<b>II.1 Introduction .....</b>	<b>24</b>
<b>II.2 Les différentes méthodes pour obtenir le graphène.....</b>	<b>24</b>
<b>II.2.1 Exfoliation mécanique.....</b>	<b>24</b>

II.2.2 Graphène chimiquement exfolié .....	26
II.2.3 Graphène épitaxie sur le carbure de silicium .....	26
II.2.4 Graphène fabriqué par CVD.....	27
a-Substrat .....	28
Nickel .....	29
Cuivre.....	29
b-Source de carbone .....	29
c-Transfert du graphène .....	29
II.3 Comparaison des méthodes d'obtention .....	31
<b>Chapitre III: Application du graphène en électronique.....</b>	<b>32</b>
III.1. Introduction .....	33
III.2. La cellule photovoltaïque .....	33
III.2.1. Cellule solaire à base de silicium .....	33
III.2.1.1. Les défis énergétiques.....	33
III.2.1.2. L'énergie solaire.....	34
III.2.1.3. La cellule solaire photovoltaïque .....	35
III.2.1.3.1 Schéma équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque .....	35
III.2.1.3.2 La caractéristique d'une cellule solaire .....	35
III.2.1.3.3 Principe de fonctionnement .....	37
III.2.2. Cellule photovoltaïque à base de graphène et disulfure de cuivre d'indium (CuInS <sub>2</sub> ).....	38
III.2.2. 1. Le disulfure de cuivre d'indium (CuInS <sub>2</sub> ) .....	38
III.2.2.2. La cellule solaire a base de graphène (cellule photovoltaïque électrochimique (CPE)).....	38
III.2.2.2.1 Fabrication de la (CPE) .....	40
III.2.2.2.2 Montage de la cellule photovoltaïque électrochimique .....	42
III.2.2.2.3 Fonctionnement d'une (CPE) .....	42
III.2.2.3. Utilité de CuInS <sub>2</sub> /graphène.....	44
III.3. Le transistor MOSFET .....	44
III.3.1. Définition du FET .....	44
III.3.2. Le transistor FET à base de graphène .....	46
III.3. 2.1. Fabrication .....	47
III.3. 2.1.1 La photolithographie .....	47

<b>III.3.2.1.2 Le shadow-masking .....</b>	<b>48</b>
<b>III.3. 2.2. Dopage des transistors à base de graphène .....</b>	<b>49</b>
<b>III.3. 2.2.1 Le graphène N-dopé .....</b>	<b>48</b>
<b>III.3. 2.3. Le courant et la tension dans les transistors FET .....</b>	<b>50</b>
<b>III.3.2.3.1 Les caractéristiques du transistor MOSFET à base de graphène.</b>	<b>51</b>
<b>III.3.2.4. Les avantages et inconvénients des MOSFET .....</b>	<b>51</b>
<b>III.3.2.4.1 Les avantages .....</b>	<b>51</b>
<b>III.3.2.4.2 les inconvénients .....</b>	<b>51</b>
<b>Conclusion générale</b>	

**HRTEM:** High-resolution transmission electron microscopy

**MWCNT:** MultiWall Carbon Nanotubes (nanotubes de carbone multi paroi)

**SWCNT:** SingleWalle Carbon Nanotubes (nanotubes de carbone mono paroi)

$\vec{ch}$ : Un vecteur chiral

$\theta$ : Angle chiral

**2D:** deux dimensions

**0D:** zéro dimension

**1D:** une dimension

**3D:** trois dimensions

**EHQR :** effet Hall quantique relativiste

**HOMO:** Highest occupied molecular orbital

**LUMO:** Lowest unoccupied molecular orbital

**ITO:** Oxyde d'indium étain

**HOPG:** Highly Oriented Pyrolithic Graphite choisi pour sa qualité cristalline supérieure

**SiO<sub>2</sub>:** oxyde de silicium

**SiC:** carbure de silicium Si

**C:** carbone

**CVD:** Chemical Vapor Deposition

**TEM:** La microscopie électronique en transmission

**Ru:** Ruthénium

**Rh:** Rhodium

**Ni:** Nickel

**Pd:** Palladium

**Ir:** Iridium et

**Cu:** Cuivre

**PET:** Verre

**PMMA:** poly méthacrylate de méthyle

**Si:** silicium

**SiO<sub>2</sub>:** oxyde de silicium

**µm:** micromètre

**e<sup>-</sup> :** Électron

**e<sup>+</sup> :** Trous

**R<sub>s</sub> :** Résistance série

**R<sub>p</sub> :** Résistance parallèle

**I<sub>cc</sub> :** Courant de court circuit

**I<sub>ph</sub> :** le photo- courant

**V<sub>co</sub> :** Tension de circuit ouvert

**V :** volt

**FF :** facteur de forme

**eV :** électron volt

**K :** constante de Boltzmann

**T :** température

**I<sub>m</sub> :** courant maximum débité par la cellule solaire

**V<sub>m</sub> :** tension maximum débité par la cellule solaire

**η<sub>con</sub> :** rendement de conversion d'une cellule solaire

**P<sub>solaire</sub> :** puissance solaire

**Ga :** gallium Ge : germanium

**Se** : sélénium

**Te**: tellure

**C**: carbone

**GaAs**: l'arsenic de gallium

**CdS** : sulfure de cadmium

**CdTe** : tellure de cadmium

$\lambda$  : lambda

**h** : constante de Planck

**c** : vitesse de la lumière

**E<sub>g</sub>** : énergie de gap

**ZCE** : zone de charge d'espace

**Cu** : cuivre nm : nanomètre

**In** : indium

**UV** : ultras violet

**VIS** : visible

**CuInS<sub>2</sub> (CIS)** : disulfure de cuivre d'indium

**CPE** : cellule photovoltaïque électrochimique

**OGr** : oxyde de graphène

**FTO** : oxyde d'étain dopé fluor

**Gr** : graphène

**E<sub>c</sub>** : énergie de conduction

**E<sub>v</sub>** : énergie de valence

**E<sub>f</sub>** : énergie de fermi

**v** : la fréquence

**V<sub>g</sub>** : tension de grille

**$V_d$**  : tension de drain

**$V_{sub}$**  : tension du substrat

**$I_s$**  : courant de source

**Mems** : micro-électro-mecanical-système

**$I_s$**  : courant de source

**EDA** : l'ethyline-diamine

**$\mu_n$**  : mobilité des électrons

**$V_t$**  : tension de seuil

**$I_{dsat}$**  : courant de saturation de drain

## **Introduction générale :**

L'émergence de la microélectronique pour surmonter les défis physique auxquelles est soumise la technologie d'aujourd'hui a conduit à l'étude de nouveaux matériaux et donc création d'un nouveau champ de recherche pouvant surmonter les limites qui peuvent survenir dans les composants électroniques.

Le graphène est un matériau de carbone à (2D) ayant une structure unique et des propriétés optiques ; mécaniques ; thermiques et chimiques exceptionnelles. Pour cela nous avons opté pour l'étude de ce matériau.

En effet le graphène est un nouveau matériau qui présente des structures chimiques intéressantes ; faisant de lui un matériau d'intérêt comme électrode photo-active dans les cellules photovoltaïques ; dans les transistors MOSFET (dans des parties sensibles) et d'autres composants électroniques.

Des feuilles de graphène ont été séparées par André Geim et Kanstantine Novoslov ce qui a dirigé la science vers de nouvelles études et de diverse recherches qui ont conduit par la suite à des améliorations et inventions dans l'électronique d'aujourd'hui.

Les matériaux se classe selon leurs propriétés en trois catégories : les conducteurs dont la bande de conduction et de valence se chevauche ; les isolants qui ont une énergie de gap très grande entre les deux bandes d'énergies et le dernier qui sont les semi-conducteurs.

Dans un premier chapitre nous allons donc présenter le graphène en montrant sa structure par des schémas ainsi que des explications qui l'accompagne ; nous parlerons aussi des propriétés électroniques particulières du graphène finissant avec une comparaison de certaines qualités de graphène pour entamer un deuxième chapitre qui servira à l'étude de quelques techniques de dépôt de ces feuilles de graphène en couches minces sur des substrats avec la méthode chimique ; parlons-nous de la CVD et d'autre méthodes comme l'épitaxie.

En suite le troisième chapitre qui présente l'application du graphène dans les cellules photovoltaïques et dans les canaux de transistors MOS ; présentons les techniques de leurs fabrications et les principes de fonctionnement ainsi que leurs

caractéristiques ; entre autre les avantages et les inconvénients de chacun de ses composants avec des figures qui illustrent tous les points étudiés ou développés dans ce chapitre. Et donc nous avons pris comme objet l'étude et l'application de graphène dans les composants électroniques.

Une conclusion finale est nécessaire dans laquelle on résume tous les principales idées étudiées en ce thème ainsi la présentation des opinions ou solutions souhaités pour aboutir aux résultats meilleurs à ceux qui ont été obtenus.

# Chapitre 1: Généralités sur le graphène

## I.1. Introduction

Le Carbone est l'élément de base de la vie sur terre est un des principaux composants des êtres vivants. Il est ainsi à l'origine de la chimie organique qui peut être définie comme la chimie du carbone et de ces composés. Ce rôle important du carbone est dû à sa tétravalence et sa haute capacité de continuité qui permet la formation de longues structures par le biais de liaisons covalentes fortes. Ainsi, le carbone peut créer trois types de liaisons chimiques, simples, doubles ou triples avec des géométries et de longueurs différentes. Ces trois différentes liaisons entraînent la formation des diverses structures allotropiques du carbone, sous forme de carbone amorphe (charbon) et cristallisé, le diamant et le graphite étant les plus communs.

## I.2. Le carbone

C'est le quatrième élément le plus abondant dans notre système solaire, après l'hydrogène l'hélium et l'oxygène son symbole chimique est le C, de la famille cristallogènes son numéro atomique est le 6, sa masse volumique est de  $2,2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , et sa masse molaire est de  $12,0107\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; Il contient 4 électrons sur sa couche externe, il peut former de multiples liaisons carbone-carbone par hybridation de ses orbitales, il possède donc quatre électrons de valence, ce qui lui permet de former des liaisons de trois hybridations différentes,  $sp^1$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$ , dont la géométrie est représentée dans la figure suivante :

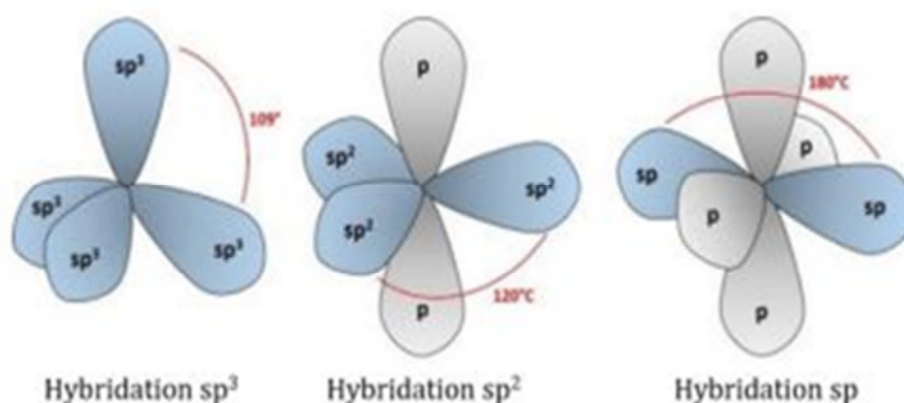
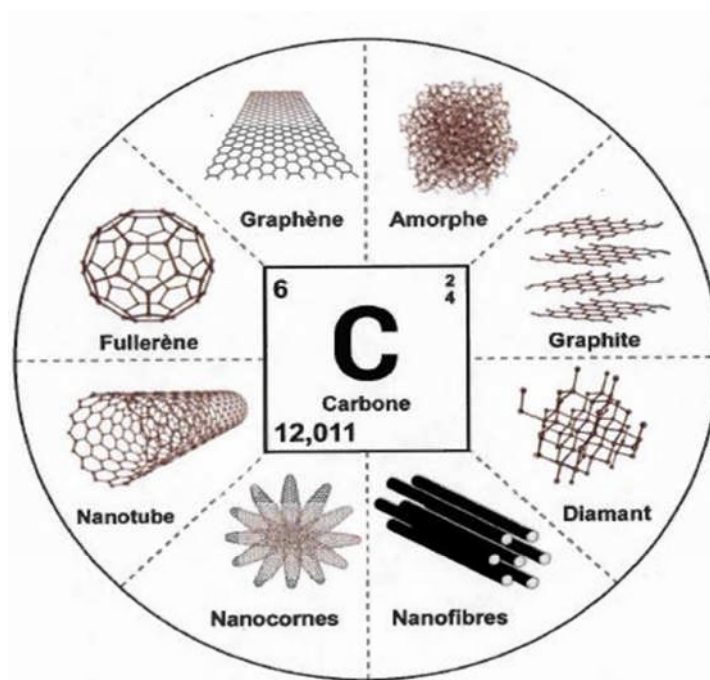


Figure (I.1):géométrie des orbitales hybrides formées par les atomes de carbone. [16]

### I.3. Les formes de carbone

Depuis plus de 100 ans, les chimistes s'efforcent à synthétiser des molécules à base de carbone ayant différentes formes et propriétés physico-chimiques. Parmi les plus connues, on retrouve le carbone amorphe (Jenkins, 1973), le graphite (Acheson, 1896), le graphène (Novoselov, 2004-2005), le fullerène (Kroto, 1985), le nanotube de carbone (Iijima, 1991) et le diamant (Moissan, 1894). Aussi, des formes plus sophistiquées comme les nanorubans de graphène (Wakabayashi, 1999), les nanocornes (Iijima, 1999), les nanocônes (Naess, 2009) et les nanofibres de carbone (Morgan, 2005) ont été développées plus récemment. En général, ces molécules sont reconnues pour leurs propriétés électriques, leur dureté et leur résistance mécanique élevée, ainsi que pour leur stabilité chimique et thermique. [4]

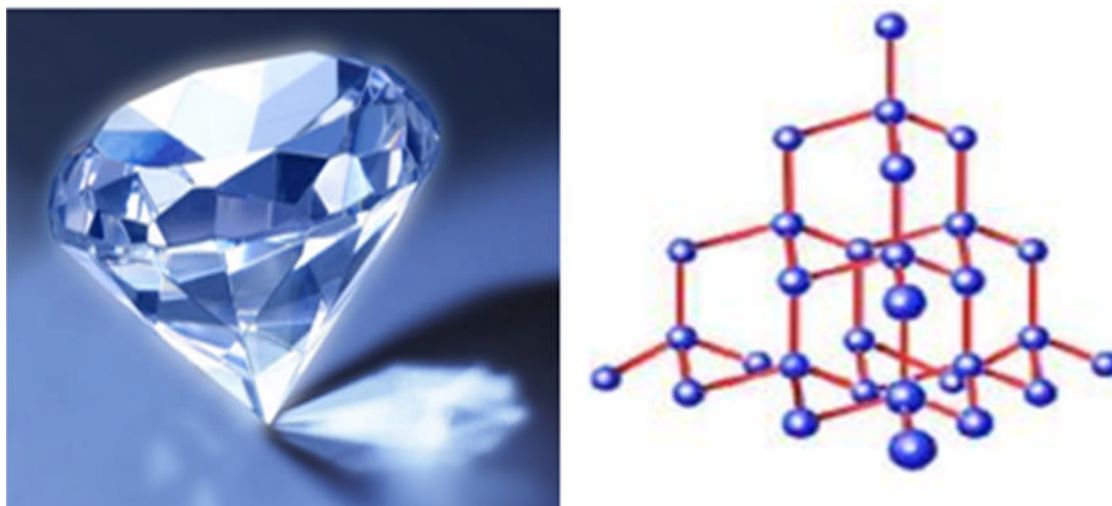


Figure(I.2):représentation de l'atome de carbone et de ses principales allotropes. [4]

#### I.3.1.Le diamant

Le diamant se compose de carbone, le même matériau qui se trouve dans vos crayons à mine ou dans la poudre de graphite. Poudre noire ou pierre précieuse, la différence tient à la manière dont les atomes de carbone sont arrangés entre eux. Dans le diamant, chaque atome de carbone est lié à quatre autres atomes de carbone pour former une structure en forme de pyramide. C'est précisément ce mode d'arrangement

compact qui donne au diamant sa dureté. En fait, le diamant est la substance naturelle la plus dure que l'on connaisse. La formation de diamants nécessite des températures élevées et de fortes pressions, et dans la nature ces conditions n'existent que dans les grandes profondeurs de la croûte terrestre.



**Figure(I.3):diamant dans la nature (à gauche) structure du diamant (à droite). [14]**

Il possède une structure cubique à faces centrées, chaque atome est lié par hybridation  $SP^3$ , ces électrons sont impliqués dans les liaisons covalentes, donc le diamant est un isolant électrique avec une bande interdite égale 5,4 eV. , en revanche il demeure le meilleur conducteur de chaleur connu jusque-là.

### **I.3.2.Le graphite**

Le graphite est la forme la plus stable du carbone à pression et température ambiante. Il se présente sous la forme d'un solide noir, il est tendre ; flexible ; luisant et d'éclat métallique. Il est composé d'atome de carbone hybridé  $SP^2$ , dans une structure plane de feuillets superposés. Dans chaque couche, les atomes sont ordonnés dans une maille de type « nid d'abeille » et les plans sont reliés entre eux par des interactions faibles de types Van der Waals avec une distance de 0.335 nm.



Figure (I.4):le graphite dans la nature

Le graphite se cristallise selon deux systèmes :

*Le système hexagonal*, la forme la plus répandue (90% de tous les cristaux) où les feuillets élémentaires se présentent selon un ordre A-B-A-B.

*Le système rhomboédrique*, beaucoup plus rare et moins stable aux conditions de température et pression ordinaires, où les feuillets élémentaires se répètent selon un ordre A-B-C-A-B-C.

