



Université Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd
Faculté de Technologie
Département d'Electronique



Thèse

Préparée au sein du Laboratoire d'Electronique Avancée (L.E.A)

Présentée pour l'obtention du diplôme de :
Doctorat en Sciences en Electronique
Option : Micro-électronique

Sous le Thème :

Modélisation de cellules solaires à base de graphène

Présentée par :

MEZIANI Zahra

Devant le jury composé de :

M. BENHAYA Abdelhamid
M. DIBI Zohir
M. CHAABI Abdelhafid
M. KERROUR Fouad

Prof. Université de Batna2
Prof. Université de Batna2
Prof. Université de Constantine1
Prof. Université de Constantine1

Président
Rapporteur
Examineur
Examineur

23 Octobre 2021

SOMMAIRE

SOMMAIRE	1
LISTE DES TABLEAUX	4
LISTE DES FIGURES	5
ABREVIATIONS, SIGLES & ACRONYMES	10
INTRODUCTION GENERALE	14
CHAPITRE I : Etat d'art sur le Graphène.....	20
I.1 Introduction	21
I.2 Physique du Graphène	21
I.2.1 Histoire simplifiée du graphène.....	21
I.2.2 Structure cristallographique du graphène	22
I.2.3 Structure de bande électronique	24
I.2.4 Propriétés optiques du graphène	28
I.2.5 Propriétés mécaniques	30
I.2.6 Comparatif des propriétés du graphène	31
I.3 Caractérisation du graphène	32
I.3.1 La <i>LEED</i> "Low Energy Electron Diffraction"	32
I.3.2 L' <i>ARPES</i> (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy)	34
I.3.3 La spectroscopie Raman	34
I.3.4 Microscopies à champ proche : Les microscopies <i>STM</i> et <i>AFM</i>	36
I.3.5 Mesures par effet Hall	40
I.4 Production du graphène	42
I.4.1 Exfoliation mécanique sèche "dry mechanical exfoliation"	43
I.4.2 Exfoliation mécanique humide ou liquide "Wet exfoliation"	44
I.4.3 Sublimation du silicium depuis la surface du carbure de silicium (<i>SiC</i>)	46
I.4.4 Croissance du graphène par <i>CVD</i> "Chemical Vapor Deposition"	51
I.4.5 Préparation du graphène par la méthode de réduction de l'oxyde du graphène	57
I.4.6 Autre méthodes de production du graphene et discussion	59
I.5 Champs d'applications possibles du graphène	63
I.5.1 Matériaux composites à base de graphène	63
I.5.2 Capteurs à base de graphène	64
I.5.3 Le graphène pour l'électronique	64
I.5.4 Le graphène dans les batteries	65
I.5.5 Le graphène dans les peintures et revêtements	66
I.5.6 Le graphène et les panneaux solaires	67
I.6 Conclusion	68

CHAPITRE II : Electrode transparente (TE) & TE à base de graphène	69
II.1 Introduction	70
II.2 Contexte des electrodes transparentes	71
II.2.1 Propriétés optiques des électrodes transparentes	73
II.2.2 Propriétés électrique des électrodes transparentes	76
II.2.3 Propriétés optoélectroniques des électrodes transparentes	78
II.2.4 Applications des électrodes transparentes	79
II.3 Electrode transparente à base de TCO	80
II.3.1 Généralités sur les TCO	80
II.3.2 Structure de bande et dopage d'un TCO	83
II.3.3 L'ITO, le TCO dominant	86
II.4 Alternatives à l'ITO	89
II.4.1 Les alternatives à l'ITO déposé par voie sèche	89
II.4.2 Les polymères conducteurs	90
II.4.3 Les métaux	90
II.4.4 Les matériaux à base de carbone	92
II.5 Electrode à base de graphène	94
II.5.1 Propriétés électrique et optiques d'électrode transparente à base de graphène	94
II.5.2 Efficacité d'injection et travail de sortie du graphène	97
II.5.3 Dopage électrostatique et électrochimique du graphène	98
II.6 Conclusion	101
CHAPITRE III : Cellule solaire a structure schottky integrant graphene	102
III.1 Introduction	103
III.2 Energie photovoltaïque	103
III.2.1 Rayonnement solaire	104
III.2.2 Principe de la conversion photovoltaïque	105
III.2.3 Différentes générations de cellules photovoltaïques	107
III.2.4 Limite théorique et pertes en rendement	110
III.3 Contact Schottky	113
III.3.1 Structure idéale du contact Schottky	114
III.3.2 Structure réelle du contact Schottky	119
III.3.3 Emission thermo-ionique et caractéristique I-V du contact Schottky	122
III.4 Application du contact Schottky dans le solaire photovoltaïques	129
III.5 Cellule solaire graphène/semiconducteur	132
III.5.1 Aspects expérimentaux de la jonction graphène/semiconducteur	133
III.5.2 Modulation de la jonction graphène/semiconducteur	136
III.5.3 Exemples de cellule solaire graphène/n-Si	137
III.6 Conclusion	142

CHAPITRE IV : Modelisation d'une GTE avec reseaux de neurones artificiels	143
IV.1 Introduction	144
IV.2 Aperçu sur la théorie des réseaux de neurones	145
IV.2.1 Modélisation mathématique du neurone biologique	146
IV.2.2 Architecture des réseaux de neurones	147
IV.2.3 Processus d'apprentissage	149
IV.2.4 Perceptron multicouche <i>MLP</i>	152
IV.3 Conception d'un modèle-ANN pour la caractérisation d'une GTE	158
IV.3.1 Collecte d'une base de données	159
IV.3.2 Choix de l'architecture du réseau de neurones	160
IV.3.3 Phase d'apprentissage du réseau de neurones	164
IV.4 Mesure de la performance du modèle-ANN sur la base de test	165
IV.5 Prediction du comportement de la GTE avec le modèle ANN	167
IV.6 Conclusion	169
CHAPITRE V : Simulation et optimisation de la cellule solaire G/n-Si	170
V.1 Introduction	171
V.2 Description de la structure de la cellule solaire <i>G/n-Si SJSC</i> simulée	172
V.3 Effet des paramètres internes sur la <i>G/n-Si SJSC</i>	176
V.3.1 Influence du dopage et de l'épaisseur du silicium sur la <i>G/n-Si SJSC</i>	177
V.3.2 Influence du dopage du nombre de couche du graphène sur la <i>G/n-Si SJSC</i>	179
V.4 Simulation de la courbe $J(V)$ de la <i>G/n-Si SJSC</i>	180
V.5 Effet des paramètres externes sur la <i>G/n-Si SJSC</i>	182
V.5.1 Influence de la température sur la <i>G/n-Si SJSC</i>	183
V.5.2 Influence de l'éclairement sur la <i>G/n-Si SJSC</i>	185
V.5.3 Influence des résistances R_s R_p ainsi que le facteur d'idéalité η sur la <i>G/n-Si SJSC</i>	187
V.6 Conclusion	190
CONCLUSION GENERALE	191
BIBLIOGRAPHIE	195
ANNEXES	205
RÉSUMÉ	217