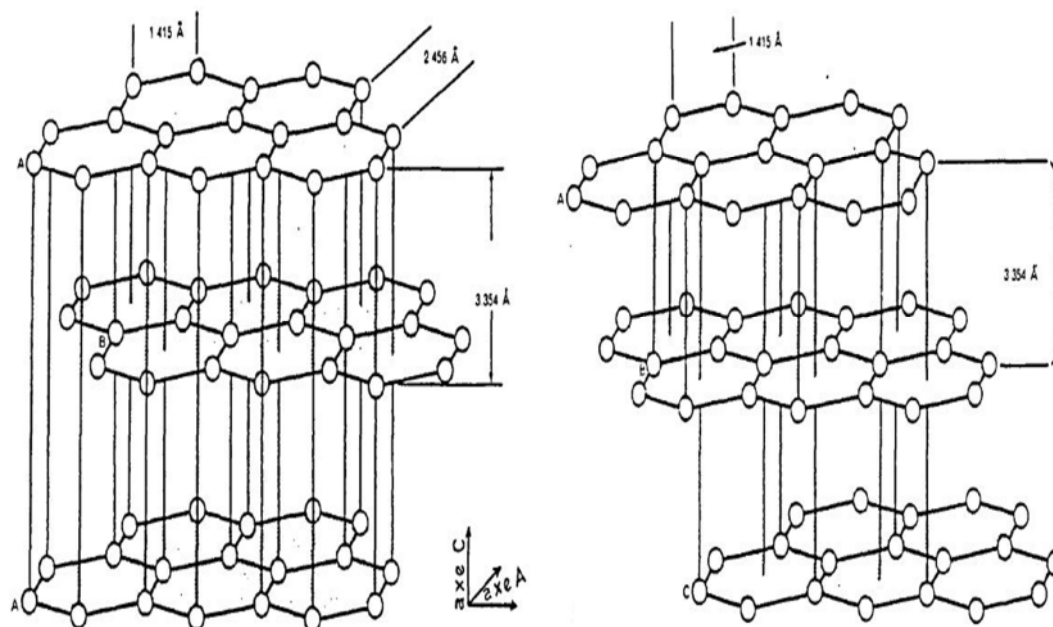


Figure (I.5):structure cristalline du graphène à gauche forme hexagonal à droite forme rhomboédrique.[15]

### I.3.3. Les fullerènes

Le premier fullerène découvert s'appelle le buckminsterfullerène ( $C_{60}$ ) a été découvert en 1985 par Robert Curl, Harold Kroto et Richard Smalley qui ont vu leurs travaux titrés du prix nobel de chimie en 1996. Les fullerènes sont des structures ayant généralement la forme de sphères, ils possèdent une structure similaire à celle du graphite, soit un enchainement hexagonal d'atome de carbone hybridés  $sp^2$ , mais aussi de pentagones ou heptagones.

La première synthèse de fullerènes a été réalisée par évaporation du graphite par irradiation laser en présence d'un flux d'hélium. Le carbone du graphite est transformé en un plasma chaud qui se refroidit et s'ionise pour donner naissance à des clusters  $C_n$ , dont la majorité sont des  $C_{60}$ .

Le  $C_{60}$  est un icosaèdre tronqué composé de 20 hexagone et de 12 pentagones pouvant être comparé à un ballon de football. Pour qu'il soit stable chaque pentagone est entouré de 5 hexagones. Le fullerène est symétrique ou tous les atomes sont équivalents, il existe donc deux type de liaisons, entre hexagones dite [6, 6] qui sont de doubles liaisons d'une longueur de  $1.38 \text{ \AA}$  et les liaisons entre pentagone et hexagone dite [5, 6] qui sont des liaisons de  $1.45 \text{ \AA}$ .

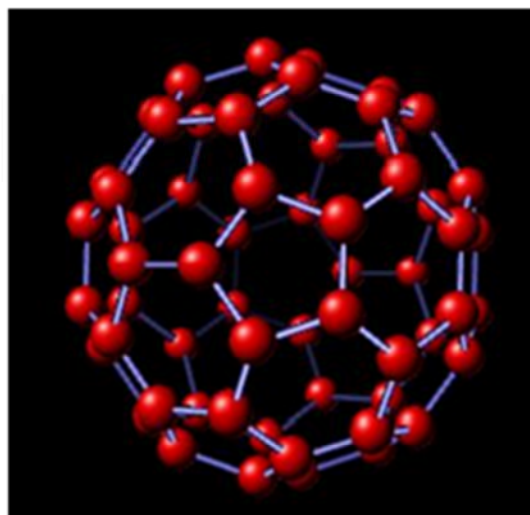
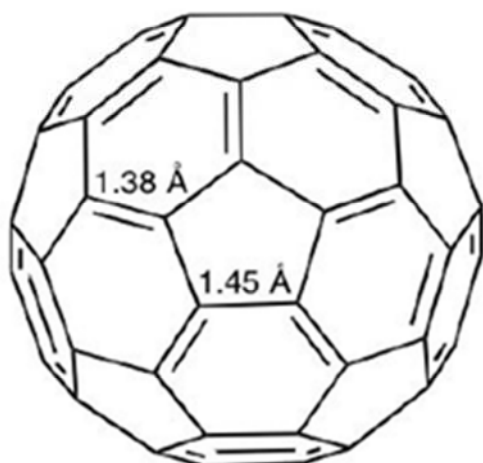


Figure (I.6):fullerène  $C_{60}$  comportant 20 hexagones et 12 pentagones.[1]

### I.3.4. Les nanotubes de carbone

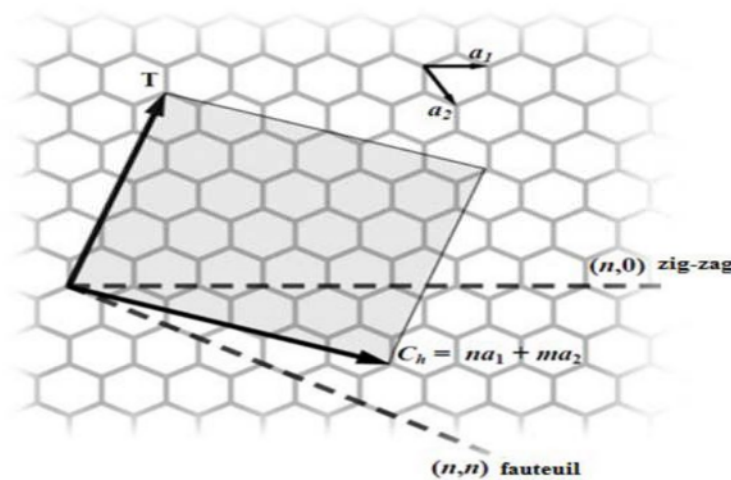
Les nanotubes de carbone ont été observés pour la première fois en 1991 par le japonais Sumio Iijima lors d'une synthèse de fullerènes par arc électrique. Ils ont été

caractérisé par la microscopie électronique (HRTEM) comme de feuillets de graphène enroulés sur eux mêmes sous forme de microtubules et seront plus tard renommés nanotubes de carbone multi paroi (MWCNT). Deux ans plus tard, la synthèse de nanotubes de carbone mono paroi (SWCNT) a été rapportée indépendamment, par lijima et Bethune en optimisant la méthode de synthèse par arc électrique.

Les nanotubes de carbone possèdent une ou plusieurs parois. Un nanotube de carbone mono paroi est une feuille de graphène constitué uniquement d'atome de carbone placé au sommet d'un réseau hexagonal. Cette feuille est enroulée sur elle-même pour former un petit cylindre de 0.5 à quelques dizaines de nm de diamètre et sa longueur ne dépasse pas quelques micromètres, fermée à ses extrémités par deux demi sphère. Sa structure est unidimensionnelle et de symétrie axiale. Selon l'enroulement du feuillet, de différentes conformations, ou chiralités, sont obtenues. Celles-ci sont définies par un vecteur chiral  $\vec{Ch}$  déterminé par les paramètres (n, m). Le vecteur chiral peut être décrit comme le vecteur entre deux points O et A qui coïncide à l'issue du repliement de feuillet de graphène. Le vecteur chiral est exprimé par une relation linéaire des deux vecteurs de base de la maille élémentaire  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  tel que :

$$\vec{Ch} = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2$$

Où n et m sont des entiers et  $0 \leq m \leq n$ .



**Figure(I.7):représentation schématique de la structure cristalline d'un nanotube de carbone. [1]**

Il est possible de définir l'angle d'enroulement du feuillet par rapport à l'axe de tube (le vecteur chiral). Cet angle est nommé angle chiral  $\theta$  et peut être calculé selon la formule suivante :

$$\theta = \arctan \sqrt{\frac{m}{2n+m}}$$

Les indices  $n$  et  $m$  ainsi que l'angle  $\theta$  permettent de classer les nanotubes de carbone en trois familles structurales :

Nanotube de carbone de conformation chaise (arma chair) :  $n=m$  et  $\theta=30^\circ$

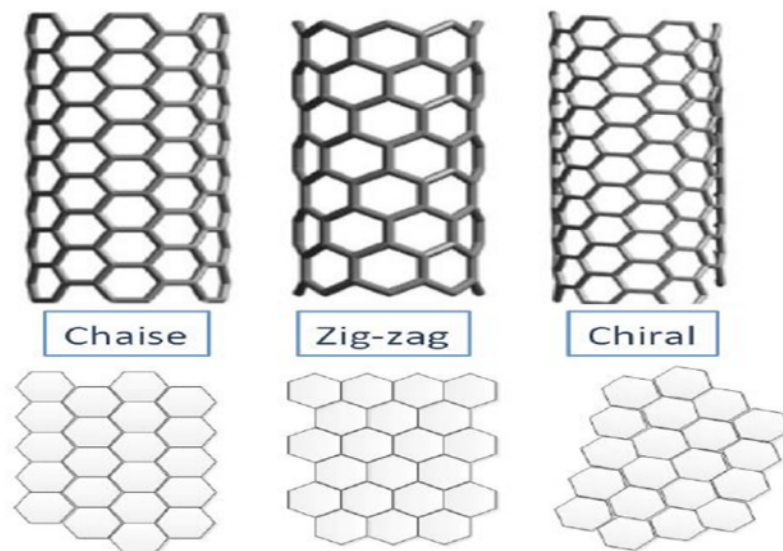
Nanotubes de carbone de type Zigzag :  $m=0$  et  $\theta=0^\circ$

Nanotubes de carbone chiraux :  $n \neq m$  et  $\theta \in ]0, 30[^\circ$

En utilisant le couple d'indice  $(n, m)$ , il est aussi possible de remonter à la relation entre le diamètre et la chiralité des nanotubes. Le diamètre est alors déterminé par l'équation :

$$d_t = \frac{|\vec{Ch}|}{\pi} = \frac{a\sqrt{3}\sqrt{n+m+nm}}{\pi}$$

Où  $|\vec{Ch}|$  est le périmètre du nanotube et  $a$  est la distance entre deux carbones soit  $1.42 \text{ \AA}$  ( $a\sqrt{3}$  étant le paramètre de maille).



**Figure (I.8): représentation schématique des conformations chaise (arma chair),**

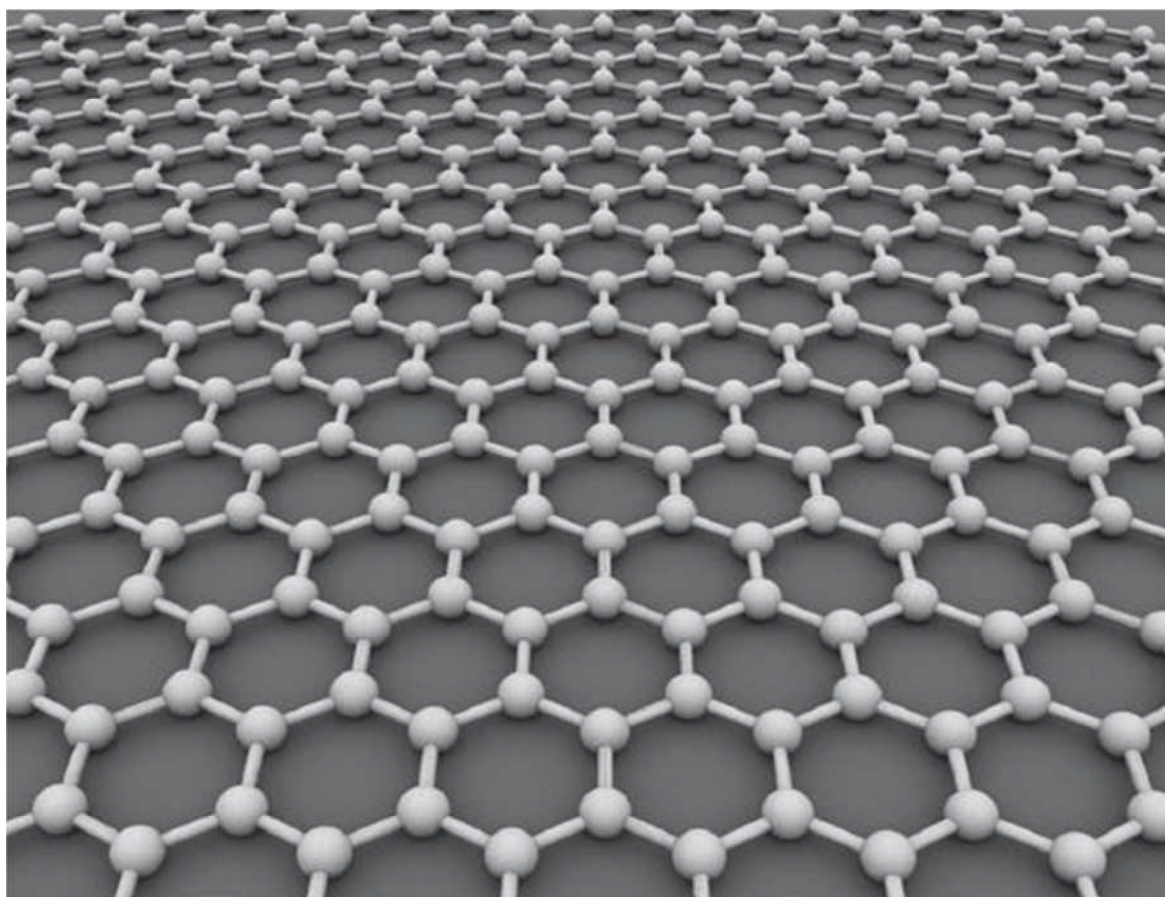
**Zig-zag et chiral des nanotubes de carbone (haut) et des nanotubes déroulés**

**dans le plan (bas). [1]**

### I.3.5. Le graphène

Le graphène a été isolé expérimentalement pour la première fois, en 2004, à partir du graphite et sa découverte a déclenché un énorme intérêt de la recherche scientifique sur le plan fondamental et appliqué. Il a attiré l'intérêt en raison de ses propriétés physiques exceptionnelles et fascinantes, dont on cite ; l'effet Hall quantique à température ambiante, une très grande mobilité de charges, une haute conductivité électrique, une excellente résistance mécanique une bande interdite modifiable.

Le graphène est un cristal bidimensionnelle (2D) constituée d'un simple plan d'atomes de carbone en hybridations  $sp^2$  répartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeille, C'est une couche d'épaisseur atomique qui représente l'unité de base du graphite. Il peut être enveloppé pour former de nombreuses autres formes (allotropies) du carbone comme les fullerènes (0D), les nanotubes (1D) ou empilé en graphite (3D).



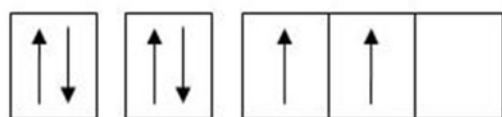
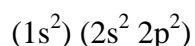
**Figure(I.9):** représentation du graphène.

## I.4. Les propriétés du graphène

### I.4.1. Propriétés chimique du graphène

#### I.4.1.1 L'hybridation $sp^2$

Le graphène possède une très grande surface spécifique de  $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  largement supérieur à d'autres allotropies du carbone. Il est considéré comme chimiquement inerte (stable) en raison de son système  $\pi$ -conjugué. L'atome de carbone compte six électrons dans son cortège électronique et sa configuration à l'état fondamentale est :



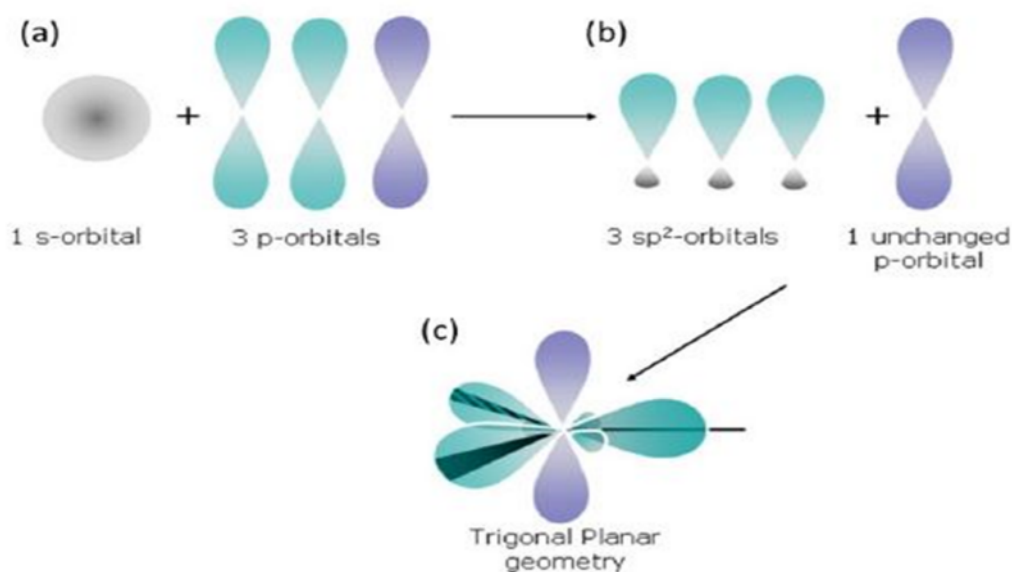
1s

2s

2p

Dans le graphène chaque atome de carbone a adopté la configuration  $SP^2$ . Nous nous plaçons dans l'approximation du « cœur gelé » qui suppose que les électrons du cœur du carbone (1s) qui ne servent pas aux liaisons, ne sont pas perturbés ; l'hybridation ne concerne donc que les électrons 2s et 2p. L'orbitale s est hybride avec deux orbitales p, la  $P_x$  et  $P_y$ , donnant trois orbitales trigonales, tandis que l'orbitale  $P_z$  reste intacte. Ainsi pour chaque atome, trois électrons servent aux liaisons  $\sigma$  et un électron se trouve dans l'orbitale  $P_z$  : la configuration électronique globale de chaque atome est





**Figure (I.10): illustration de l'hybridation  $sp^2$  du carbone : sa structure électronique comprend une orbitale  $s$  et trois orbitales  $p$  (a). L'hybridation  $sp^2$  se compose de 3 orbitales  $sp$  et d'une orbitale  $p$  (b) perpendiculaire aux trois autres : géométrie planaire triangulaire (c).[17]**

Cette hybridation permet la formation de plans où les atomes de carbone sont disposés en « nid d'abeille » ; un tel plan isolé est le graphène et l'empilement de ces plans suivant la structure hexagonale compacte constitue le graphite.

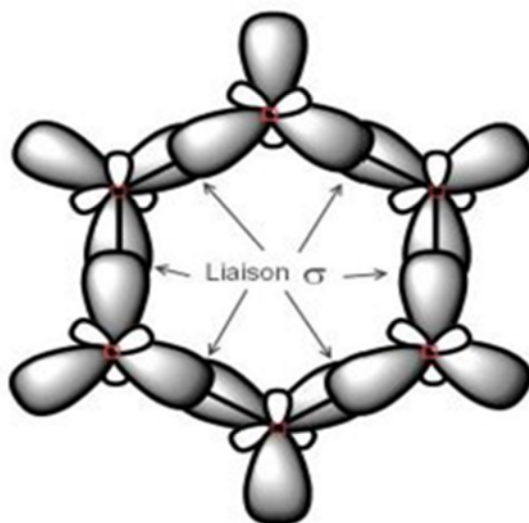
#### **I.4.1.2. Les liaisons covalentes**

Lorsque deux atomes de carbone mettent en commun une paire d'électrons pour former une liaison chimique, alors une liaison covalente est créée. On distingue deux types :

##### **Liaison $\sigma$ (sigma)**

Quand les orbitales atomiques se recouvrent d'une façon axiale, c'est-à-dire l'axe de l'orbitale atomique d'un atome se superpose avec celui d'un autre atome, la nouvelle orbitale formée garde le même axe que les orbitales avant superposition. La Figure (I.11) illustre la formation de ce type de liaison. La répartition des électrons dans cette orbitale est de forme cylindrique, symétrique par rapport à l'axe de

l'orbitale formée. La paire d'électrons est rotationnelles autour de l'axe d'orbital. Cette liaison est nommée « Liaison  $\sigma$  ».

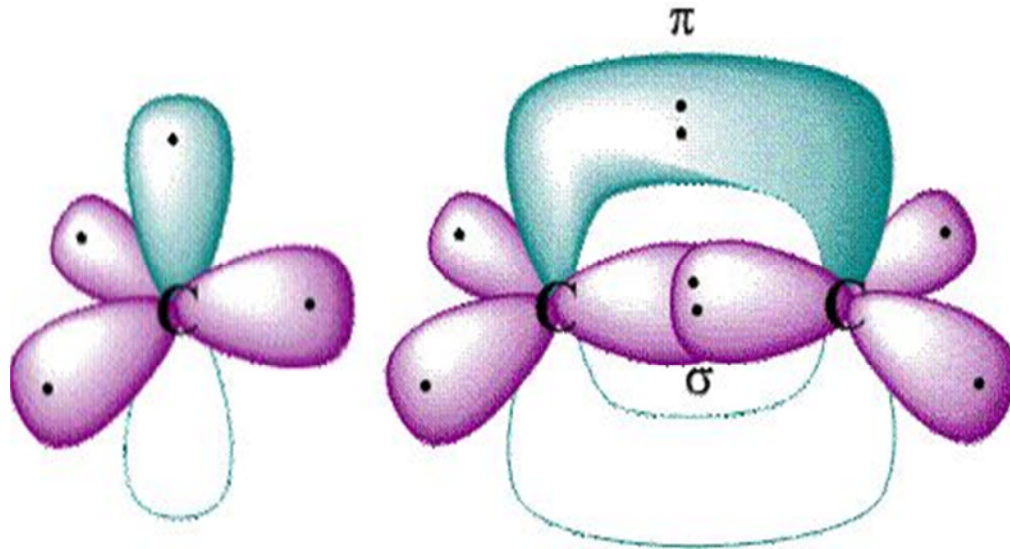


**Figure (I.11): illustration de la formation de liaison  $\sigma$ .**[7]

La liaison formée par le recouvrement axial d'orbitale est très énergétique (>348 kJ/mol). De ce fait, il est difficile de la dissocier, ce qui implique que le graphène est chimiquement inerte. On remarque que grâce à l'orbitale  $SP^2$  hybride du même plan décalée de  $120^\circ$ , un atome de carbone formera trois liaisons avec trois voisins sous forme de triangles symétriques.

### **Liaison $\pi$**

La liaison sera obtenue par le recouvrement partiel des orbitales  $P_z$  de deux atomes de carbone liés. Le faible recouvrement de ces orbitales implique que la liaison formée est moins énergétique (~250 KJ/mol). De ce fait, elle est plus facile à casser. C'est grâce à ce phénomène, que les électrons dans cette orbitale sont quasiment libres de se déplacer. C'est pourquoi, le graphène est un matériau de type gaz d'électron 2D naturel, qui rend la possibilité de fabriquer des transistors fonctionnant à haute fréquence.



**Figure(I.12):illustration de la formation de liaison  $\pi$  entre deux atomes de carbone.[17]**

## **I.4.2. Les propriétés électroniques du graphène**

### **I.4.2.1. Structure cristallographique**

Le graphène d'un point de vue théorique est un système électronique bidimensionnel parfait. Ou il existe deux types de carbone, A et B, qui ont chacun un environnement différent. On peut classer les atomes de carbone en deux catégories selon la position des trois atomes de carbone qui l'entourent ; pour un atome de carbone de type A, les trois atomes de carbone qui sont ses plus proches voisins sont dans les directions haut-gauche, haut-droite et bas alors que pour un atome de type B, les plus proches voisins sont dans les directions bas-gauche, bas-droite et haut (Figure I.13). Ces deux types d'atomes de carbone ne sont pas équivalents : on parle de sous-réseaux. En raison de cette non équivalence, le réseau en nid d'abeille n'est pas un réseau de Bravais. Cependant, chaque sous-réseau est un réseau de Bravais triangulaire. On peut donc décrire la structure en nid d'abeille par un réseau de Bravais triangulaire à deux atomes par maille (A et B) situées à une distance  $a=0.142$  nm l'un de l'autre.

Les paramètres de maille  $a_1$  et  $a_2$  sont définis par  $|a_1|=|a_2|=a\sqrt{3}$  avec  $a$  est la longueur de la liaison entre deux carbone, d'une valeur de 1.42 Å. Les vecteurs de base dans l'espace réel sont définis comme suit :

$$\vec{a}_1 = \left( \frac{3}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a \right)$$

$$\vec{a}_2 = \left( \frac{3}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a \right)$$

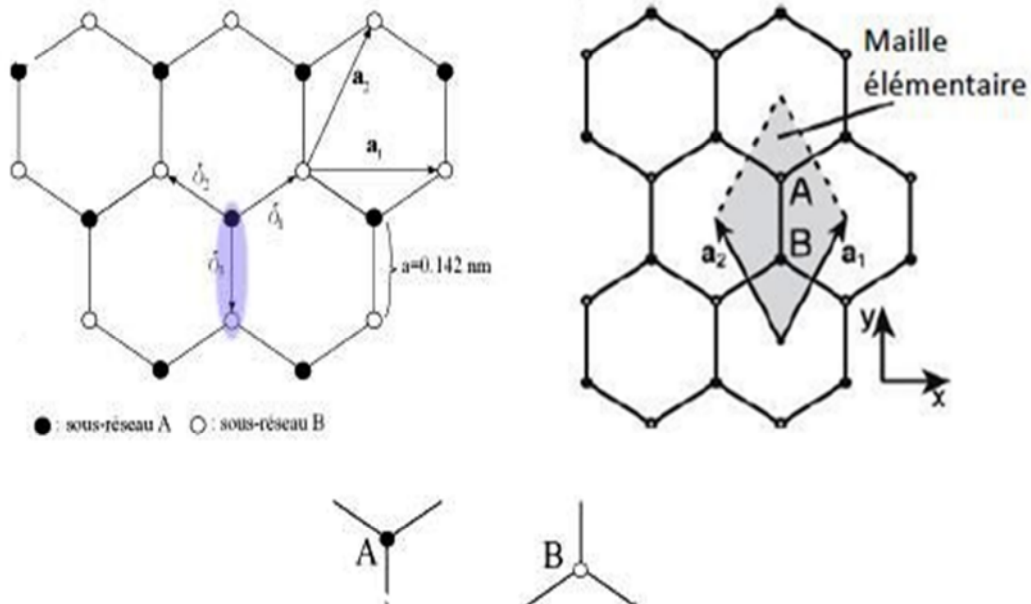


Figure (I.13): structure en nid d'abeille. Les vecteurs  $a_1$  et  $a_2$  sont les vecteurs de base du réseau de Bravais ; les vecteurs  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  et  $\delta_3$  relient un atome de carbone à ses plus proches voisins. La zone bleutée correspond à la maille élémentaire..[6]

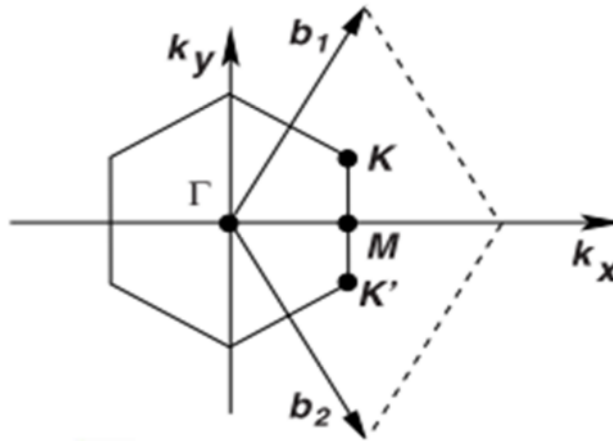
Dans l'espace réciproque, on définit les vecteurs de base  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$  qui s'écrivent :

$$\vec{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right), \quad \vec{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right)$$

La présence de deux atomes par maille élémentaire, entraîne l'existence de deux points non équivalents  $K$  et  $K'$  situés aux extrémités de la zone de Brillouin. Leurs coordonnées dans l'espace réciproque sont :

$$\mathbf{K} = \left( \frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad \mathbf{K}' = \left( \frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right)$$

Ces points ont une grande importance sur les propriétés électroniques du graphène. Le transport est régi par les porteurs de charges dont l'énergie est voisine de l'énergie de Fermi. Ainsi, l'ensemble des résultats qui seront présentés ici seront discutés sur la base de la structure de bande au voisinage des points  $K$  et  $K'$ .

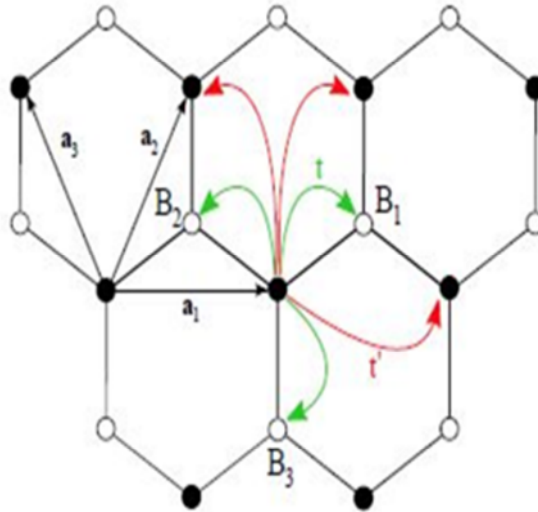


**Figure (I.14) : représentation de la première zone de Brillouin dont le cône de Dirac est situé aux points  $K$  et  $K'$ . [7]**

#### I.4.2.2. Structure de bande d'énergie

L'étude théorique de la structure de bande d'énergie du graphène remonte en 1946 par P.R.Wallace. Par une méthode dite « liaison forte », l'approche de cette méthode considère que les électrons dans le graphène peuvent sauter d'un atome de carbone vers son plus proche voisin (où  $t$  est l'énergie de saut vers une différente maille) ou son deuxième voisin (où  $t'$  est l'énergie de saut vers une même maille). . Suivant cette approche, la valeur propre de Hamiltonien peut être écrite sous forme :

$$E_{\pm}(k) = \pm t \sqrt{3 + f(k)} - t' f(k). [7]$$

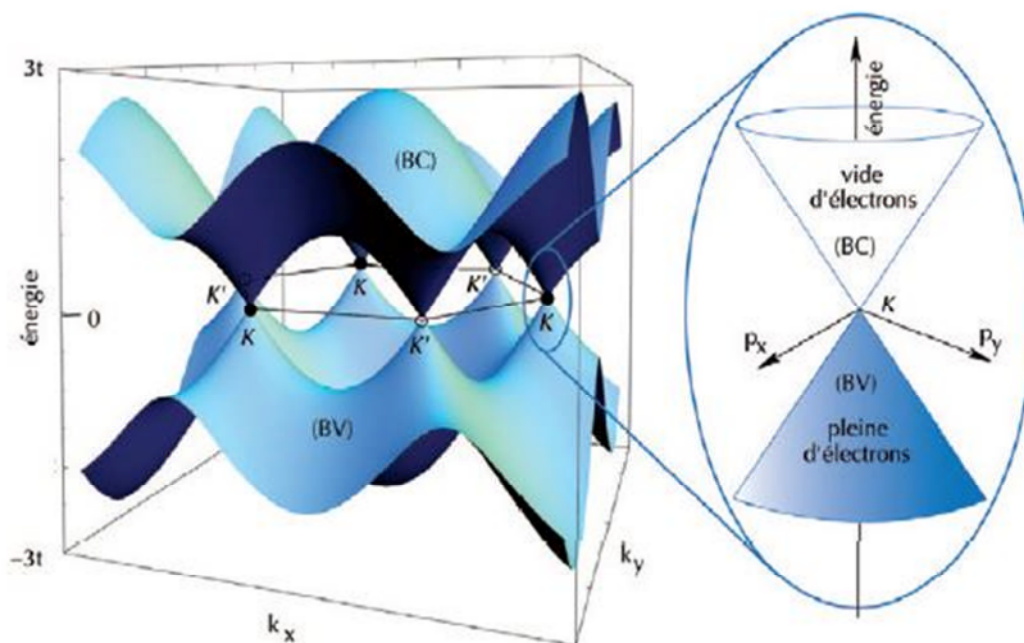


**Figure (I.15): représentation schématique des sauts aux plus proches voisins (t, flèches vertes) et aux seconds plus proches voisins (t', flèches rouges) dans une monocouche de graphène. [7]**

Dans cette équation, le signe  $\pm$  présente l'énergie de bande  $\pi^*$  (bande supérieure) et  $\pi$  (bande inférieure) respectivement,  $t$  et  $t'$  sont les paramètres de liaison forte. Généralement, dans les publications, on considère  $t=2.7\text{eV}$  et  $t'=0.2t\text{ eV}$   $f(k)$  est la fonction de distribution de Fermi-Dirac. Elle est exprimé par :

$$f(k)=2\cos(\sqrt{3} k_y a)+ 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)\cos\left(\frac{3}{2}k_y a\right).[7]$$

La relation de dispersion, représentée, fait apparaître deux bandes ( $\lambda= +1$  et  $\lambda = -1$ ) qui contiennent le même nombre d'états. Chaque atome de carbone fournissant un électron, la bande de basse énergie est complètement remplie. On l'appelle bande de valence ou bande  $\pi$ . La bande de haute énergie est quant à elle complètement vide ; c'est la bande de conduction ou bande  $\pi^*$ . Pour un système non dopé, le niveau de Fermi se situe à l'intersection des deux bandes. Ces points d'intersection coïncident avec les points K et K' (points de Dirac) ce qui explique la propriété semi métallique du graphène, l'allure de la bande d'énergie ( $E(k)$ ) du graphène simulée par la méthode de liaison forte est représentée sur la Figure suivante :



**Figure (I.16): diagramme de dispersion des électrons dans la maille élémentaire avec agrandissement des diagrammes de bande à proximité d'un des points de Dirac.[1]**

Ces structures de bande démontrent que le graphène est un semi-conducteur à gap nul ou les électrons sont considérés comme des porteurs de charges sans masse au voisinage de niveau de Fermi. Cette caractéristique laisse penser que le graphène peut être un très bon conducteur avec une mobilité électronique importante.

### **I.4.2.3. l'effet hall quantique**

**Effet Hall quantique** Dans un gaz d'électrons confinés dans un plan, et soumis à un fort champ magnétique perpendiculaire à ce plan, on observe la quantification de la conductance de Hall en multiples entiers de  $e^2/h$ . La conductivité dans un matériau 2D est donnée par la relation  $j = \sigma E$ , où  $\sigma$  est une matrice 2x2 dont les éléments non-diagonaux représentent la conductivité de Hall (conductivité transverse). Cette quantification est extrêmement précise, elle ne dépend que de constantes fondamentales et n'est pas affectée par la géométrie de l'échantillon ou les impuretés.