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1. <i>Etat comparatif des propriétés du graphène</i>	31
Tableau I. 2. <i>Quelques propriétés électriques des Polytypes 3C-SiC, 4H-SiC et 6H-SiC comparées avec celles du Si et C</i>	46
Tableau II. 1. <i>Facteur de mérite pour quelques TCO</i>	78
Tableau II. 2. <i>Histoire de quelques TCO</i>	81
Tableau II. 3. <i>Les différentes classes de quelques TCO</i>	81
Tableau II. 4. <i>Choix des oxydes transparents conducteurs</i>	82
Tableau II. 5. <i>Largeurs des bandes interdites de quelque TCO</i>	84
Tableau II. 6. <i>Paramètre de quelques électrodes à base de nanotubes de carbones</i>	93
Tableau III. 1. <i>Récapitulatif des principales caractéristiques et performances des cellules photovoltaïques les plus citées en littérature</i>	109
Tableau III. 2. <i>Résumé des différentes méthodes de conception et des valeurs des rendements $\eta(\%)$ des cellules solaires graphène/Silicium SJSC</i>	141
Tableau IV. 1. <i>Valeurs des erreurs d'apprentissage et de test associé à chaque architecture</i>	162
Tableau IV. 2. <i>Paramètres optimisés du modèle ANN proposé</i>	163
Tableau IV. 3. <i>Influence du nombre de couche de graphène sur la résistance carrée de la GTE</i>	166
Tableau IV. 4. <i>Influence du nombre de couche de graphène sur la transmittance de la GTE</i>	166
Tableau IV. 5. <i>Résistance carrée de la GTE en fonction du travail de sortie du graphène</i>	166
Tableau IV. 6. <i>Selection des combinaisons possibles des entrées-sorties du modèle-ANN donnant des paramètres de sortie proche à ceux d'une électrode transparente à base d'ITO</i>	168
Tableau V. 1. <i>Paramètres optimisés de notre réseau de neurones</i>	174
Tableau V. 2. <i>Paramètre de simulation de la cellule solaire G/n-Si</i>	175
Tableau V. 3. <i>Paramètre spécifiques de la cellule solaire G/n-Si</i>	175
Tableau V. 4. <i>Performances des différentes structures sélectionnées en simulation de la G/n-Si</i>	181
Tableau V. 5. <i>Facteurs de qualité obtenue pour la cellule solaire G/n-Si (Structure optimale) pour différents valeurs de la température T°. (G est fixé à 100 mW/cm^2)</i>	184
Tableau V. 6. <i>Facteurs de qualité la cellule solaire G/n-Si (Structure optimale) obtenus pour différents valeurs de l'éclairement G (T° est fixée à 300K)</i>	186
Tableau V. 7. <i>Facteurs de qualité de la cellule solaire G/n-Si obtenus pour différents valeurs de la résistance série R_s (T° et G sont fixés à 300K et 1000 W/m^2 respectivement)</i>	188
Tableau V. 8. <i>Facteurs de qualité de la cellule solaire G/n-Si obtenus pour différents valeurs de la résistance parallèle R_p (T° et G sont fixés à 300K et 1000 W/m^2 respectivement)</i>	188
Tableau V. 9. <i>Facteurs de qualité de la cellule solaire G/n-Si obtenus pour différents valeurs du facteur d'idéalité η (T° et G sont fixés à 300K et 1000 W/m^2 respectivement)</i>	189

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1. <i>Différentes formes allotropiques du carbone</i>	22
Figure I. 2. <i>Illustration de l'hybridation sp^2 du carbone</i>	22
Figure I. 3. <i>Structure hexagonale du graphène & Première zone de Brillouin</i>	23
Figure I. 4. <i>Représentation schématique de la structure d'un cristal de graphite</i>	24
Figure I. 5. <i>Dispersion électronique du graphène</i>	25
Figure I. 6. <i>Calcul "ab initio" de la structure de bandes d'énergie du graphène isolé</i>	27
Figure I. 7. <i>Ondulations transversales du graphène</i>	27
Figure I. 8. <i>Echantillons de graphène composés d'une seule couche à quatre couches</i>	28
Figure I. 9. <i>Quelques exemples descriptifs des différentes reconstructions d'un élément "X"</i>	33
Figure I. 10. <i>Cliché de diffraction du graphène à 140 eV avec deux vecteurs unitaires réciproques</i> ...	33
Figure I. 11. <i>Spectres de photoémission ARPES qui montrent la structure de bandes d'une monocouche (a) et bicouche (b) de graphène suivant le parcours Γ-K-M-Γ de la première zone de Brillouin</i>	34
Figure I. 12. <i>Spectre Raman à une longueur d'onde d'excitation laser de 514 nm aux bords d'un échantillon de graphène monocouche transféré sur oxyde de silicium sur silicium</i>	34
Figure I. 13. <i>Spectres Raman de graphène (a) monocouche et (b) bicouche à une longueur d'onde d'excitation laser de 532 nm. La taille du faisceau est d'environ 400 nm</i>	36
Figure I. 14. <i>Microscope à force atomique AFM avec une représentation schématique</i>	37
Figure I. 15. <i>Microscope à effet tunnel STM avec une représentation schématique</i>	37
Figure I. 16. <i>Image STM & Image AFM du graphène obtenu avec une sonde cantilever équipée d'une pointe en Si</i>	38
Figure I. 17. <i>Graphène avec défauts topologiques et lacunes</i>	39
Figure I. 18. <i>Effet Hall classique</i>	40
Figure I. 19. <i>Photos du processus de lithographie du trèfle de Hall sur un échantillon graphitisé</i>	41
Figure I. 20. <i>Les deux approches de fabrication de nanostructures</i>	42
Figure I. 21. <i>Clivage du graphite par la méthode du "scotch tape"</i>	43
Figure I. 22. <i>Images en microscopie optique du film de graphène transféré sur SiO_2</i>	43
Figure I. 23. <i>Schématisation de l'exfoliation mécanique liquide</i>	44
Figure I. 24. <i>Méthode de dépôts de graphène LPE</i>	45
Figure I. 25. <i>Structure atomique du SiC</i>	47
Figure I. 26. <i>Exemples de Polytypes de SiC</i>	48
Figure I. 27. <i>Clichés de diffraction LEED des reconstructions de surface du 6H-SiC(0001)</i>	49
Figure I. 28. <i>Images STM à courant tunnel constante des reconstructions du 6H-SiC(0001)</i>	49
Figure I. 29. <i>Clichés ARPES obtenus sur un échantillon graphitisé de 6H-SiC(0001)</i>	50
Figure I. 30. <i>Phénomènes physico-chimiques dans un réacteur CVD</i>	51

Figure I. 31. Système utilisé pour la croissance CVD de graphène	52
Figure I. 32. Principe du dépôt par CVD (Molécule de méthane dissociée à la surface du métal)	52
Figure I. 33. Images en microscopie optique du film de graphène sur nickel	53
Figure I. 34. Image en microscopie électronique à balayage de graphène sur cuivre	54
Figure I. 35. Production du graphène par CVD sur cuivre (Echantillons de Feuille de graphène de 75 cm de diagonal)	55
Figure I. 36. Processus du Transfert du graphène	56
Figure I. 37. Processus de préparation de l'oxyde de graphène réduit (graphène chimiquement converti) à partir de la trilogie "oxydation-exfoliation-réduction"	57
Figure I. 38. Réduction de l'oxyde de graphène (GO)	58
Figure I. 39. Schématisation d'autres modes de production du graphène	59
Figure I. 40. Illustration des méthodes de préparation actuelles du graphène	61
Figure I. 41. Qualité et coût de revient industriel des échantillons de graphène obtenus par différentes techniques de synthèse	62
Figure I. 42. Comportement mécanique du polystyrène (PS) et des films nanocomposites graphène/PS avec des teneurs différentes en feuilles de graphène.	63
Figure I. 43. Téléphones intelligents à écran tactile et flexible à base de graphène - Capteur transparent représentant une rétine artificielle	64
Figure I. 44. Le plus petit transistor au monde : transistor à base de graphène	65
Figure I. 45. Graphène dans les peintures et revêtements	66
Figure I. 46. Graphène pour l'énergie solaire	67
Figure II. 1. Diagramme de bandes des isolants, semi-conducteurs et métaux	71
Figure II. 2. Conductivité des solides et leur classification associée	72
Figure II. 3. Spectre du rayonnement solaire incident au niveau de la mer	72
Figure II. 4. Spectre du rayonnement solaire incident au niveau de la mer	74
Figure II. 5. Résistance carrée d'une couche mince parcourue par un courant	76
Figure II. 6. Variation de la mobilité d'une électrode transparente à base de TCO (ZnO) en fonction de la concentration des porteurs libres	77
Figure II. 7. Nouvelles applications des électrodes transparentes	79
Figure II. 8. Marché des TCO par application	82
Figure II. 9. Diagramme simplifié de la structure de bandes d'un exemple de TCO (ZnO)	83
Figure II. 10. Exemples de présentation de la bande interdite : gap de l'oxyde d'étain (gap direct)....	84
Figure II. 11. Illustration des structures de bandes paraboliques pour TCO dopé et non dopé	85
Figure II. 12. Marché des TCO de 2011 à 2018 et évolution de la production et du prix de l'indium de 1990 à 2016.....	88

Figure II. 13. Cliché MEB de pistes d'argent réalisées en laboratoire par lithographie à faisceau d'électrons et image MEB d'un réseau de nanofils d'argent (Ag NWs)	91
Figure II. 14. Structure des nanotubes de carbone, simple parois (SWNT : single walled nano tubes) et multi parois (MWNT : Multi Walled Nano Tubes)	93
Figure II. 15. Caractéristiques électriques et optiques des électrodes de graphène CVD sur cuivre transféré sur verre	95
Figure II. 16. Caractéristique de la transmittance en fonction de la résistance carrée pour les deux composants graphene & ITO	96
Figure II. 17. Schéma de la structure électronique du graphène et définition du travail de sortie par rapport à la position de son niveau de Fermi E_F et du niveau du vide E_0	97
Figure II. 18. Schéma de la formation de la couche de Debye dans un électrolyte	99
Figure II. 19. Densité de charge et position énergétique du niveau de Fermi pour un dopage électrostatique et un dopage électrochimique	100
Figure II. 20. Modulation du travail de sortie du graphene en utilisant différentes méthodes de dopages : dopage chimique et dopage électrostatique	100
Figure III. 1. Représentation de la notion Air Masse des rayons solaires & Spectres Solaires en plusieurs conditions de AM.....	104
Figure III. 2. Schéma de principe des différents processus d'absorption d'un photon par un semiconducteur.....	105
Figure III. 3. Schéma de principe d'une cellule PV en silicium.	106
Figure III. 4. Aperçu sur la classification périodique de quelques éléments & Parts de marché des différentes technologies solaires	107
Figure III. 5. Évolution en laboratoire du rendement des cellules photovoltaïques	108
Figure III. 6. Limite maximale du rendement d'une cellule photovoltaïque à une seule jonction en fonction de l'énergie de gap du matériau absorbeur	110
Figure III. 7. Le rendement modélisé en fonction de l'épaisseur des cellules pour divers niveaux de piégeage de la lumière	112
Figure III. 8. Diagramme des bandes d'énergie d'un contact métal/semi-conducteur redresseur	116
Figure III. 9. Structure de bande d'une jonction métal/semi-conducteur réel à l'équilibre	120
Figure III. 10. Principaux processus de transport à travers une jonction Schottky M/S	123
Figure III. 11. Structure métal semiconducteur sous illumination	129
Figure III. 12. Schéma des photodiodes à barrière Schottky	129
Figure III. 13. Circuit Equivalent de la cellule solaire Schottky & Caractéristique I-V de la diode Schottky à l'obscurité et sous illumination	130
Figure III. 14. Schéma de principe d'un contact Schottky G/S	132

Figure III. 15. Tracés de la fonction $J(V)$ à température ambiante pour les jonctions graphite/n-Si, graphite/n-GaAs et graphite/n-4H-SiC & Tracé de $\ln I/T^2 = f(1/T^\circ)$	134
Figure III. 16. Jonction Schottky graphène/Si. Diagramme schématique. Image optique et Image SEM du graphène bicouche sur Si et sur Cr/Au. & Caractéristique I-V à température ambiante de la jonction Schottky bicouche graphène/n-Si avec et sans éclairage uniforme du feuillet de graphène.....	135
Figure III. 17. Diagrammes de bande d'une jonction G/S idéale, sans polarisation, avec polarisation directe et avec polarisation inverse	136
Figure III. 18. Cellule solaire avec des films de graphène sur n-Si	137
Figure III. 19. Cellule solaire graphène/n-Si sans TFSA et avec TFSA & Caractéristiques J-V d'une cellule solaire sans dopage et avec dopage.	139
Figure III. 20. Spectres de réflexion de la lumière d'une cellule solaire G/Si avant et après le revêtement du colloïde TiO_2	141
Figure IV. 1. Neurone biologique	145
Figure IV. 2. Modèle d'un neurone artificiel	146
Figure IV. 3. Réseaux de neurones statiques (non bouclés).....	147
Figure IV. 4. Architecture d'un Réseau de neurones récurrent multicouche	148
Figure IV. 5. Principe d'apprentissage	149
Figure IV. 6. Schéma bloc de l'apprentissage supervisé	151
Figure IV. 7. Illustration de l'arrêt prématuré de l'apprentissage	157
Figure IV. 8. Paramètres entrées et sortie du modèle-ANN	158
Figure IV. 9. Exemple de courbes utilisées dans la base d'apprentissage	159
Figure IV. 10. Architecture de l'MLP de notre modèle-ANN	160
Figure IV. 11. Comparaison entre l'erreur sur la base d'entraînement et sur la base de Test en fonction du N° de l'architecture choisie	163
Figure IV. 12. Organigramme du programme d'apprentissage	164
Figure IV. 13. Performance du modèle-ANN sur la base de test	165
Figure IV. 14. Prédiction du comportement G-TE avec le modèle ANN	167
Figure V. 1. Schématisation de la structure de la cellule solaire G/n-Si à simuler	172
Figure V. 2. Paramètres entrées et sortie du modèle-ANN	173
Figure V. 3. Prédiction du comportement de la structure G/n-Si SJSC à l'obscurité avec le modèle ANN. Caractéristiques J-V à l'obscurité & Fonction $dV/d(\ln J)$ en fonction de J.....	174
Figure V. 4. Influence du dopage et de l'épaisseur du substrat du silicium sur les facteurs de qualité de la cellule solaire G/n-Si.....	178
Figure V. 5. Influence du travail de sortie WF et du nombre de couche du graphène N sur les facteurs de qualité de la cellule solaire G/n-Si	179
Figure V. 6. Courbes J-V simulées pour les 12 différentes structures de cellule solaire G/n-Si	180