On dit que le graphène est un semi-conducteur à gap nul, car la bande de valence et la bande de conduction se touchent en deux points de la zone de Brillouin. Les points de

Dirac, où la densité d'états s'annule. Autour de ces points de Dirac, la relation de dispersion est linéaire et les électrons sont décrits par l'équation de Dirac en 2 dimensions, on parle donc de fermions de Dirac sans masse. Le fait que les électrons (ou les trous) se comportent comme un gaz d'électrons libre à basse énergie permet d'observer un effet Hall quantique, parfois nommé effet Hall quantique relativiste (EHQR), dans le graphène. Comme la densité d'états est faible autour des points de Dirac, l'écart entre les niveaux de Landau est grand, ce qui permet d'observer l'EHQR même à température ambiante. [9]

#### **I.4.2.4. le dopage**

Le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petite quantité (faible dopage) ou grande quantité (fort dopage) à un substrat pur afin de modifier ses propriétés de conductivité. Le graphène a été dopé par des atomes donneurs et accepteurs afin d'avoir le transfert des charges et le comportement de ce matériau. Cela peut être déterminé par la densité d'état des orbitales du graphène ; soit la plus haute orbitale *HOMO* (highest occupied molecular orbital) ou la plus basse orbitale *LUMO* (lowest unoccupied molecular orbital) de la molécule dopante, ainsi que le niveau de Fermi.

Dans le cas du graphène, le dopage est le fait d'insérer des atomes dans son réseau et de briser son système.

Parmi les atomes disponibles pour le dopage : l'azote et le bore sont les candidats promoteurs en raison de leur taille atomique similaire à celle du carbone et de leurs caractères accepteurs de trous et de donneurs d'électrons pour un P-dopage et un N-dopage.

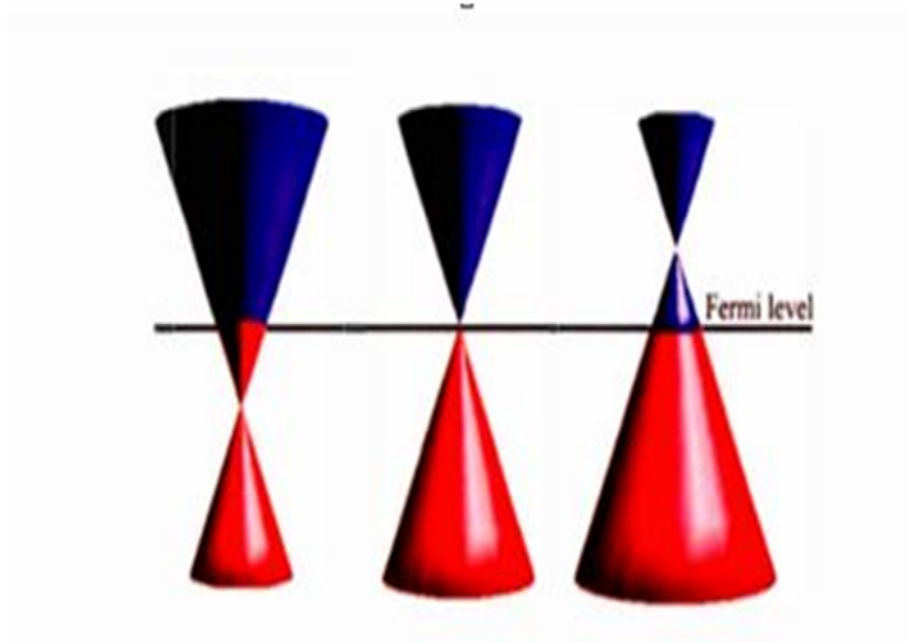
##### **I.4.2.4. 1 Types de dopage**

###### **a-Dopage de type N**

L'azote (N) ; qui est plus riche en électrons que le carbone, à cinq électrons de valence qui occupent les orbitales atomiques qui sont disponibles pour former des liens solides avec des atomes de carbone. Il amène un électron de valence supplémentaire à la maille. Cet électron est peu lié et peut passer aisément dans la bande de conduction et le niveau de Fermi se déplace au-dessus du point de Dirac

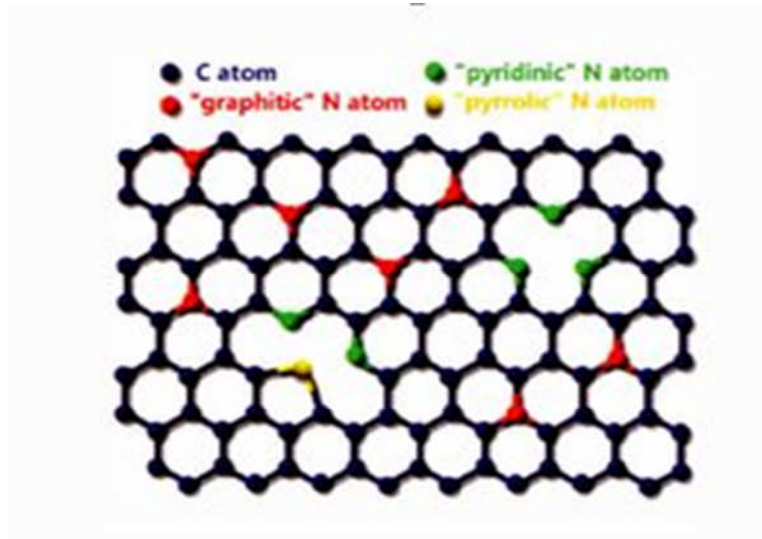
### **b-Dopage de type P**

Le bore(B) ; qui est moins riche en électron que le carbone a trois électrons de valence qui occupe les orbitales atomiques  $2s$  et  $2p$  ; en laissant une case vacante .Il y a formation d'un trou dans le réseau peu lié et donc mobile. Ceci provoque un excès de trous dans le réseau de graphène et un manque d'électrons dans la bande de conduction et le niveau de fermi se déplace au-dessous de point de Dirac.



**Figure(I.17):dopage du graphène. La position de point de dirac et le niveau de fermi du graphène en fonction du dopage. Le panneau gauche et droit visualise le dopage de type n et de type ,respectivement,tandis que le panneau central presente une couche de graphène pur. [6]**

La Structure du graphène dopé avec l'azote N est représentée dans la figure suivante :



Figure(I.18): representation schematique du graphène dopé N. [6]

### I.5. Les propriétés optiques du graphène

Une monocouche de graphène possède, expérimentalement, une transmittance de 97.7% dans le domaine visible, soit une opacité de 2.3%. Théoriquement, la transmittance optique  $T$  est totalement en accord avec les résultats expérimentaux est définie par l'équation :

$$T = \left(1 + \frac{1}{2\pi\alpha}\right)^{-2} = 97.7\% . [1]$$

Où  $\alpha$  est la constante de structure fine  $= 2\pi e^2/hc = 1/137$ ,  $e$  est la charge électronique,  $c$  la vitesse de la lumière et  $h$  la constante de Planck. Et ce chiffre diminue linéairement avec le nombre de couches de graphène .

Dans le graphène la lumière excite les électrons qui sont alors capables de se déplacer et de créer un courant électrique. Pour que cette conversion d'énergie lumineuse ait lieu, il faut que les électrons restent excités « chaud » assez longtemps si non ils se refroidissent en émettant de la lumière. Pour booster le phénomène, les physiciens ont eu l'idée d'appliquer, au moyen d'électrodes, une tension électrique aux deux extrémités de la feuille de graphène. Ce qui a permis aux électrons de rester chaud ce qui a permis la production d'un courant électrique dix fois supérieur à celui qui aurait été créé sans électrodes.

## **I.6. les propriétés mécaniques du graphène**

Un monofeuillet de graphène sans défaut présente un module de Young de 1.0 TPa et une résistance intrinsèque de  $42 \text{ N.m}^{-1}$ , soit une contrainte intrinsèque de 130 GPa, pour une monocouche de 0.335 nm d'épaisseur. Le graphène peut être considéré comme le plus résistant des matériaux connus, mais aussi le plus fin ce qui fait de lui un élément viable pour la fabrication de matériaux composites plus résistants. [1]

## **I.7.Application**

Le graphène a de vastes potentialités d'applications notamment dans le domaine de l'électronique, du stockage d'énergie et des matériaux composites. Ci-dessous sont explicités deux domaines applicatifs porteurs à ce jour.

### *Transistors*

Les performances exceptionnelles du graphène, en particulier concernant la conductivité électronique, font de ce dernier, au premier abord, un concurrent tout désigné pour succéder au silicium dans le domaine des composants électroniques. Cependant, à ce jour, le niveau de maturité technologique est encore loin d'être atteint. Pourtant, des progrès sont réalisés dans la conception de transistor haute fréquence au graphène capable d'atteindre des fréquences de 26 GHz, 100GHz et 300 GHz. Cependant, le graphène a une bande interdite nulle, empêchant le canal des transistors à base de graphène d'être complètement fermé à l'état *off*. Plusieurs approches sont envisagées pour ouvrir une bande interdite dans le graphène. Il est possible de structurer le graphène en fines bandes, appelées nano-rubans de graphène, qui en dessous de 100 nm de largeur présentent une bande interdite non nulle. De plus, l'énergie de la bande interdite créée peut être contrôlée car elle augmente lorsque la largeur du nano-ruban diminue. Une autre possibilité est d'utiliser du graphène bicouche qui possède une bande interdite dont l'énergie est contrôlable, lorsqu'on applique un champ électrique. Enfin, appliquer une contrainte uniaxiale au graphène permet également d'ouvrir une bande interdite, dont l'énergie dépend du niveau de contrainte. Les solutions proposées par ces trois approches sont complexes à mettre en œuvre, surtout lorsqu'on envisage une énergie de bande interdite supérieure à 350 meV. De plus, la réalisation de composant électronique utilisant du graphène

nécessite un graphène homogène et de très bonne qualité structurale ce qui n'est pas atteint, à l'heure actuelle, dans l'optique d'une production de masse.

### *Electrodes transparentes*

Dans un futur plus proche, le graphène pourrait concurrencer l'ITO (oxyde d'indium étain) dans l'élaboration d'électrodes transparentes que l'on retrouve dans la conception d'écrans ou encore de cellules photovoltaïques. En effet, l'ITO, standard actuel, est un matériau onéreux et relativement fragile. Concernant la performance des électrodes transparentes, la valeur minimale de transmittance souhaitée est fixée à 90 % ce qui correspond à environ quatre feuillets de graphène, chaque feuillet absorbant 2,3 % de la lumière. De plus, la résistance de feuille diminuant avec le nombre de couches de graphène, l'utilisation de graphène de deux à quatre couches est tout à fait satisfaisante. La réalisation d'électrodes ne nécessitant pas de graphène strictement monocouche et d'une qualité structurale parfaite, cette application est l'une des plus envisageable dans un futur proche. Enfin, la souplesse du graphène permet de concevoir des électrodes transparentes flexibles.

## Chapitre II: Les techniques d'élaboration du graphène

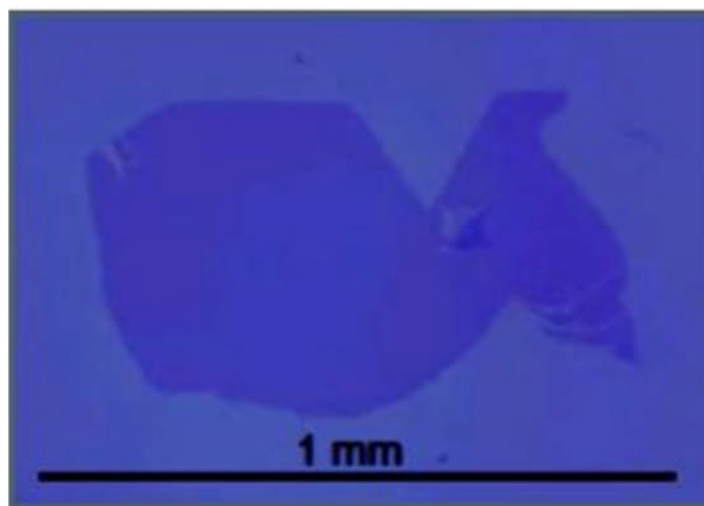
## **II.1 Introduction**

Il existe deux façons différentes de produire du graphène: la croissance à partir d'éléments carbonés et l'exfoliation d'un cristal de graphite. La taille et la qualité des différents échantillons produits par ces différentes méthodes sont très variables. Le graphène peut être fabriqué en utilisant différentes techniques de synthèse, dont plusieurs ressemblent aux méthodes utilisées pour la synthèse des fullerènes et des nanotubes de carbone. La première technique est l'exfoliation mécanique qui a permis d'explorer les propriétés électroniques du graphène. L'exfoliation peut également avoir lieu en phase liquide, mais le contact avec les différents solvants et l'utilisation d'ultrasons réduit radicalement la cristallinité des échantillons. Les techniques de croissance (SiC, CVD) sont plus adaptées au monde de l'industrie puisqu'elles fournissent de grandes surfaces de graphène.

## **II.2 Les différentes méthodes pour obtenir le graphène**

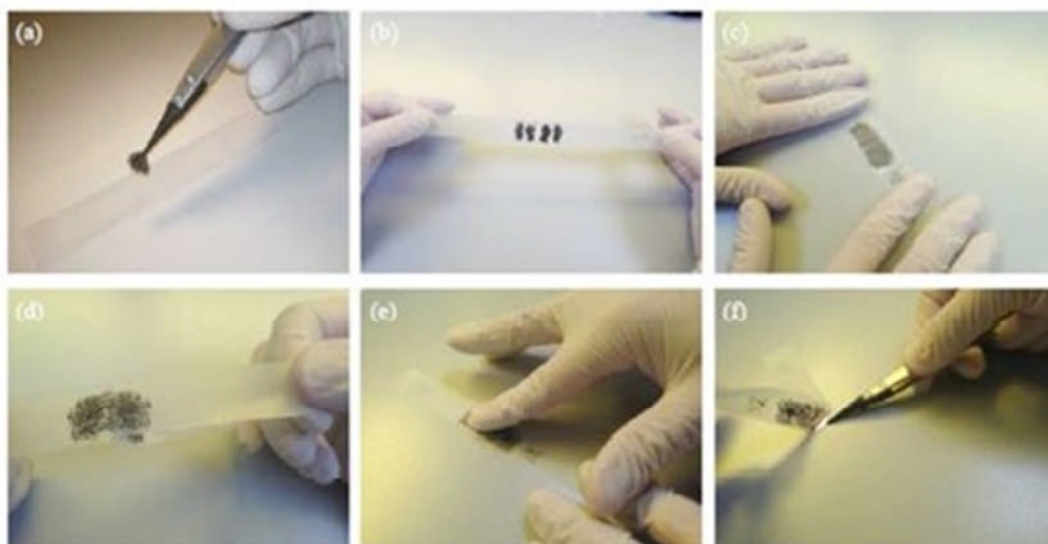
### **II.2.1 Exfoliation mécanique**

L'exfoliation est la méthode qui a permis d'isoler le premier feuillet de graphène en 2004 par l'équipe de Geim à l'université de Manchester. Elle consiste à obtenir du graphène à partir de graphite et de scotch. En utilisant du HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite choisi pour sa qualité cristalline supérieure) ou du graphite naturel (sous forme de grains), quelques plans de graphite sont arrachés par le scotch. Comme vu précédemment, la force entre les plans de graphène est faible. Le graphite arraché est placé sur un substrat isolant, composé de 300 nm d'oxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) à la surface d'un cristal de silicium. Après avoir transféré des morceaux de graphène sur la plaque de silicium, il faut ensuite repérer au microscope optique les quelques bouts de graphène. Cette partie est la plus longue et généralement les morceaux de graphène obtenus font quelques  $\mu\text{m}^2$ .



**Figure (II.1):** microscopie optique d'un plan de graphène sur substrat SiO<sub>2</sub>/Si

Le graphène exfolié mécaniquement présente une haute qualité avec un faible coût de production. Mais, il est limité dans les uniformités de la taille, de la structure, et de l'épaisseur du film. Ceci entrave la production et les applications à grande échelle donc elle n'est pas du tout adaptée à la production industrielle sa principale application demeure la recherche fondamentale et l'élaboration de prototypes pour diverses applications.



**Figure (II.2):** les différentes étapes d'exfoliation mécanique du graphène à partir du graphite. [14]

## **II.2.2. Graphène chimiquement exfolié**

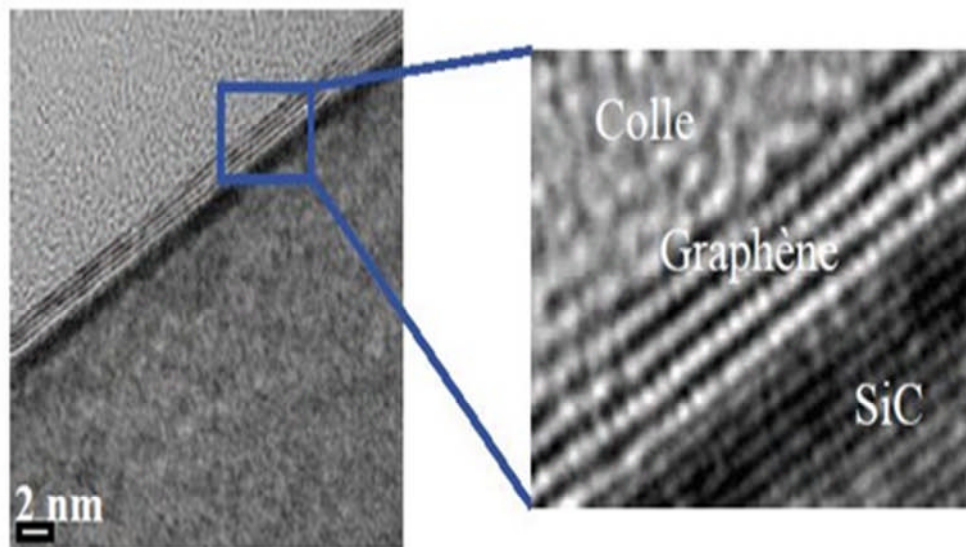
L'exfoliation en phase liquide consiste à séparer les différents feuillets du graphite sous l'effet combiné de la tension de surface d'une solution non aqueuse et des ultrasons. Une étape de centrifugation permet de séparer les feuillets d'épaisseurs différentes et d'isoler le graphène. La solution non aqueuse peut être remplacée par une solution oxydante. On parle alors de graphène oxydé. Le contact avec les différents solvants ainsi que l'oxydation réduit fortement la mobilité électronique du graphène produit ( $\mu < 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ).