Figure V. 7. Comparatif des courbes J-V des trois structures : Structure ITO, structure optimale et structure intrinsèque	181
Figure V. 8. Caractéristiques J-V de la cellule solaire G/n-Si (Structure optimale) pour différentes valeurs de la température T° (G est fixé à 100 mW/cm^2)	182
Figure V. 9. Caractéristiques J-V de la cellule solaire G/n-Si (Structure optimale) sous différentes intensité d'éclairement (T° est fixée à 300 K)	182
Figure V. 10. Influence de la température T° sur les facteurs de qualité de la cellule solaire G/n-Si (Structure optimale): (a) sur J_{SC} , (b) sur V_{OC} , (c) sur FF .et (d) sur η . (G est fixé à 100 mW/cm^2)..	183
Figure V. 11. Influence de l'éclairement G sur les facteurs de qualité de la cellule solaire G/n-Si (Structure optimale)) : (a) sur J_{SC} , (b) sur V_{OC} , (c) sur FF .et (d) sur η . (T° est fixé à 300K)	185
Figure V. 12. Influence des résistances R_s et R_p ainsi que le facteur d'idéalité η_i sur la courbe J-V de la cellule solaire G/n-Si pour une structure optimale (T° et G sont fixés à 300K et 1000 W/m^2 respectivement).....	187

ABREVIATIONS , SIGLES & ACRONYMES

SONELGAZ : Société nationale de l'électricité et du gaz.

SKTM : Sharikat Kahraba wa Taket Moutadjadida.

PV : Photovoltaïque.

SSB : Sahara Solar Breeder.

CDER : Centre de Développement des Energies Renouvelables.

c-Si: Silicium cristallin.

mc-Si : Silicium monocristallin.

pc-Si : Silicium poly-cristallin.

PERL : Structure: Passivated Emitter Rear Locally Diffused.

IBC : Interdigitated Back Contacts.

1D, 2D, 3D : Arrangements d'atomes à une, deux, trois dimensions.

ITO : Oxyde d'indium dopé à l'étain $In_2O_3:Sn$ (Indium Tin Oxide).

MS : Structure Métal Semiconducteur

MIS : Structure Métal-Isolant-Semiconducteur.

s, p (p_x, p_y, p_z) : Orbitals d'électron d'un atome.

sp^2, sp^3 : Hybridations.

a : Distance entre deux atomes de carbone.

$\vec{a}_1, \vec{a}_2$: Vecteurs du réseau de Bravais.

$\vec{\delta}_1, \vec{\delta}_2, \vec{\delta}_3$: Vecteurs qui relient un atome de carbone avec ses trois plus proches voisins.

$\vec{b}_1, \vec{b}_2$: Vecteurs de base dans l'espace réciproque.

$\vec{k} = (k_x, k_y)$: Vecteur d'onde du réseau réciproque.

E_F : Niveau d'énergie de Fermi [eV].

$E_{\pm}(\vec{k})$: Fonction de dispersion des bandes d'énergie

$t = 2.7$ eV : Energie de saut entre les atomes premiers voisins.

h : Constance de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s = $41,32 \cdot 10^{-16}$ eV.s).

h : Constance de Planck réduite = $\hbar/2\pi$ ($1,05 \cdot 10^{-34}$ J.s = $6,58 \cdot 10^{-16}$ eV.s)

v_F : Vitesse de Fermi.

e : Charge élémentaire de l'électron ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C).

σ : Conductivité dynamique.

c : Vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8$ m/s).

α : Constante de structure fine.

N : Nombre de couches du graphène.

λ : Longueur d'onde [m].

SnO_2 : Oxyde d'étain.

ZnO : Oxyde de Zinc.

HOPG : Graphite pyrolytique hautement orienté (highly ordered pyrolytic graphite).

LEED : Diffraction élastique d'électrons lents (Low Energy Electron Diffraction).

STM : Microscope à effet tunnel. (Scanning Tunneling Microscopy).

AFM : Microscope à force atomique (Atomic Force Microscopy).

ARPES : Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy.

SiO_2 : Oxyde de silicium.

Si_3N_4 : Nitrure de silicium.

LPE : Liquid-phase-exfoliation.

LPE-SLG : Single layer graphene issus par LPE.

SiC : Carbure de silicium.

HCl : Acide chlorhydrique.

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition).

APCVD : CVD à pression atmosphérique (Atmospheric Pressure CVD).

LPCVD : CVD à basse pression (Low Pressure CVD).

HPCVD : CVD à haute pression (High Pressure CVD).

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle [poly(methyl methacrylate)].

FeCl₃ : Chlorure de fer.

Fe(NO₃)₃ : Nitrate de fer.

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène.

GNRs : Nanorubans de graphène

GO : Oxyde de graphène.

RGO : Oxyde de graphène réduit.

CCG : Graphène chimiquement transformé (Chemical converted Graphene).

TE : Electrode transparente.

GTE : Electrode transparente à base de graphène

TCO : Transparent Conductive Oxides

BV, BC : Bandes de valence & conduction.

E_C : Niveau d'énergie de la BC [eV].

E_V : Niveau d'énergie de la BV [eV].

T : Transmittance.

R : Réflectance ou facteur de réflexion.

A : Absorbance ou facteur d'absorption.

α : Coefficient d'absorption.

θ₀ : Intensité de la lumière incidente à la surface d'un matériau.

θ_T : Intensité de la lumière transmise à travers un matériau.

θ_R : Intensité de la lumière réfléchie au niveau de la surface d'un matériau.

θ_A : Intensité de la lumière absorbée par le matériau.

R_□ : Résistance carrée = **R_{sh}** : Sheet resistance [Ω/□].

Eg : Gap.

ν : Fréquence de l'onde incidente.

λ_g : Longueur d'onde correspond à la bande interdite du matériau de l'électrode transparente.

λ_p, ω_p : Longueur d'onde & pulsation plasma.

ε₀ : Permittivité du vide (8,85.10⁻¹² F/m).

ε_r : Permittivité relative du matériau.

m_e^{*}, m_h^{*} : Masse effective des électron & trous dans le matériau.

n : Densité des porteurs de charge [cm⁻³].

k : Coefficient d'extinction.

d : Epaisseur du matériau transparent conducteur.

σ : Conductivité électrique [S.cm⁻¹].

ρ : Résistivité électrique [Ω.cm].

μ : Mobilité électrique [cm².V⁻¹.s⁻¹].

τ : Temps de relaxation entre deux collisions d'électron.

l : Libre parcours moyen.

V_F : Vitesse de l'électron.

f : Facteur de mérite.

E_g⁰ : Valeur du gap du matériau intrinsèque.

E_g^d : Valeur du gap après dopage.

CIGS : Cellule solaire en couche mince: Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ (Cuivre /Indium-Galium/ Selenium).

PET : Polymère conducteur : Poly(téréphtalate d'éthylène).

PEDOT:PSS : Polymère conducteur : Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au poly(styrène sulfonate) de sodium.

NWs : Nanofils métalliques (nanowires).

NTC : Nanotubes de carbone.

FTO : Oxyde d'étain dopé fluor (Fluorine Tin Oxide).

AZO : Oxyde de zinc dopé à l'aluminium (Aluminum-doped Zinc Oxide).

SWNT : *NTC* Simple parois (single walled nano tubes).

MWNT : *NTC* Multi parois (multi walled nano tubes).

R_{sh1} : Résistance carrée pour une seule feuille de graphène

R_{shN} : Résistance carrée pour N feuilles de graphène

AM : Air masse.

ϕ : Angle entre le rayonnement solaire et le plan vertical (le Zénith)

ZCE : Zone de charge d'espace.

T° : Température.

G : Irradiation solaire (éclairage)

L_d : Longueur de diffusion

$D_{n,p}$: Coefficient de diffusion des électrons ou des trous ($cm^2.s^{-1}$).

τ_{eff} : Durée de vie effective.

τ_{bulk} : Durée de vie volumique

S_{eff} : Vitesse de recombinaison effective à la surface des cellules

t_{Si} : Epaisseur de la cellule solaire en Si

SJ : Jonction Schottky.

MSJ : Jonction Métal/Semiconducteur.

GSJ : Jonction Graphène/Semiconducteur.

SJ : jonction de schottky

Φ : Travail de sortie [eV].

ϕ : Barrière de potentiel [V]

Φ_M, Φ_S : Travail de sortie du métal, semiconducteur [eV].

E_0 : Niveau d'énergie du vide [eV].

E_F : Niveau d'énergie de Fermi [eV].

w : Largeur de la zone désertique.

E_{FM}, E_{FS} : Niveau d'énergie de Fermi du métal, semiconducteur [eV].

χ : Affinité électronique du semiconducteur [eV]

$\Phi_B = SBH$: Hauteur de barrière de Schottky[eV].

$\Delta\Phi$: Abaissement dans la valeur de la e interfaciale. SBH sous l'effet de la couche interfaciale de l'oxyde natif [eV].

D_{it} : Densité d'état dans la couche interfaciale

c_2, c_3 : Paramètres caractérisant la couche interfaciale.

δ : Epaisseur de la couche interfaciale.

$\vec{E}_{max}$: Champ électrique maximal appliqué à la jonction MSJ

V : Tension de polarisation appliquée à la MSJ .

E_{00} : Paramètre de tunalisation.

TE : Emission thermoionique

TE : Emission par champ thermoionique (Thermionique field emission)

FE : Emission par champ (Field emission)

N : Densité du dopage par volume [cm^{-3}]

$f(E)$: Distribution de Fermi-Dirac.

$N(E)$: Densité d'états [$états/(cm^2 eV)$].

N_C, N_V : Densités effectives d'états dans la bande de conduction et de valence [cm^{-3}].

A : Surface de la MSJ .

A^* : Constante de Richardson [$A.cm^{-2}.K^{-2}$]

$I_{M \rightarrow S}, I_{S \rightarrow M}$: Courant du métal vers le semiconducteur et du semiconducteur vers le métal.

I : Courant total de la MSJ .

I_0 : Courant de saturation de la MSJ .

η : Facteur d'idéalité.

Q_S : Charge électrique de la ZCE .

C : Capacité de la ZCE .

R_S, R_P : Résistances serie & parallele de la cellule solaire.

ZB : Polarisation nulle (zero bais).

V_{eff} : Tension efficace appliquée à la *GSJ*

J_{ph} : Densité du photocourant d'une cellule solaire.

$\Phi_{in}(\lambda)$: Flux de photons incident à la longueur d'onde λ .

R_{ch} : Résistance de charge.

I_D : Courant qui traverse la MSJ.

I_{ph} : Courant photogénéré

I_{SC} : Courant en court circuit

V_{OC} : Tension en circuit ouvert

FF : Facteur de forme (Fill Factor)

η : Rendement de la cellule solaire.

N_D : Concentration des porteur de charge de type donneurs (*Si dopé n*).

P_{in} : Puissance lumineuse reçue par la cellule solaire.

S : Surface de la cellule solaire.

ANN : Réseaux de neurones artificiels (Artificial Neural Network).

P_j : Entrée du réseau de neurone.

W_{ij} : Vecteur des poids (pondérations).

b : Biais du neurone (seuil d'activation).

n : Niveau d'activation du neurone.

f : Fonction de transfert (fonction d'activation).

D : Sortie du neurone.

R : Nombre de stimulus (entrées).

S : Nombre de neurones d'une même couche.

$\Delta W_{ij}(t)$: Changement dans le vecteur des poids.

$p(t)$: Stimulus que l'on applique aux entrées au temps (t).

$D_i(t)$: Sortie que l'on obtient pour le neurone i au temps (t).

$d_i(t)$: Sortie que l'on désire obtenir pour le neurone i au temps (t).

$e_i(t)$: Erreur en sortie.

F : Indice de performance du réseau de neurone.

$\dot{\eta}$: Vitesse d'apprentissage (le pas d'apprentissage).

$X(t)$: Direction dans laquelle nous allons chercher le minimum de l'erreur.

$\nabla F(t)$: Gradient de F par rapport aux poids W.

MLP : Multi Layer Perceptron (perceptron multi couche).

D^k, f^k, W^k, b^k : Fonction de sortie, transfert, poids, biais, d'une couche k dans un MLP.

M : Nombre totale de couches cachées.

p_q : Vecteur stimulus.

d_q : Vecteur cibles.

$\hat{F}$: Erreur instantanée.

$\Delta W_{ij}^k(t)$: Changement des poids à l'instant t dans la couche k.

$\Delta b_{ij}^k(t)$: Changement des biais à l'instant t dans la couche k.

n_i^k : Niveau d'activation d'un neurone i de la couche k.

s_i^k : Sensibilité d'un neurone i de la couche k.

MSE : Mean Square Error (erreur quadratique moyenne).

$WF = \Phi_G$: Travail de sortie du graphène.

NC1, NC2 : Nombre de neurones dans la première & deuxième couche cachée.