A la manière de l'exfoliation mécanique, il s'agit là aussi de séparer les feuillets de graphène d'un graphite massif mais par voie chimique. La première étape est l'oxydation du graphite par un traitement acide. L'oxyde de graphite étant fortement hydrophile, il est alors possible de disperser les feuillets de graphène dans un solvant aqueux à l'aide d'ultrasons. Enfin, une étape de réduction permet d'obtenir des feuillets de graphène en solution, généralement un mélange de monocouche et de multicouches. Le graphène obtenu n'est pas totalement réduit et présente de nombreux défauts de structure, notamment des liaisons  $\text{sp}^3$ , qui rendent le matériau moins performant. Toutefois, ce procédé reproductible et bon marché est tout à fait adapté à une production à grande échelle. Cela en fait une méthode de choix en vue d'applications ne nécessitant pas de graphène monocouche et de grande qualité telles que les électrodes souples et transparentes, ou les matériaux composites.

## **II.2.3. Graphène épitaxie sur le carbure de silicium**

Ce procédé de croissance de graphène consiste à chauffer à haute température sous vide ou sous pression atmosphérique d'argon un substrat de carbure de silicium (SiC) jusqu'à la sublimation des atomes de Si en surface. Les atomes de C restant se réorganisent sous forme de structure graphitique. Le graphène formé est majoritairement multicouches mais il est possible d'obtenir localement du graphène monocouche. C'est un procédé très intéressant car le graphène obtenu est de bonne qualité structurale et la taille de l'échantillon de graphène est seulement limitée par la taille du substrat de SiC. De plus, le graphène est formé directement sur un matériau isolant, l'ensemble graphène/SiC pouvant être utilisé pour la fabrication de systèmes en microélectronique tels que des transistors. Cependant, le coût élevé du SiC et les

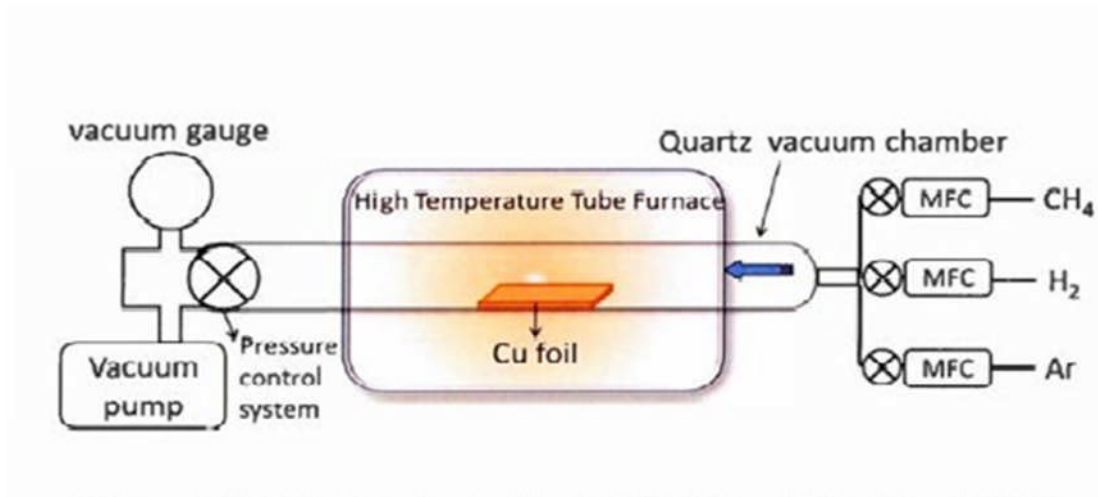
températures de synthèse supérieures à 1000 °C du procédé limitent l'intérêt de la croissance sur SiC pour une production à grande échelle.



**Figure (II.3): croissance de graphène sur un substrat de carbure de silicium. Ici quatre couches de graphène ont été formées.[8]**

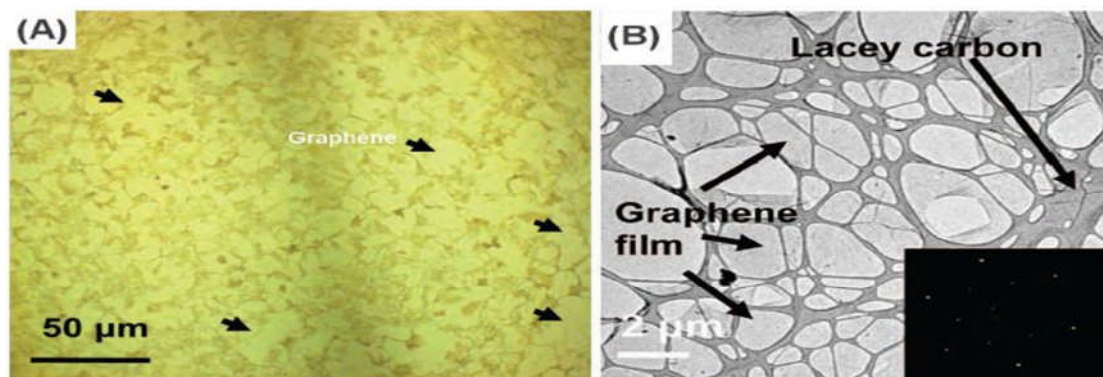
#### II.2.4 Graphène fabriqué par CVD

Récemment, en 2010, le graphène a été fabriqué par CVD (Chemical Vapor Deposition; Figure (II.4)). C'est la décomposition catalytique à haute température d'un gaz carboné (méthane, éthylène, etc.) sur un substrat métallique. Cette méthode est la plus utilisée et permet une production à grande échelle du graphène de haute qualité avec une large granulométrie et facilement transférable vers un autre substrat. Cependant, les films de graphène obtenus peuvent être discontinus et présentent des régions bicouches chevauchées, ce qui peut altérer les propriétés mécaniques et électriques. Le schéma suivant présente le système de la CVD qui se divise en trois compartiments : compartiment des gaz et du précurseur, la chambre (four) et le système de pompage.



**Figure (II.4):** principe du système CVD. [6]

En effet, le substrat est introduit au centre d'un tube en quartz, qui est placé dans une fournaise, et soumis à un flux d'hydrogène, sous une certaine pression, pour éliminer toute trace d'impureté ou d'oxyde de cuivre. Ensuite, la température de la fournaise est augmentée jusqu'à 950°C-1000°C et la vapeur de l'hydrocarbure (qui est la source du carbone) est acheminée vers le centre du tube avec un certain débit afin d'interagir avec le cuivre et amorcer la croissance du graphène.



**Figure (II.5):** graphène synthétisé par la méthode CVD sur Ni. (A) Image optique du graphène sur Ni, les flèches marquent des zones couvertes par graphène ; (B) Image TEM du graphène sur Ni. [7]

#### a-Substrat

Au cours des années passées, le graphène a été cultivé, en utilisant la CVD, sur plusieurs substrats métalliques : Ruthénium (Ru), rhodium (Rh), nickel (Ni), or (Au),

palladium (Pd), iridium (Ir) et cuivre (Cu). Parmi ces derniers, les catalyseurs les plus utilisés et qui dominent le terrain sont le nickel et le cuivre, puisqu' ils permettent la production du graphène à large échelle et qui peut être transféré efficacement vers un autre substrat.

### **Nickel**

La synthèse du graphène sur un film de nickel est le résultat d'une ségrégation de carbone et un processus de précipitation. Ce type de substrat donne, en général, une mixture de mono et bicouches de graphène avec un pourcentage de 87%.

### **Cuivre**

C'est un catalyseur spécifique en raison de sa faible solubilité de carbone et le régime de l'auto limitation superficielle lorsqu' il est utilisé pour la synthèse de graphène. C'est pour cela, le cuivre est utilisé largement est considéré comme le meilleur substrat avec un faible coût. De plus, il permet un bon contrôle du nombre de couches de graphène et donne jusqu'à 95% des surfaces couvertes avec des monocouches de graphène.

### **b-Source de carbone**

Les réactions CVD typiques pour la croissance du graphène utilisent des hydrocarbures gazeux, à des températures élevées, comme le méthane, l'éthylène et l'acétylène. Il a été démontré que la synthèse peut être aussi faite en utilisant des précurseurs liquides, notamment, les alcools (méthanol, éthanol et propanol).

### **c-Transfert du graphène**

Une fois le film de graphène est cultivé sur un catalyseur (cuivre), il va falloir le caractériser ou l'utiliser pour la fabrication des dispositifs électriques. Ainsi, il faut le transférer vers un autre substrat isolant (verre, PET, ou SiO<sub>2</sub>/Si) en utilisant un processus de transfert qui se fait en plusieurs étapes (figure). En effet, il existe plusieurs méthodes de transfert dont on cite la plus facile à utiliser. C'est une méthode qui consiste à dissoudre chimiquement le cuivre au-dessous du graphène et qui se fait en plusieurs étapes qui sont les suivants :

- Une couche mince d'un polymère, qui est généralement le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) est déposée par tournette (*spin coating*) sur le film de graphène cuivre. Ce polymère joue le rôle d'un support mécanique protecteur

du graphène contre sa rupture lors du transfert. L'utilisation de ces polymères est populaire pour plusieurs raisons. Tout d'abord, ce polymère peut être appliqué par un simple dépôt par tournette (spin coating) à une vitesse de rotation variant entre 1000 et 4000 rotations par minute (rpm). L'épaisseur de la couche de PMMA peut également être ajustée en utilisant du PMMA de masse moléculaire et de vitesse de rotations variées

- L'ensemble (PMMA-graphène-cuivre) est mis à la surface d'une solution de gravure (*Etching solution*), afin de graver et dissoudre tout le film de cuivre. La solution utilisée est généralement une solution acide, comme le persulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), HCl,  $\text{HN}_3$ .
- Tout le cuivre est dissout après une certaine durée, et le film PMMA-graphène est placé dans une solution d'eau pour enlever toute trace d'acide. Il peut être placé, par la suite, sur le substrat.
- Après séchage, la couche du polymère peut être dissoute à l'aide de l'acétone ou du chloroforme.

A la fin du processus du transfert, le graphène placé sur le substrat est y bien adhérent et peut être caractérisé par spectroscopie ou microscopie et utilisé pour certaines applications.

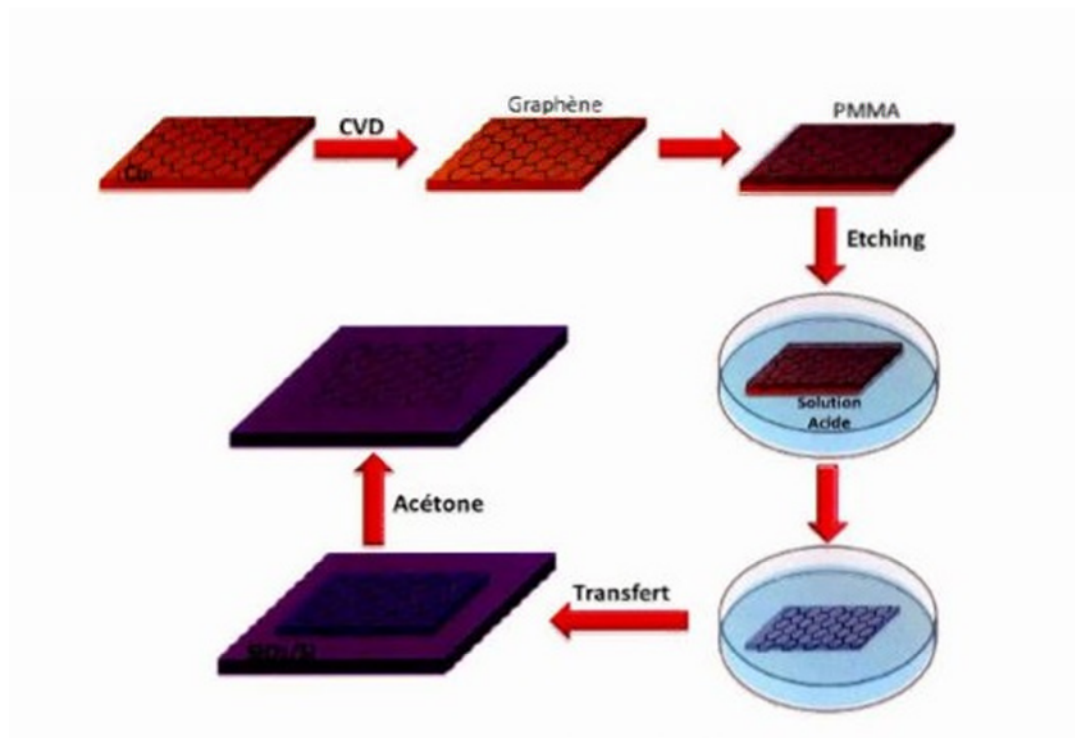


Figure (II.6): processus du transfert d'un film de graphène du cuivre vers un substrat (SiO<sub>2</sub>/Si). [6]

### II.3 Comparaison des méthodes d'obtention

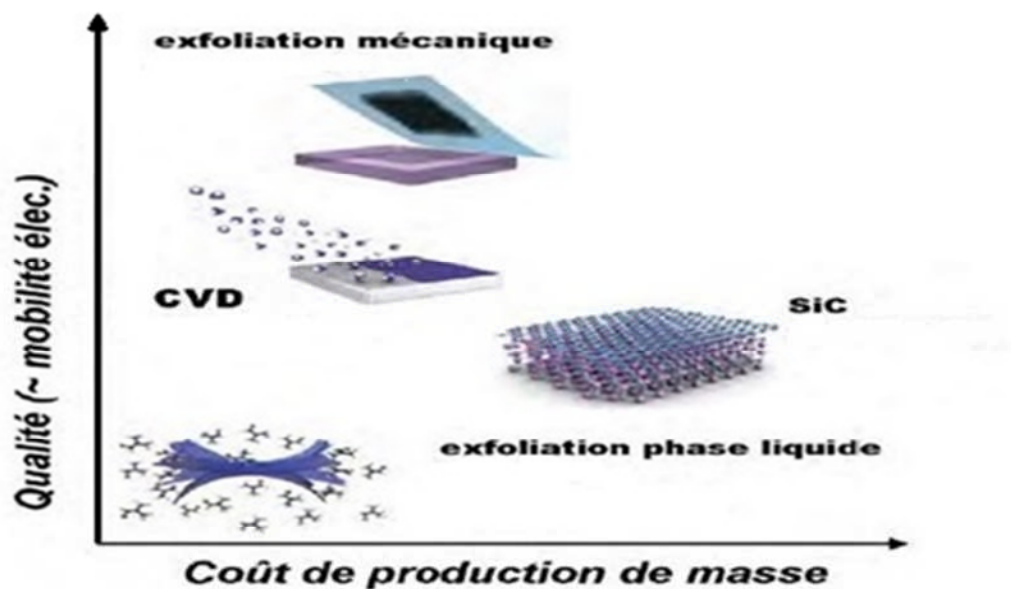


Figure (II.7):schéma des principales méthodes de production du graphène en fonction de leur coût pour la production de masse et de leur qualité de transport électronique.[16]

Le tableau ci-dessous liste les valeurs maximales de mobilités obtenues à partir de mesure de Hall.

Type de graphène	Mobilité en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $T=300\text{K}$
Graphène exfolié sur $\text{SiO}_2$	10 000
Graphène CVD sur métal	5 000
Graphèneépitaxié (face silicium)	2 000
Graphène chimiquement exfolié	Inferieur a 100

Tableau(II.1): liste les valeurs maximales de mobilités obtenues à partir de mesure de Hall.[8]

## Chapitre III: Application du graphène en l'électronique

### III.1. Introduction :

Les feuilles de graphène qui ont été séparée en 2010 ; ont été exploité et appliquer dans le domaine de la microélectronique en fabrication des composants dont en site les cellules solaire photovoltaïque et les transistors MOSFET.

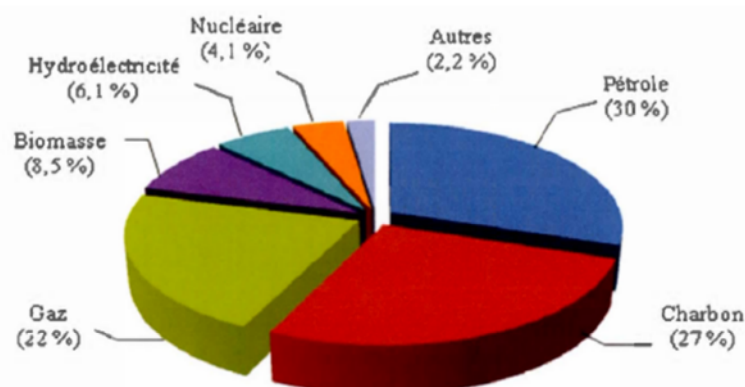
Ces applications ont permet un développement important dans l'industrie des électronique mais aussi avec inconvénients remarquable et même sensible ; pour cela nous allons présenter dans se chapitre quelque applications des feuilles de graphène dans l'électronique et leur influence négative et positive pour notre environnement ; ainsi que leurs propriétés ; caractéristique ;et méthode de fabrication de ces composants.

### III.2. La cellule photovoltaïque

#### III.2.1.Cellule solaire à base de silicium :

##### III.2.1.1. Les défis énergétiques :

La consommation mondiale en matière d'énergie n'a pas cessé d'augmenter de façon cruciale depuis les deux dernières décennies ; et se sont principalement les combustibles riches en carbone qui sont éventuellement utilisés pour combler ces besoins. Il s'agit surtout du pétrole du charbon et du gaz naturel. La figure au dessus illustre une répartition des différentes sources d'énergies consommées dans le monde pour l'année 2012.



**Figure (III.1):** repartions par nature de l'énergie consommée dans le monde en 2012 [13]

Dans cette figure en remarque que les combustibles fossiles représentent environ 80% de cette consommation. Ces sources fossile ne sont pas inépuisable ; ni renouvelable et les réserves dont nous disposons s'épuiseront d'ici la fin du siècle.

### **III.2.1.2. L'énergie solaire :**

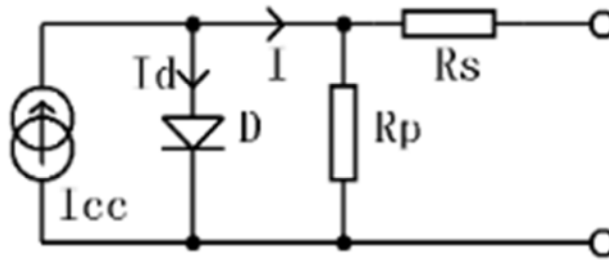
Le soleil fait provenir à la surface de la terre une énergie d'environ  $32.10^{24}$  joule par année ; ce qui correspond à environ 10000 fois la consommation en énergie par habitants de la terres. Ces chiffres ont poussé les industries à réfléchir d'avantage sur comment exploiter ou profiter de cette source abondante pour avoir de l'énergie a prix raisonnable.

Pour cela il existe plusieurs application de l'énergie solaire ; à savoir le solaire passifs ; qui tire profit de l'apport du rayonnement (exemple : éclairage du bâtiment) ; le solaire photovoltaïque (exemple : panneau solaire sur le toit d'un bâtiment) qui permet de convertir les rayonnements solaire (lumineux) en électricité à travers un dispositif qui est la cellule solaire ou photovoltaïque ; et le solaire thermique qui consiste à chauffer certain appareils (exemple d'un chauffe eau thermique).

### **III.2.1.3. La cellule solaire photovoltaïque :**

Le silicium été la première base sur laquelle s'appui l'industrie de fabrication de cellule solaire photovoltaïque ; le monocristallin été le meilleur choix en raison de son rendement de conversion énergétique. la structure de ces cellules repose sur une jonction solide qui est la jonction P-N entre deux semi conducteurs dopé de manière différente ; l'un de type N ou les porteurs majoritaire sont les électrons qui se situent dans la bande de conduction et les porteurs minoritaires qui se situent dans la bande de valence ; se sont les trous (le dopage s'assure par un élément ayant un nombre d'électrons supérieur au Si comme l'arsenic ) ; et le type P ou les trous constituent les porteurs dominants dans la structure (le dopage est réalisé par un élément ayant un nombre d'électrons inférieur au Si comme exemple en peut citer le gallium ).

#### **III.2.1.3.1 Schéma équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque :**



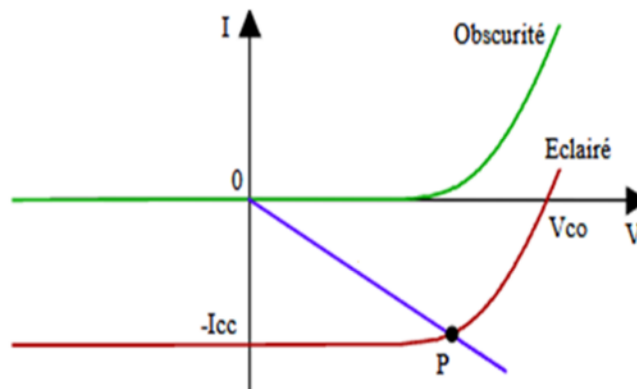
**Figure (III.2): Schéma équivalent d'une cellule solaire**

$R_s$  : la résistance série

$I_{cc}$  : le courant de court circuit

$R_p$  : la résistance parallèle

### III.2.1.3.2 La caractéristique d'une cellule solaire :



**Figure (III.3): caractéristique d'une jonction P-N non éclairé puis éclairé avec sa droite de charge**

La caractéristique  $I(V)$  de la cellule solaire se trouve dans le 4<sup>em</sup> quadrant  $I.V < 0$  implique un générateur électrique

Le courant débité par la cellule :

$$I = I_{ph} - I_s \left( e^{\frac{eV}{kT}} - 1 \right)$$

La tension de court circuit:

$$V_{co} = \frac{KT}{e} \ln \left( 1 + \frac{I_{ph}}{I_s} \right)$$

Le courant de court circuit :

$$I_{cc} = I_{ph}$$

Le facteur de forme :

$$FF = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{cc} \cdot V_{co}}$$

La puissance débitée :

$$P = VI = V(I_{ph} - I_s \left( e^{\frac{eV}{kt}} - 1 \right))$$

Le rendement de conversion :

$$\eta_{conv} = \frac{I_m \cdot V_m / s}{P_{solaire}}$$

Le rendement de conversion de ce type de cellule est d'environ de 25% ou de 23% en considérant les différentes étapes de croissance du silicium dans des fours à très haute température ; le découpage des lingots ; le dopage dans des fours à diffusion thermique et le dépôt de grille métallique suivi par l'encapsulation. Le coût de production de cette technologie devient important. [12]

Dans le but de diminuer son coût de fabrication de ses composants ; le silicium multicristallin (amorphe) ou sous forme de ruban a été utilisé pour remplacer le monocristallin. Le rendement énergétique de ces dispositifs reste cependant bien inférieur à celui des cellules au silicium monocristallin ; d'où l'intérêt de développer d'autres technologies à base de matériau semi-conducteur cristallin intrinsèque et (Ge ; Se ; Te....) et extrinsèque (GaAs ; CdS ;.....)

Voici quelques rendements de cellules photovoltaïques (cellule simple et module)

Cellule simple (laboratoire)		Cellule en module
Type de cellule	Rendement de conversion (%)	Rendement de conversion (%)
c-Si	25.0	22.7
Si multicristallin	20.4	15.3
CdTe	21.0	10.7

**Tableau (III.1): le rendement de cellules photovoltaïque (cellule simple et module)**  
[12]

### III.2.1.3.3 Principe de fonctionnement :

Le fonctionnement de la cellule PV se fait en trois étapes essentielles

- l'absorption de la lumière dans les matériaux
- le transfert de l'énergie lumineuse aux électrons
- la collection de charges

Un rayonnement de longueur d'onde ( $\lambda$ ) transporte l'énergie qui arrive sur la surface du dispositif. Si  $(hc/\lambda) \geq E_g$  il aura création des paires ( $e^- ; e^+$ ).

Si les paires ( $e^- ; e^+$ ) est créer dans la région P les électrons qui sont des porteurs minoritaires traverse la jonction et vont du coté N

Si les paires ( $e^- ; e^+$ ) est créer dans la région N les trous qui sont des porteurs minoritaires traversent la jonction et vont du coté P

Si les paires( $e^- ; e^+$ ) est créer dans la zone de charge d'espace (ZCE) ou proche d'elle les électrons et les trous sont dissociées par le champ électrique qui règne dans cette zone. Les trous sont accélérés vers la région P et les électrons vers la région N

$\lambda$  : longueur d'onde

$h$  : constante de plank ;  $c$  :vitesse de la lumière

Eg : énergie de gap

**Remarque :**

En considère que :  $hc=1,24$  ; Est donc une constante ; et  $\lambda$  toujours en  $\mu\text{m}$  dans les applications numériques.

**III.2.2. Cellule photovoltaïque à base de graphène et disulfure de cuivre d'indium (CuInS<sub>2</sub>) :**

**III.2.2. 1. Le disulfure de cuivre d'indium (CuInS<sub>2</sub>) :**

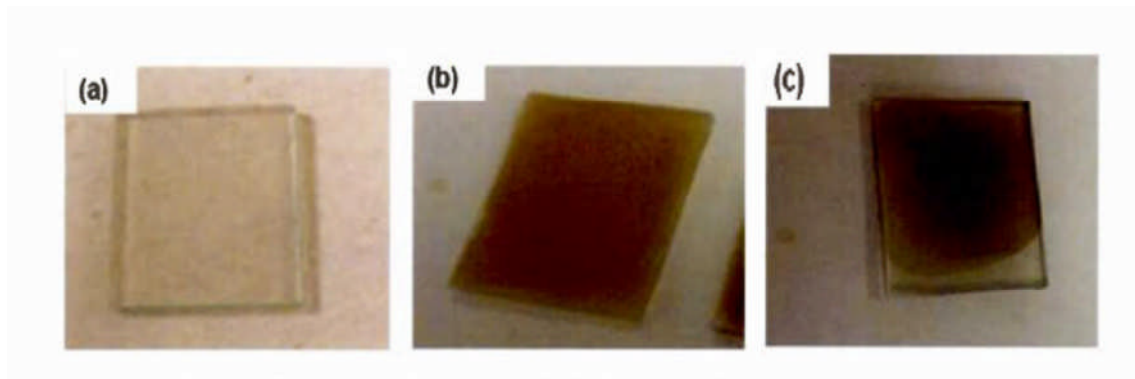
Est un matériau semi-conducteur ternaire il a été souvent employé sous forme de couche mince dans des applications solaires ; en raison de ses propriétés optique remarquable. Le CuInS<sub>2</sub> est un absorbant efficace de la lumière ; il possède une valeur de bande interdite optimale de 1.5 eV ; ce qui permet d'utiliser une plus importante partie du spectre solaire ( $\lambda < 827\text{nm}$ ) ; essentiellement la zone ultraviolet et visible (UV-VIS). Son coefficient d'absorption de la lumière est élevée de l'ordre de  $10^5\text{cm}^{-1}$  à 730-750nm ; ce qui le rend possible d'absorber 99% de la lumière à l'intérieur d'une couche mince de  $1\mu\text{m}$ .

Le CuInS<sub>2</sub> est moins toxique comparé à d'autres matériaux semi-conducteur à base de cadmium et de sélénium ; se qui rend son application pour les cellules photovoltaïques plus attrayante. La structure cristalline du CuInS<sub>2</sub> dépend non seulement de la stœchiométrie du matériau semi conducteur mais aussi de température de croissance. Il existe plusieurs méthodes pour obtenir le matériau semi-conducteur CuInS<sub>2</sub> dont en sites les méthodes physiques ; des méthodes électrochimiques.....etc.

**III.2.2.2. La cellule solaire à base de graphène (cellule photovoltaïque électrochimique (CPE)) :**

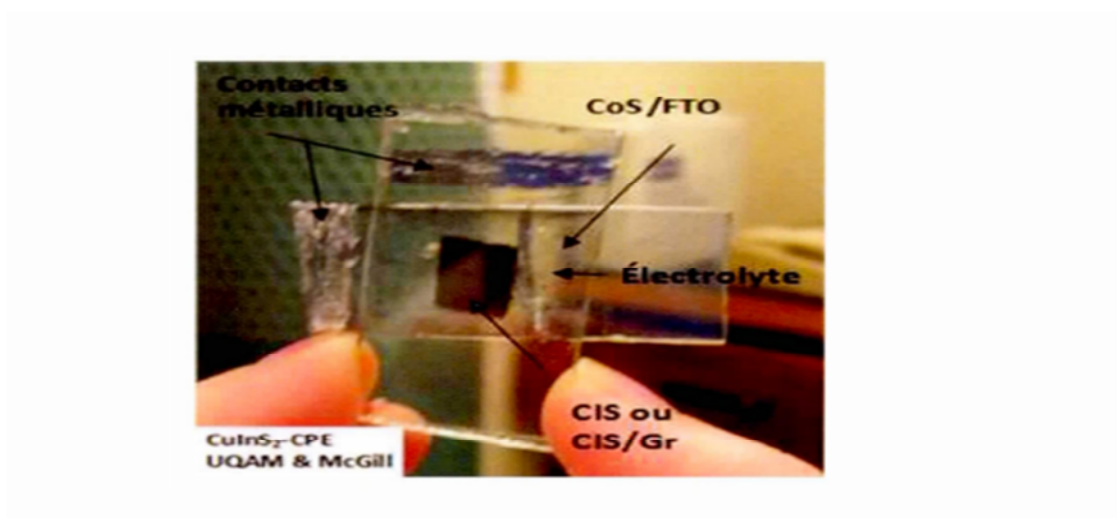
Depuis la découverte des propriétés exceptionnelles du graphène un axe majeur de la recherche expérimentale à été concentré sur le développement de nouvelles voies de synthèse du graphène ; permettant ainsi une production efficace de feuillets de graphène bien définis.

L'effet photovoltaïque électrochimique est issu de la jonction entre un matériau semi-conducteur et un milieu électrolytique contenant un seul couple redox.



**Figure (III.4): (a) substrat ITO/verre ; (b) film d'oxyde de graphène séché sur ITO/verre et (c) film d'oxyde de graphène réduit (OGr /réd) sur ITO/verre**

Ce type de cellule possède de nombreux avantages dont on cite ; la jonction est instantanément formée lors du contact du semi-conducteur avec le milieu électrolytique ; la géométrie de la jonction permet de réduire le nombre de recombinaison des paires ( $e^-$ ;  $e^+$  ) ; la possibilité d'employer un film semi-conducteur de faible épaisseur (de 1 à  $10\mu\text{m}$ ) avec des coefficients d'absorption élevées permettant aussi de diminuer le coût du dispositif ; la possibilité de déterminer les propriétés électroniques du semi-conducteur tel que la densité des porteurs de charges majoritaires et les niveaux d'énergie de Fermi ; bande de conduction et de valence.



**Figure (III.5): image réelle d'une (CPE) à base de  $\text{CuInS}_2$  /graphène**

### Exemple de couple redox utilisé :

Le couple ( $T^-/T_2$ ) :



### III.2.2.2.1 Fabrication de la (CPE) :

Une cellule photovoltaïque électrochimique (CPE) est constituée principalement de : une électrode (anode et cathode) ; un milieu électrolytique contenant un couple redox et un semi-conducteur de type N ou P .une (CPE) peut aussi comporter deux matériaux semi-conducteurs de type Net P séparés par un milieu électrolytique.

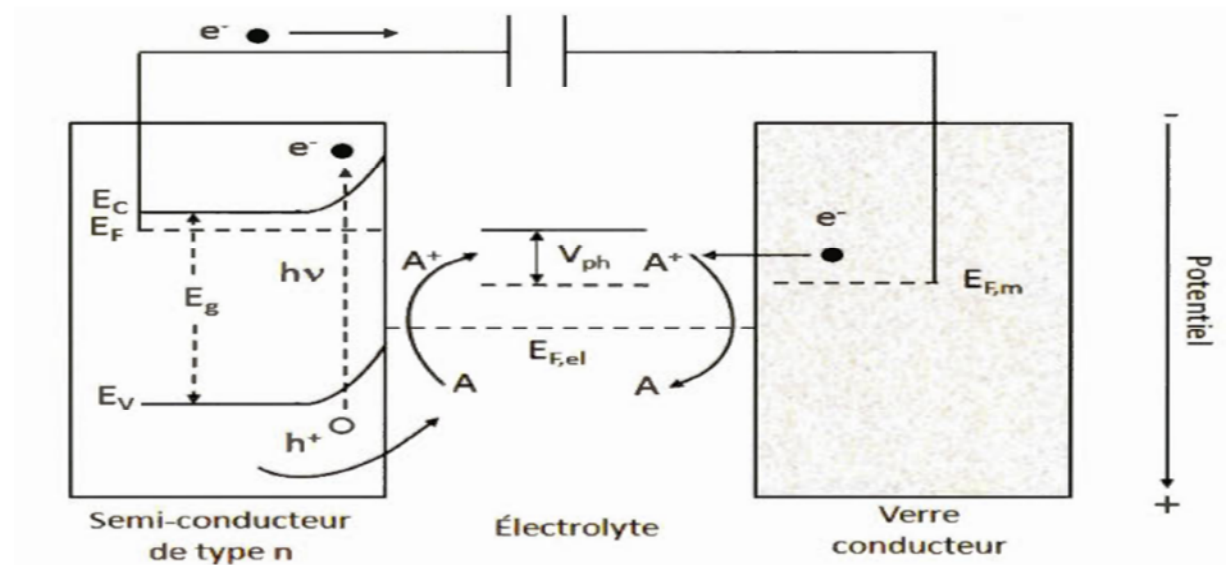


Figure (III.6): composition d'une cellule photovoltaïque électrochimique

Voilà donc de différentes structures hybrides ((a) et (b)) hétéro-structure et ((c) et (d)) proposées pour la réalisation des dispositifs photovoltaïques électrochimiques (CPE) comprenant le  $CuInS_2$  /graphène/FTO comme matériaux de photo-anode ; et platine ((a) et (c)) ou CoS ou graphène ((b) et (d)) sur substrat conducteur comme contre

électrode. L'électrolyte transparent comprend un couple redox de type thiolate/disulfure dans un solvant organique.