$\mathcal{S}$: Seuil d'estimation.

G/n-Si : Graphene/*n*-Si

G/n-Si SJSC : *G/n-Si* Schottky junction solar cell.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'Algérie a consolidé son équilibre économique à travers les hydrocarbures c'est une question de sécurité nationale de la plus haute importance, en effet cette énergie fossile est au cœur même de la survie de notre nation. Or les analyses les plus fiables, les prévisions les plus lucides n'hésitent pas à parler d'un tarissement inéluctable du pétrole. L'après pétrole est une réalité qui s'incruste dans les esprits et une évidence qui s'impose.

Partant du postulat admis par l'ensemble de la communauté universelle que les hydrocarbures sont appelés à disparaître, tous les regards sont rivés sur les énergies renouvelables sous ces différentes formes, et la course est ouverte à la promotion de ces dernières.

La politique algérienne est déjà partie prenante pour les énergies renouvelables concrétisant cette volonté par la création d'une filiale issue de la société mère *SONELGAZ* qui est la *SKTM* (Sharikat Kahraba wa Taket Moutadjadida) intégrant un programme de développement pour les énergies renouvelables, visant ainsi la réalisation de plus d'une soixantaine de centrales solaires photovoltaïque (PV) et thermique, de fermes éoliennes et centrales hybrides afin d'atteindre une puissance de 22 000 MW à l'horizon 2030 [1].

Pour le solaire photovoltaïque, ce programme entend tirer profit des atouts de l'Algérie en matière d'énergie solaire qui la classe parmi les pays les plus ensoleillés au monde avec une moyenne nationale de radiation solaire de 2700 KWh/m²/an [1], l'immensité du territoire est également perçue comme un atout primordial permettant l'installation d'ouvrages photovoltaïques sur des superficies énormes, notamment dans les étendues sahariennes.

Un bref aperçu sur ce programme ambitieux incluant les projets suivants [1] :

- Projets de réalisation de centrales photovoltaïques : 13 centrales dans les régions des hauts-plateaux, 07 centrales à Adrar et Ain Salah, 05 centrales à Tamanrasset et une centrale à Ghardaïa.
- Programme *SSB* "Sahara Solar Breeder" : acheminement de l'énergie électrique issue de fermes photovoltaïques installées au Sahara vers les villes du nord du pays en vue de son exploitation par les entités consommatrices comme les stations de dessalement de l'eau de mer.

Les étapes à venir sont aussi ambitieuses que le programme de réalisation de centrales solaires, puisqu'il intègre la construction d'un système industriel énergétique intégrant toute la chaîne de fabrication des équipements de développement ainsi que la mise en place d'unités de recherche et développement tel que le *CDER* (Centre de Développement de Energie Renouvelable) qui, comme

exemple de ses activités, effectue la conception de mesures météorologiques pour affiner d'avantage les données ayant conduit à la localisation des meilleurs endroits potentiels et le choix des sites d'implantation des projets.

L'industrie photovoltaïque est dominée par le silicium cristallin (*c-Si*), car sa fiabilité est démontrée par la longévité d'installations fonctionnant depuis plusieurs dizaines d'années et aussi le coût par rapport aux autres technologies. Les modules photovoltaïques à base de silicium monocristallin (*mc-Si* 33%) et poly-cristallin (*pc-Si* 55%) représentent aujourd'hui près de 90% de la production mondiale des modules *PV* [2], avec un rendement de 16% à 18% pour le *pc-Si* et 19% à 21% pour le *mc-Si* que ce soit type *p* ou *n*.

Le principal frein au développement de l'électricité photovoltaïque vient de son coût encore élevé par rapport aux sources conventionnelles. Le paramètre important qui maintient le coût de l'électricité solaire élevé est le prix de revient de la production des panneaux solaires dû au prix de revient de la fabrication des cellules solaires qui constituent ces panneaux. Parmi les différentes possibilités permettant de diminuer le coût de l'électricité *PV*, au niveau du module, deux solutions technologiques sont particulièrement intéressantes :

1/ La diminution du coût du substrat c-Si.

Cette solution passe d'abord par l'utilisation de substrats plus minces, de l'ordre d'une centaine de microns, au lieu des 200 μm actuels. En effet la diminution de 25% de l'épaisseur de la cellule permet une réduction de 10% du coût du module [3]. D'autre part, Le *pc-Si* est moins cher que le *mc-Si*, en revanche son rendement maximal est inférieur à celui obtenu sur des substrats de *mc-Si*. Des solutions alternatives telles la croissance du silicium sur rubans permettraient également de diminuer le coût du *c-Si* en limitant les pertes dues au sciage des lingots.

2/ L'augmentation du rendement des cellules

Le fait d'utiliser des cellules plus efficaces dans les modules *PV* permet de diminuer le coût du système complet. En effet, pour une même puissance produite, les frais de mise en module et d'installation sont alors réduits. Ainsi, une augmentation de 10% relatifs du rendement des cellules entraîne 10% d'économies sur le module [3] et diminue également le coût du système complet. De nombreuses recherches ont été menées depuis les années 1980 pour améliorer le rendement des cellules *PV c-Si* vers leur limite théorique de 29% [4]. Quelques structures de cellule ont démontré leur potentiel pour atteindre les très hauts rendements sur du *mc-Si* de bonne qualité tel que :

- La structure *PERL* (structure Passivated Emitter Rear Locally Diffused) avec un rendement de 25% record labo [5].
- La structure à contacts interdigités en face arrière *IBC* (Interdigitated Back Contacts) un rendement de 24.2% record labo [6].
- La structure hétérojonction en silicium (*Si-HJ*) entre le silicium amorphe hydrogéné *a-Si:H* et le silicium cristallin *c-Si*, un rendement de 24.7% record labo [7].

Parmi les possibilités qui permettent d'augmenter le rendement est la recherche de nouvelles structures et de nouveaux matériaux dans la conception des cellules solaires *c-Si* demandant un faible budget de fabrication est l'une des voies principales.

C'est dans cette thématique que nous avons tourné le cap vers les nouveautés technologique tel que la nanotechnologie car ces deux dernières décennies ont été marquées par le développement des nanosciences. Longtemps confiné à la recherche académique cet intérêt pour le "nano-monde" et pour l'ensemble des perspectives qu'il offre, s'étend à présent aux industriels. Il est vrai que le champ des possibilités offertes par les nanotechnologies ne cesse de croître étendant les promesses de cette nouvelle branche des sciences modernes à de nombreuses disciplines telles que la médecine, les matériaux, les communications ou encore, l'énergie domaine qui nous intéresse. Mais qu'entend-on exactement par nanotechnologies ? La définition évolue et reste sujet à débat. En effet, s'il était communément admis que l'on peut parler de nanotechnologies lorsque l'on manipule des matériaux de moins de 100nm [8], cette définition est à présent obsolète. Il est désormais plus courant de considérer les nano-objets lorsqu'au moins une de leurs dimensions est de l'ordre du nanomètre.

Parmi les nanomatériaux prometteurs, ceux à base d'atomes de carbone sont au cœur de nombreuses études très récentes. Dernière "découvert" dans la famille des nano-objets carbonés **le Graphène**, feuillet bidimensionnel d'atomes de carbone disposés en nid d'abeille, présente de grandes similitudes avec ses prédécesseurs à "zéro dimension" (les fullerènes), une dimension (les nanotubes de carbone) ou encore trois dimensions (le graphite). Par différents types d'arrangements, d'enroulements ou de superpositions d'un feuillet de Graphène, il est possible de remonter aux différentes formes allotropiques du carbone. Ces nano-objets carbonés présentent des propriétés exceptionnelles alliant légèreté et robustesse avec des propriétés optiques et électroniques fascinantes. La découverte de ces nouveaux types d'arrangements 1D et 2D d'atomes de carbone et la mise en évidence de leurs propriétés extraordinaires s'est très vite accompagnée d'un engouement général de la communauté scientifique. Il est vrai que les attentes suscitées par l'exploitation des propriétés de ces nouveaux

nano-objets sont nombreuses et s'étendent sur des domaines extrêmement variés allant de l'électronique à la mécanique en passant par la chimie et la production et stockage de l'énergie.

Le Graphène est un matériau planaire de structure hexagonale, tirant ses propriétés de cette structure ; souple, résistant à de fortes pressions, excellent conducteur thermique et électrique, transparent... etc. Nous sommes encore loin des applications commercialisables, mais comme précisé par le comité Nobel, les chercheurs Geim et Novoselov ont obtenu ce prix pour avoir donné la preuve de l'existence d'un film 2D de graphène et mesuré ses caractéristiques exceptionnelles, notamment ses propriétés de transport électronique, qui permettent d'envisager de futures applications innovantes.

Mais pourquoi le graphène est-il aussi attractif ?

Pour toutes les applications en microélectronique, d'après la "International Technology Roadmap for Semiconductors", nous sommes arrivés aux limites physiques en ce qui concerne la réduction des dimensions caractéristiques des composants en silicium. Des solutions ont déjà été envisagées, mais de par sa finesse et sa grande mobilité de porteurs, le graphène est un bon candidat pour remplacer le silicium dans certains domaines, notamment quand de grandes mobilités tant pour les électrons que pour les trous sont requises. Le graphène semble également offrir de nombreuses promesses pour toutes les applications de l'électronique flexible.

Parmi les applications envisagées, la réalisation d'électrodes transparentes constitue l'une des voies les plus étudiées car la grande majorité des dispositifs optoélectroniques émettant ou détectant de la lumière nécessitent au moins une électrode transparente. C'est notamment le cas des diodes électroluminescentes et des cellules photovoltaïques. Les électrodes transparentes utilisées actuellement sur le marché sont très majoritairement à base d'oxyde d'indium dopé à l'étain (*ITO* pour *Indium Tin Oxide*). Le succès de ce matériau repose sur ses caractéristiques optiques et électriques particulièrement intéressantes telles que sa grande transparence et la conductance de ces films. Cependant, l'*ITO* doit faire face à certains inconvénients inhérents à sa composition, à sa morphologie ou encore à sa résistance chimique et mécanique. En effet, l'indium est un élément rare et au cours fluctuant, l'*ITO* est un matériau assez rugueux et peu résistant aux environnements acides et basiques ainsi qu'aux contraintes mécaniques. Dans un contexte où la demande en électrodes transparentes robustes et éventuellement flexibles ne va cesser d'augmenter au cours des prochaines années des alternatives à l'*ITO* sont envisagées. Parmi elles, figure la réalisation d'électrodes transparentes à base de nanomatériaux et en particulier de nanotubes de carbone et de graphène, exemple d'utilisation du graphène dans le domaine *PV*.

Dans le cadre de cette thèse nous nous intéressons à l'étude d'un type de cellules solaires récent reposant sur une hétérojonction entre un film de nano-objets carbonés qui est le graphène et une surface de silicium réalisant ainsi un contact métal-Semiconducteur Schottky de type redresseur, de ce fait le film de graphène garantis premièrement la structure Schottky en s'associant au *c-Si*, et deuxièmement sa conception comme électrode transparente assurant ainsi la collecte du courant électrique.

Notre manuscrit est organisé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre est une étude bibliographique présentant les principales caractéristiques du graphène, les différentes techniques de fabrication et de transfère de ce dernier ainsi que les champs d'applications possibles.
- Le deuxième chapitre est un état d'art sur les électrodes transparentes utilisées dans le domaine *PV*, la modélisation d'une d'électrode transparente à base de graphène est bien détaillée dans ce chapitre.
- Le troisième chapitre est consacrée à l'étude des propriétés optoélectroniques et fonctionnement de cellule solaire à hétérojonction du type Métal-Semiconducteur en prenant le graphène comme substituent du métal constituant ainsi une jonction Schottky.
- Le quatrième chapitre est une modélisation avec réseaux de neurones artificiels (*ANN*) d'une électrode transparente à base de graphène (*GTE*), ainsi un *ANN-model* a été proposé pour predire le comportement de la *GTE*.
- Le cinquième chapitre propose une simulation et optimisation d'une structure de cellule solaire Schottky utilisant le graphène à la fois comme partie intégrante de la couche active et comme électrode transparente. La combinaison de ces deux structures permet théoriquement d'atteindre des rendements satisfaisant pour une cellule solaire *n-Si* de type schottky integrant graphène.

Enfin, on termine cette thèse par une conclusion générale sur l'étude réalisée et on donne notre avis sur les possibles perspectives.

CHAPITRE I

ETAT D'ART SUR LE GRAPHENE

I-1- Introduction

I-2- Physique du Graphène

I-3-1 Histoire simplifiée du graphène

I-3-2 Structure cristallographique du graphène

I-3-3 Structure de bande électronique

I-3-4 Propriétés optiques du graphène

I-3-5 Propriétés mécaniques

I-3-6 Comparatif des propriétés du graphène

I-3- Caractérisation du graphène

I-3-1 La LEED "Low Energy Electron Diffraction"

I-3-2 L'ARPES (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy)

I-3-3 La spectroscopie Raman

I-3-4 Microscopies à champ proche : Les microscopies STM et AFM

I-3-5 Mesures par effet Hall

I-4- Production du graphène

I-3-1 Exfoliation mécanique sèche "dry mechanical exfoliation"

I-3-2 Exfoliation mécanique humide ou liquide "Wet exfoliation"

I-3-3 Sublimation du silicium depuis la surface du carbure de silicium (SiC)

I-3-4 Croissance du graphène par CVD "Chemical Vapor Deposition"

I-3-5 Préparation du graphène par la méthode de "Hummers"

I-3-6 Autre méthodes de production du graphene et discussion

I-5- Champs d'applications possibles du graphène

I-3-1 Matériaux composites à base de graphène

I-3-2 Capteurs à base de graphène

I-3-3 Le graphène pour l'électronique

I-3-4 Le graphène dans les batteries

I-3-5 Le graphène dans les peintures et revêtements

I-3-6 Le graphène et les panneaux solaires

I-6- Conclusion

I.1 Introduction

Le graphène a bouleversé l'univers scientifique depuis les premières expériences novatrices réalisées voici plus d'une dizaine d'années, car il semble prédestiné à jouer un rôle tout aussi important que l'acier ou le plastique dans notre société.