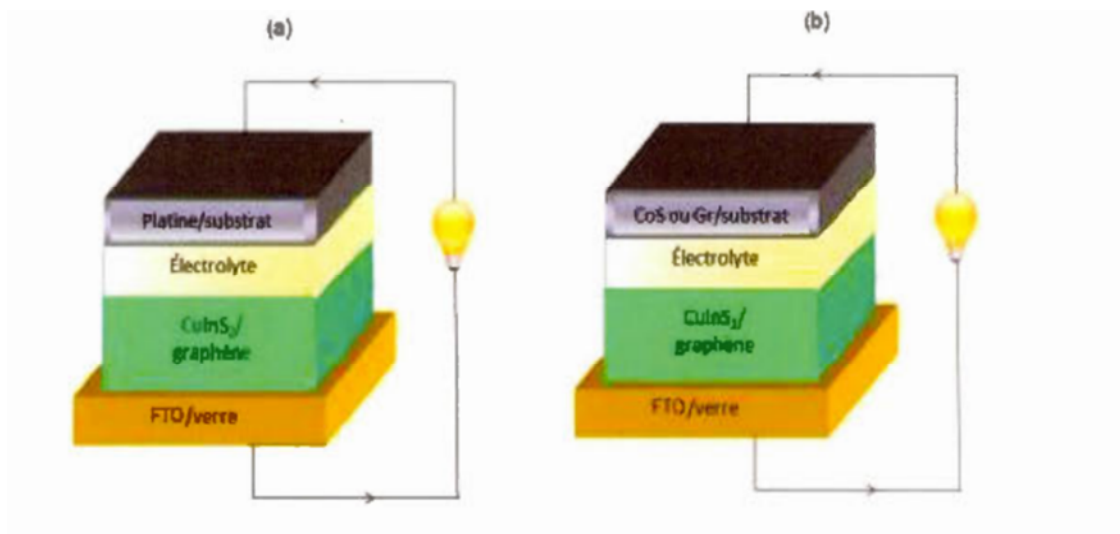


Figure (III. 7.1): exemple de structure (a) et (b) hétéro-structure. [12]

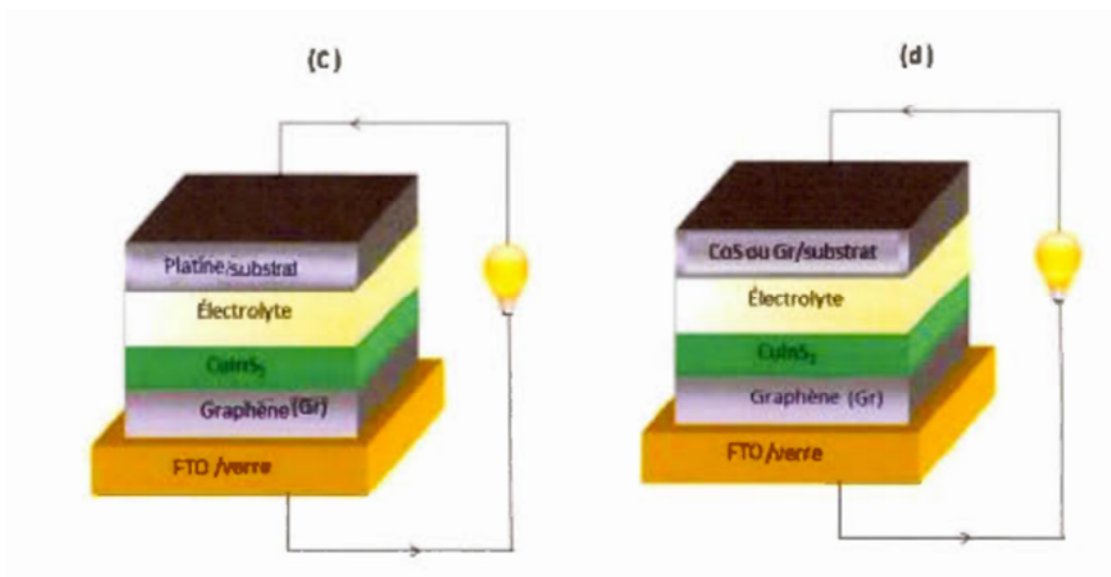


Figure (III. 7.2): exemple (c) et (d) pour réalisations de composants photovoltaïques.

[12]

Il serait aussi intéressant de réaliser des mesures de la mobilité à travers de la caractérisation de l'effet hall en utilisant ces structure différente.

### III.2.2.2.2 Montage de la cellule photovoltaïque électrochimique [12]:

La cellule électrochimique est une cellule en verre qui a trois ouvertures destinées à faire entre trois électrodes dans la solution électrolytique : une électrode de travail de  $\text{CuInS}_2$  avec et sans (oxy/red) sur substrat conducteur de Verre/ITO ; une autre électrode de platine (nettoyée une étape de polissage à l'aide d'une pate au diamant contenant des particules en 1 micron suivi d'un rinçage à l'eau distillée) ; et une électrode de référence  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  dans un milieu non aqueux. Le potentiel de l'électrode de référence dans le solvant acétonétrile anhydre à été ramené par rapport à l'électrode normale d'hydrogène en utilisant un standard de ferrocène. Initialement ; de petite surface géométrique ( $0.16 \text{ cm}^2$ ) ont été employé pour l'électrode de travail ; par la suite la surface à été élargie à  $1.5 \text{ cm}^2$

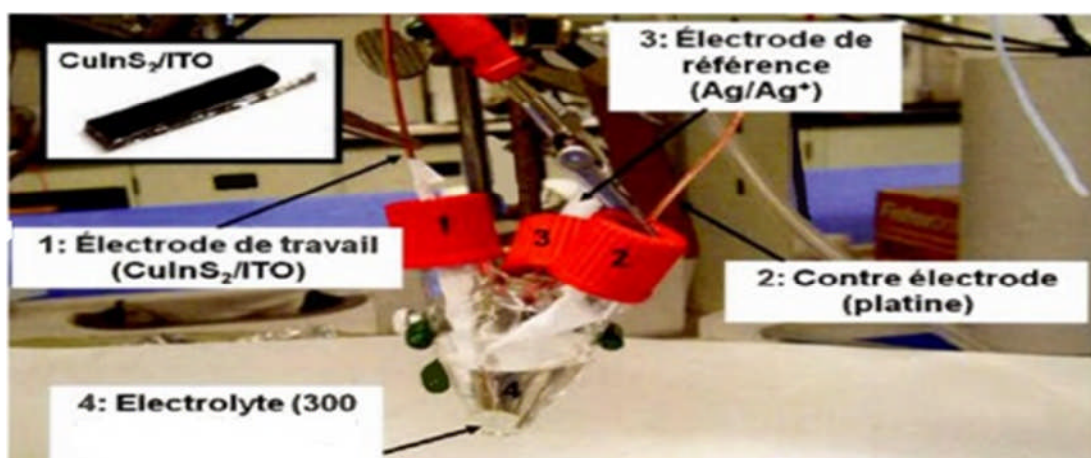


Figure (III.9): image réelle d'une cellule en verre contenant trois électrodes

### III.2.2.2.3 Fonctionnement d'une (CPE) :

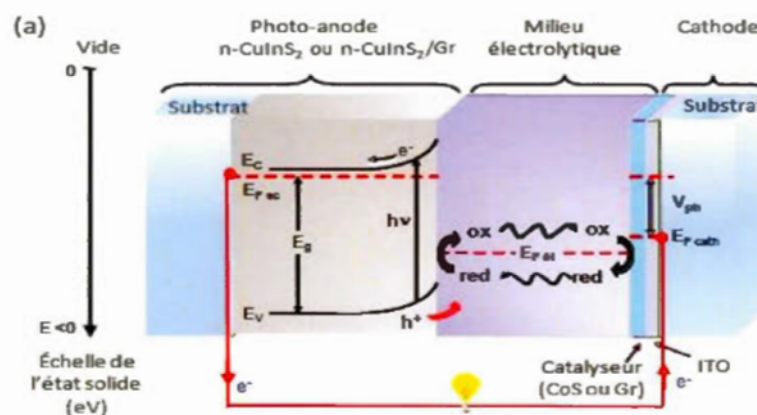
Le fonctionnement d'une (CPE) utilisant un semi-conducteur de type N va comme suite : les photons traversent d'abord la cathode et le milieu électrolytique

transparent. Pour atteindre une surface du semi-conducteur la (photo-anode) ; cela engendre la promotion d'électrons

( $e^-$ ) de la bande de valence ( $E_v$ ) à la bande de conduction ( $E_c$ ) et la création de trous dans la bande de valence si l'énergie des photons incidents est supérieurs ou égale a l'énergie de la bande interdite (le gap) du semi-conducteur ( $h\nu \geq E_g$ ) ; en raison de courbure des bandes à l'interface semi-conducteur/ électrolyte ; suite a l'équilibre de leurs niveaux de Fermi ; les porteurs majoritaires ( $e^-$ ) et minoritaires ( $e^+$ ) pourront être séparées ; les trous vont se déplacer jusqu'à l'interface pour oxyder les espèces réduites de couple redox  $A^+/A$  (en parle alors d'une photo oxydation

Et les électrons vont traverser le volume de semi-conducteur sous l'action du champ électrique ; pour se rendre vers la cathode à travers le circuit extérieur ou il va réduire les espèces oxydées  $A^+ + e^- = A$

Les espèces réduites ainsi formées vont diffuser à travers le milieu électrolytique pour atteindre la photo-anode ; complétant la boucle. Un photo-voltage ( $V_{ph}$ ) et un photo-courant ( $I_{ph}$ ) sont alors enregistrés. Sous illumination intense ; et lorsque le circuit est ouvert le niveau de Fermi de la cathode ( $E_{fm}$ ) est égale a celui du milieu électrolytique ( $E_{f,elec}$ ) ; le photo voltage est maximal et sa valeur est déterminer par la différence entre les niveaux de Fermi du semi-conducteur ( $E_f$ ) et de la cathode. Voici une figure qui montre les étapes et principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque électrochimique et qui montre aussi les différents phénomènes dans la (CPE) :



**Figure (III. 8):** montre le cycle et le principe de fonctionnement d'une (CPE). [12]

### **III.2.2.3. Utilité de CuInS<sub>2</sub>/graphène :**

1-une excellente résistance mécanique (200 fois plus que l'acier).

2-une grande flexibilité ; une bonne transparence dans le visible et proche de l'infrarouge.

3-une conductivité électrique et thermique importante ( $5000\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

Le graphène présente une surface spécifique ( $2600\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) ; ce qui permis son utilisation ; entres autres ; comme support de carbone promoteur pour recevoir des nanoparticules métalliques ; d'oxydes métalliques et des nanoparticules semi-conductrices. L'intégration de ces nanoparticules sur les feuillets de graphène constitue un outil important pour exploiter les propriétés innovantes de nouveau systèmes hybrides pour des applications optoélectronique.

### **III.3. Le transistor MOSFET :**

Les transistors sont parmi les plus enceins et plus importants des semi-conducteurs. Le premier MOSFET est construit en 1959 dans les laboratoires Bell ; en 2012 en retrouve 5.000.000.000 de transistors sur une puce. Il est donc évident de faire exploiter de différents matériaux dans leurs fabrications.

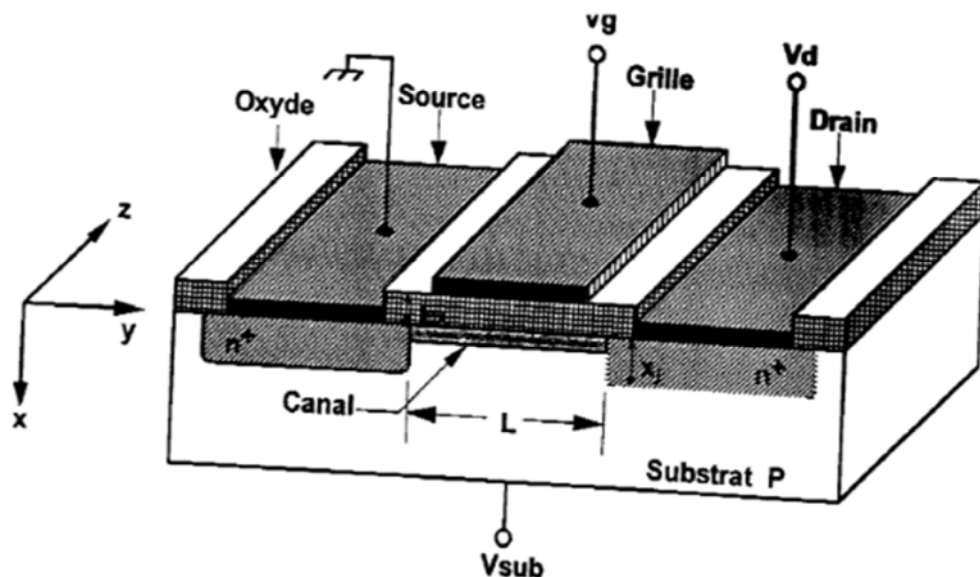
#### **III.3.1. Définition du FET :**

Les transistors à effet de champ (field effect transistor : FET) sont des dispositifs semi-conducteur de la famille des transistors unipolaire. Ils fonctionnent avec un seul type de charge les trous ou les électrons. Les FET ont deux sortes ; le FET à jonction (JFET) et le FET à grille isolée ; le MOSFET (c.à.d : métal oxyde semi-conducteur) et qui sont également fabriqués avec des canaux de type P ou de type N (le canal N et le canal P).

Dans nos études nous allons intéresser aux transistors MOSFET.

Un transistor à effet de champ à grille isolée est composé de silicium dopé de type P ou N dans le cas présent il s'agit du silicium dopé P ; il existe des électrons et des trous ; l'implantation ionique est réalisé pour aboutir à deux zones dopé N. ceci signifie

que d'autres électrons mobiles existent en plus des électrons de silicium ; après une couche d'isolation est nécessaire elle est souvent un dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ . Sur cette couche une couche d'aluminium est appliquée ; puis une autre couche de dioxyde de silicium qui contient déjà des trous gravés pour les contacts est appliquée ; le transistor est maintenant fini. Nous avons donc un substrat de type P et deux zones fortement dopées N et des broches appelées source ; grille ; drain et substrat qui alimentent le transistor avec l'électricité et le courant nécessaire ; source et substrat sont généralement liés et ont donc la même source d'électricité le bulk est pour réguler le courant électrique entre la source et le drain ce que l'on obtient par la grille ; s'il n'y a pas de courant à la grille rien ne passe ; étant donné que l'absence des porteurs de charges libres entre les deux zones de type N ; si la grille est soumise sous tension positive le champ électrique positif se crée et attire les électrons de la couche de type P et repousse les trous ; les électrons forment un canal conducteur N capable de faire circuler les électrons ou l'électricité de la source au drain ; il faut noter que l'intensité de courant entre le drain peut être renforcée en augmentant la tension ce qui génère un champ électrique plus puissant et un canal N plus important ; ce type de transistor est appelé un transistor à enrichissement. Car si la tension de la grille est nulle aucun courant ne circule entre la source et le drain.



**Figure (III. 10): structure schématique du transistor MOS. [14]**

$L_{\text{eff}}$  : la distance source drain

$W$  : la largeur du dispositif

$V_d$  ;  $V_g$  : tension de polarisation de drain et de la grille

$X$  : profondeur de diffusion

$T_{gx}$  : épaisseur de l'oxyde de grille

La source et le substrat maintenus à la masse

### III.3.2. Le transistor FET à base de graphène :

Le FET représente la colonne vertébrale de l'électronique des semi-conducteurs d'aujourd'hui. C'est le bloc de construction de base des systèmes d'informations et des technologies modernes de communication. Ainsi ; les améliorations de la performance des FET ont un effet très important sur le progrès dans le domaine de l'électronique ; ceci peut être on introduisant de nouveaux matériaux qui constituent le canal ; ce qui représente une approche commune et efficace dans la technologie des FET. A cet égard ; les matériaux bidimensionnels (2D) ont attiré une attention considérable de la communauté de transistor ; notamment le graphène.

Comme c'est appliqué précédemment ; le graphène est un semi-conducteur ou semi- métalle à bande interdite nulle. En appliquant une tension de grille ( $V_g$ ) ; il est possible de moduler le nombre de porteur. Dans la théorie les porteurs de graphène ont une mobilité électronique intrinsèque exceptionnelle ; c'est pour cette raison ; le graphène semble être un candidat intéressant pour les futurs transistors. En effet si on compare la mobilité de silicium et le germanium qui sont les matériaux les plus utilisées en microélectronique à celle de graphène en trouvera une large ou une différence remarquable.

- Silicium  $1450 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- Germanium  $3800 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- Graphène exfolié  $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- Graphène suspendu  $200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Il est difficile de concevoir un FET à jonction en graphène sans y créer une bande interdite ; en effet la bande interdite du semi-conducteur permet de séparer l'état bloqué de l'état passant d'un transistor.

### III.3. 2.1. Fabrication :

La fabrication d'un transistor à base de graphène se fait en plusieurs étapes successives. La première est de former le film de graphène ; déjà fabriqué par CVD ; de son catalyseur qui est le cuivre généralement vers une plaquette de SiO<sub>2</sub>/Si. Ainsi le SiO<sub>2</sub> forme le canal N et le Si forme le canal P. ensuite afin de configurer les contacts métalliques électriques et produire le motif des électrodes ; plusieurs techniques d'impression peuvent être utilisées dans le domaine des matériaux bidimensionnel (graphène) comme la photolithographie et le shadow masking ; ces deux techniques nécessitent l'utilisation d'un masque ; qui permet aussi de définir le modèle que l'on souhaite reproduire sur la plaquette.

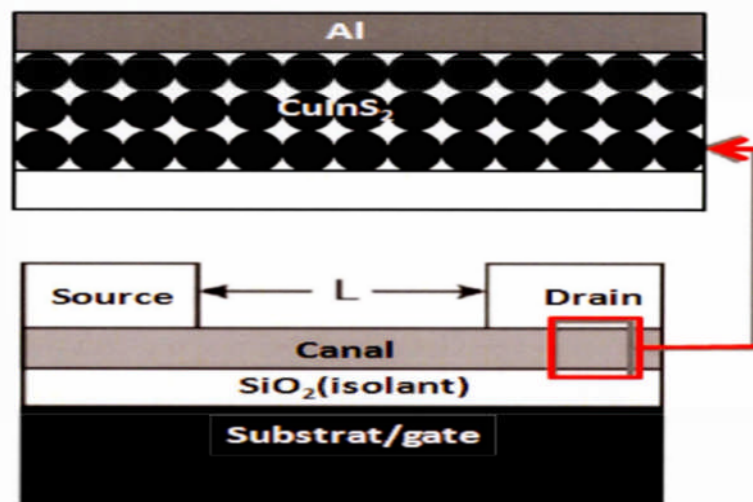


Figure (III. 11): les différentes couches d'un transistor FET

#### III.3. 2.1.1 La photolithographie :

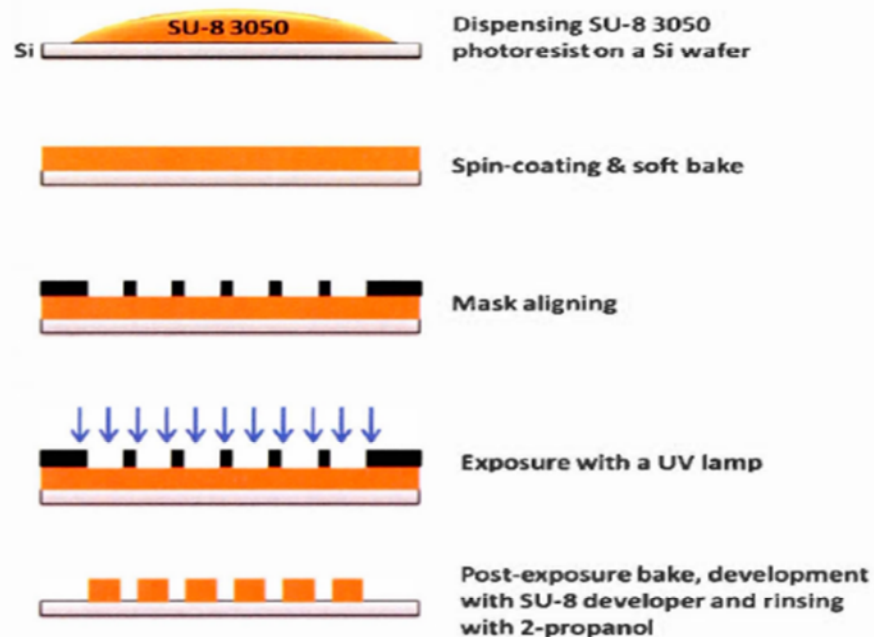
Est une technique très utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs. Elle nécessite l'utilisation des résines polymères avec des solvants pour pouvoir transférer une image vers un substrat les motifs de cette image forme par la suite les différentes zones des composants électroniques du transistor (grille ; source ; drain) qui doivent d'abord imprimés sur ce qu'on appelle un masque.

Les étapes de processus de la photolithographie débutent par l'application d'une photo- résine (résine photosensible) sous forme d'une fine couche mince sur la surface du substrat ; ce dernier est ensuite exposé à une radiation lumineuse qui va passer à

travers le masque réagissant avec la résine les zones irradiées vont voir leurs solubilité évoluer suivant le type de résine positive ou négative.

Par la suite un développeur qui contient des solvants spécifique afin d'éliminer la résine non exposée (selon sa solubilité) à nu la dernière couche mince déposer sur le substrat.

Voici donc une image qui représente les couches constituant un transistor FET :



**Figure (III.12):** différente étapes de la photolithographie

#### III.3.2.1.2 Le shadow-masking :

L'utilisation d'un masque shadow masking est une technique plus simple ; plus propre et à faible cout puisque elle ne nécessite pas l'utilisation de la photo-résine ou l'exposition à des radiations UV ou rayonnement X. en effet ; le masque shadow masking(masque d'ombre) utilisé est sous forme de grille métallique perforée en micro-trous qui est déposée directement sur le substrat. Par la suite afin de créer le modèle du transistor ; un métal est déposé sur l'ensemble substrat- masque. Et à la fin le masque est décollé de la feuille de base sans provoquer des dommages mécanique ou chimique aux structures multicouches et on obtient le transistor près à être utilisé ; comme la fabrication est propre (sans polymère) l'influence du substrat sur un dispositif de graphène à été étudiée à l'exclusion des effets dopant des résidus. Ce processus offre

une structure à faible cout ; pourtant il permet d'avoir des couches minces de haute qualité.

### III.3. 2.2. Dopage des transistors à base de graphène :

#### III.3. 2.2.1 Le graphène N-dopé :

La figure suivante regroupe les courbes  $I_s-V_g$  du graphène et de graphène N-dopé à  $V_d=0V$  ; dans les conditions du vide. Elle montre que le dopage avec l'azote a provoqué le déplacement de point de Dirac de -10a -50V.

Ceci prouve bien que certains atomes de carbone ont été substitués par des atomes d'azote.

Le dopage de graphène a été réalisé par une simple méthode utilisant la CVD et l'éthylène diamine (EDA) comme précurseur de carbone qui a engendré un bon dopage (N : 3,7%). Par la suite la réalisation des transistors FET a base du graphène dopé N à montrer un changement significatif dans le transport de charges. En effet les mesures électriques montre un comportement de type N dans le graphène dopé N. ce dernier à montrer que une bonne résistivité électrique et permet d'être la base d'un capteur de gaz par exemple dans les travaux de futur.

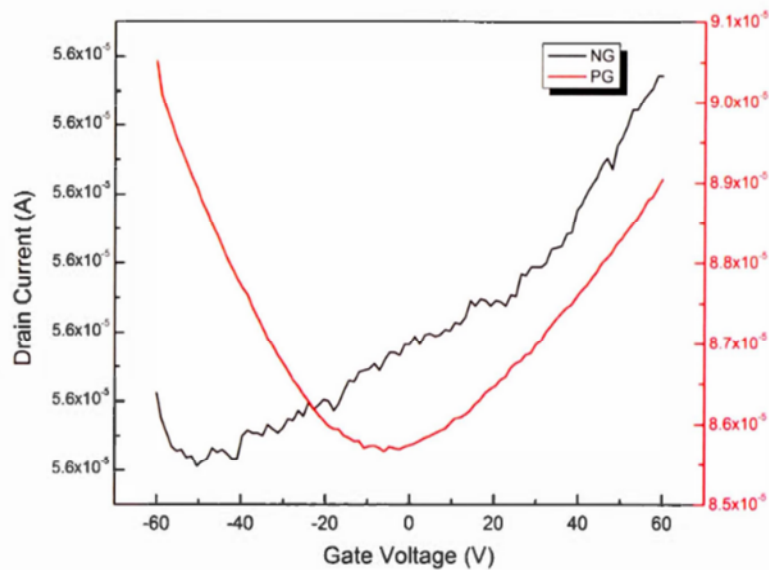


Figure (III. 13): courbe  $I_s-V_g$  des graphène pristine et N dopé à  $V_d=0V$ . [6]

### III.3. 2.3. Le courant et la tension dans les transistors FET :

#### NMOS comme exemple :

Afin de pouvoir calculer et/mesurer un courant ou l'exploiter des lois de courant et de tension ainsi que certaines conditions sont nécessaires et sont comme suit :

#### Régime d'inversion forte :

$$I_d = \frac{W}{L} \mu_n \cdot C_{ox} \cdot \left[ V_g - V_t - \frac{V_d}{2} \right] \cdot V_d$$

Avec :

$C_{ox} = \frac{\epsilon}{t}$  ; est la capacité MOS de la structure avec  $\epsilon$  la permittivité de l'oxyde

$V_t$  : tension de seuil

$\mu_n$  : la mobilité des électrons

Cette loi reste valable dans le régime non ohmique.

$$V_{gd} = V_{gs} - V_{ds}$$

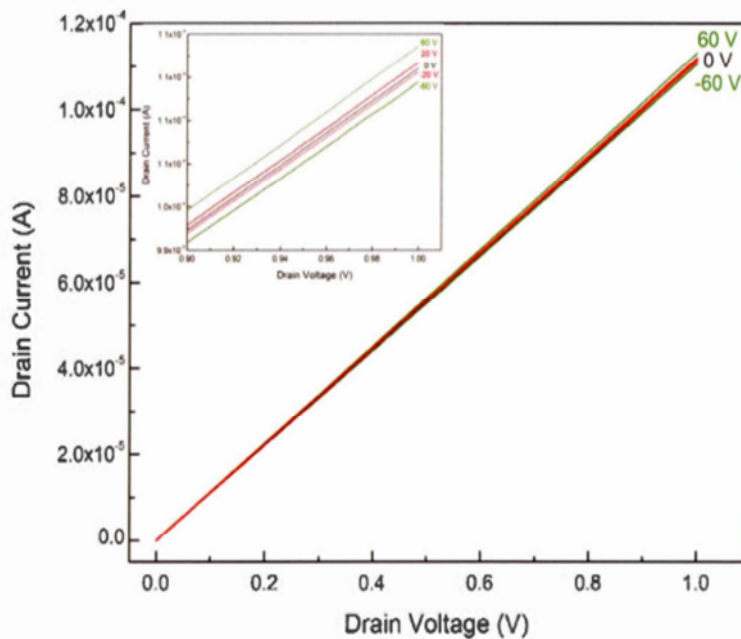
#### Régime de saturation :

$$I_d = I_{dsat} ;$$

$$V_d = V_g - V_t = V_{dsat}$$

#### III.3.2.3.1 Les caractéristiques du transistor MOSFET à base de graphène :

Le courant et la tension qui traverse un transistor à effet de champ sont plus les importantes des caractéristiques étudiées. La figure suivante montre la variation du courant en fonction de la tension appliquée sur la grille d'un MOSFET :



**Figure (III. 14): caractéristique  $I_d$ - $V_d$  du graphène N-dopé avec différentes valeurs de tension de la grille. [6]**

Concernant le graphène N-dopé le courant  $I_d$  diminue lentement avec la diminution de la tension de la grille ( $V_g$ ).

### III.3.2.4. Les avantages et inconvénients des MOSFET :

#### III.3.2.4.1 Les avantages :

-Dès sa découverte en 2004 ; le graphène a été un bon candidat pour être intégré comme canal de transistor. En effet la mobilité mesurée dans le graphène dépasse toutes les mobilités mesurées dans le silicium et le germanium.

-la possibilité de contrôler le dopage par des moyens externes (porte : grille) et interne (le dopage) ; avec des hétéroatomes qui permet d'ouvrir la bande interdite.

-le graphène permet d'ouvrir la bande interdite par hydrogénation totale (un grand gap) et donc formation de graphane ; ou semi-hydrogénation (un gap de 0.43eV). Cette méthode a pour greffer (incérer) aux atomes de carbone soit l'hydrogène ; oxygène ; fluor.

-la transparence du graphène :

-la dureté mécanique : la miniaturisation entraîne une diminution des dimensions de transistor et également des capteurs électrochimiques (MEMS) bien que nous faisons qu'un atome d'épaisseur ; le graphène est très solide ; cela vient des liaisons  $\sigma$  dites liaisons fortes dans le plan.

-la biocompatibilité : une autre application possible pour le graphène est la détection chimique ; en effet comme tous les éléments carbonés ; le graphène est inerte et ne va donc réagir avec des substances chimiques.

#### **III.3.2.4.2 les inconvénients :**

Comme tous les matériaux le graphène possède aussi des inconvénients que la science n'a pas pu éliminer ou éviter dont en voici quelques-uns :

-Sensibilité des films de graphène à toute perturbation locale telle que les charges de surface et les molécules de gaz adsorbées.

-des efforts sur la lithographie électronique sont à faire dans le but de réaliser les canaux à base de ce type de matériaux.

-il est nécessaire de travailler sur la stabilité du transistor dans le temps.

-les accès du transistor doivent être également étudiés ; la distance entre grille et source/drain doivent être réduites pour améliorer les performances.

-nécessité d'obtenir une couche mince homogène sur tout le substrat lors de fabrication.

-un contrôle parfait sur le nombre de couches.

## Conclusion générale

La maîtrise de la croissance du graphène pour une production à plus grande échelle et la compréhension des nombreuses propriétés extraordinaires du matériau sont des étapes importantes à franchir pour pouvoir assister à l'application du graphène dans les différents domaines d'intérêt tels que l'électronique flexible transparente, la conservation d'énergie, les super condensateurs, etc.

Depuis sa découverte le graphène a été profondément étudié soit en synthèse ou analyse afin d'observer son comportement et connaître son hétérostructure ce qui est liée directement au classement de ce matériau en considérant ses diverses propriétés. Et donc ; dans un premier chapitre nous avons vu la forme cristalline du graphène ainsi que sa structure atomique, les bandes d'énergie et autres. Donc ce matériau est défini ; en suite dans un deuxième chapitre nous avons décrit quelques techniques de dépôt citons la CVD qui signifie le dépôt chimique en phase vapeur ainsi que l'épitaxie, ces techniques en serviront de connaître les différentes étapes et le matériel utilisé et surtout le rôle de chaque composant et l'intérêt de chaque étape de fabrication. A la fin une meilleure technique de dépôt est détectée ; on parle de la CVD ; elle a été choisie en observant la qualité de couches minces obtenues en terme d'homogénéité coût de fabrication...

Le dernier chapitre a donné une idée sur certaines applications de ces couches minces déposées sur de différents substrats. Parmi les applications du graphène en électronique nous avons choisi la cellule solaire et les transistors à effet de champ. Le rôle de la couche de graphène déposée sur ses matériaux est de diminuer le temps de réponse de certains composants (transistors) et exploiter une grande gamme de l'énergie solaire arrivant sur terre dans d'autres (cellules solaires).

En effet le graphène est un bon candidat pour être utilisé comme un canal de transistor, la mobilité mesurée dans le graphène ( $200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) dépasse toutes les mobilités

mesurées dans le silicium ( $1450 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et le germanium ( $3800 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Ainsi il présente une très bonne résistance mécanique (200 fois plus que l'acier) une grande flexibilité, une bonne transparence dans le visible et proche de l'infrarouge, une conductivité électrique et thermique importante ( $50000 \text{ m}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$ ).

Le rayonnement exploité dans les cellules solaires électrochimiques est proche de l'infrarouge.

Ces applications comme elles possèdent beaucoup d'avantages elles possèdent aussi des inconvénients ; la pollution est le premier des dommages que causent les techniques d'élaboration entre autres ; la sensibilité du matériel de ce genre d'application ; d'autre part il reste à la recherche scientifique pour diminuer ou surmonter ces obstacles afin d'étaler les applications de graphène et renforcer l'industrie et le marché de l'électronique organique avec différents composants et surtout les composants optoélectroniques qui exploitent la lumière lors de son fonctionnement et au même temps protéger les réserves des énergies fossiles comme le gaz ; pétrole .....

## Références Bibliographiques

- [1] Hugo BARÈS, thèse de doctorat, fonctionnalisation chimique du graphène vers des matériaux bidimensionnels photo-actifs pour la reconnaissance et l'électronique , Université de BORDEAUX, 2015.
- [2] Jean-Marie Poumirol, thèse de doctorat, Étude des propriétés électroniques du graphène et des matériaux à base de graphène sous champs magnétiques intenses , Université TOULOUSE, 2011.
- [3] J.N.FUCHS, M.O.GOERING, B. PLACAIS, revue scientifique, Le graphène, laboratoire de physique des solides, Université de PARIS SUD et CNRS, 2010.
- [4] PATRICK BRISEBOIS, thèse de doctorat, synthèse et fonctionnalisation chimique de l'oxyde de graphène: préparation de matériaux hybrides à base d'oxyde de graphène et de nanoparticules métalliques, UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL, juillet 2017.
- [5] MINH NGUYEN, mémoire présenté à la faculté des études supérieures et postdoctorales en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (m.sc.) en chimie, fonctionnalisation covalente de monocouches et bicouches de graphène, université de MONTREAL, mars 2016.
- [6] ONS HMAM, mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, l'effet de la poly cristallinité du cuivre sur la croissance du graphène en présence des molécules azotées et fabrication des transistors à base de graphène N-dopé, université de QUEBEC A MONTRÉAL, Juin 2017.
- [7] Nan MENG, thèse de doctorat, Fabrication et caractérisation de transistors à base de Graphène Nano Ruban en vue d'application haute fréquence, Université Lille I Sciences et technologies ,2011.
- [8] Milène CLAVEL, thèse de doctorat, Etude de l'intégration de transistors à canal en graphène épitaxié par une technologie compatible CMOS, Université de GRENOBLE ,2011.
- [9] Jérémie GUIGNARD, thèse de doctorat, Etude de l'effet Hall quantique dans le graphène exfolié en vue d'une application en métrologie quantique , Université PARIS-SUD 11, 2011.
- [10] François VARCHON, Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium, Institut Néel, département MCMF, équipe TSNPE, CNRS/UJF, Grenoble, 2008
- [11] Johnny GOGUET, thèse de doctorat, Contribution à la modélisation physique et électrique compacte du transistor à nanotube, université BORDEAUX 1; 2009

[12] Hayet CHERFOUH, thèse de doctorat, fabrication et caractérisation d'une nouvelle électrode composite cu<sub>2</sub>/graphène pour application dans une cellule photovoltaïque électrochimique, université du QUÉBEC À MONTRÉAL, Mars 2015

[13] M. Olivier Duigou, thèse de doctorat, Développement de la croissance de graphène par CVD sur cobalt, analyses morphologique et structurale, Université PARIS-SUD, novembre 2015

[14] Kahina HESSAS, mémoire, Etude du graphène et du Gr FET, Universités MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU, 2017

[15] J-F-Becq-Giraudon, le graphite, Bureau de Recherché Géologiques et Miniers, France ; 1989

[16] Lucie SPEYER, thèse de doctorat, Élaboration de mousses de graphène par voie solvothermale et modification de leurs propriétés physico-chimiques, Université de Lorraine, octobre 2016

[17] Eléonore MOREAU, thèse de doctorat, Elaboration de graphène par épitaxie par jets moléculaires et caractérisation, Université Lille 1, décembre 2011