Constitué d'un simple plan d'atomes de carbone, Le graphène est un cristal réparti régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeille. Il constitue la brique élémentaire de nombreuses autres formes du carbone (allotropes).

En 2004, Konstantin Novoselov et Andre Geim ont réussi à fabriquer et à observer une unique feuille de graphène suffisamment isolée de son environnement pour pouvoir être considérée comme libre. Pour ces travaux, ces deux chercheurs de l'université de Manchester ont reçu le prix Nobel de physique en 2010. Le graphène s'est vite avéré être un matériau fascinant, aux propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles. Depuis 2004, il suscite un engouement extraordinaire et donne lieu à des recherches variées, des plus fondamentales aux plus appliquées.

I.2 Physique du Graphène

I.2.1 Histoire simplifiée du graphène

La structure théorique d'un plan de graphite a été étudiée dès 1947 par Wallace [9]. McClure [10] a écrit l'équation d'onde du graphite et la similarité avec l'équation de Dirac a été discutée par Semenoff en 1984 [11]. La difficulté consistait dans l'isolation d'un seul plan de graphène suffisamment large pour être identifié et caractérisé. Dans les années 60, il avait été observé la formation de films fins de graphite à la surface des métaux après réaction avec des hydrocarbures [12]. D'autre part, en 1975, Van Bommel et al [13] avaient observé un "*graphite monolayer*" à la surface d'un substrat de SiC recuit sous ultravide, sans utiliser le terme de graphène. Le premier à donner le nom de graphène au monoplan atomique de carbone fut Boehm en 1986 [14]. Ce n'est qu'à partir de 2004, que venait la contribution essentielle de Novoselov et Geim, ils ont montré que le graphène est un conducteur électrique bidimensionnel (2D) exceptionnel, ils ont rendu sa fabrication très simple, en plus ils ont ouvert la voie à l'étude d'autres cristaux 2D grâce à leur technique d'exfoliation mécanique dite : "Astuce du scotch" exposée ultérieurement.

I.2.2 Structure cristallographique du graphène

Le carbone, l'élément constituant le graphène, existe sous plusieurs formes allotropiques (Figure I.1). La plus commune est le graphite, qui consiste à un empilement de feuilles de carbone avec une structure hexagonale. Le diamant, qui se développe sous haute pression, est une forme métastable du carbone. Il existe aussi les fullerènes, dont le C_{60} qui est une molécule sphérique constituée de 20 hexagones et 12 pentagones. Lorsqu'une feuille de graphène est enroulée il s'agit d'un nanotube de carbone.

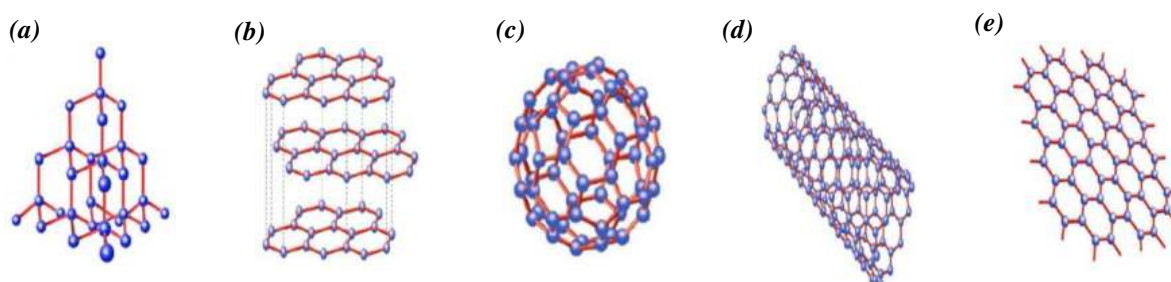


Figure I. 1. Différentes formes allotropiques du carbone : (a) diamant, (b) graphite, (c) fullerène ici C_{60} , (d) nanotube de carbone et (e) graphène. Un plan de graphène correspond à un seul plan atomique dans le graphite. Le graphène peut être considéré comme la base de nombreux allotropes : le nanotube et le fullerène peuvent être vus comme l'enroulement d'un plan de graphène et le graphite comme un empilement de plusieurs plans. Images issues de [15].

La structure électronique du carbone est composée de 6 électrons dont 4 de valence : $1s^2 2s^2 2p^2$, ce qui donne lieu à une orbitale s et trois orbitales p (p_x , p_y , p_z) présentant des hybridations de type sp^2 ou sp^3 suivant la structure. L'hybridation sp^3 donne lieu à 4 liaisons covalentes (c'est le cas du diamant). Dans le cas du graphène, mais aussi des C_{60} , des nanotubes, et du graphite, l'hybridation sp^2 entre l'orbitales et deux orbitales p (p_x et p_y) conduit à une structure planaire trigonale avec la formation de trois liaisons covalentes notées σ (Figure I.2).

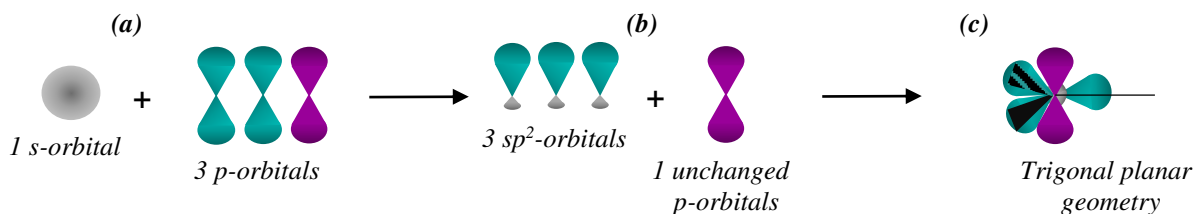


Figure I. 2. Illustration de l'hybridation sp^2 du carbone [16] : sa structure électronique comprend une orbitale s et trois orbitales p (a), L'hybridation sp^2 se compose de 3 orbitales sp^2 et d'une orbitale p perpendiculaire aux trois autres (b), géométrie planaire triangulaire (c).

Ces liaisons entre atomes de carbone forment la structure hexagonale du graphène et sont responsables de sa robustesse. Les liaisons σ sont entièrement remplies et donnent une bande de valence éloignée du niveau de Fermi. Quant à l'orbitale p_z , perpendiculaire au plan des liaisons σ , elle peut se coupler avec les mêmes orbitales p_z des atomes de carbone voisins ce qui mène à la formation de la bande π à moitié remplie, responsable de la conductivité du graphène.

Au niveau cristallographique, la structure en nid d'abeilles du graphène est décrite par un réseau de Bravais trigonal avec un motif de deux atomes identiques A et B par maille élémentaire (Figure I.3a). Le cristal bidimensionnel ainsi formé a pour vecteurs de base :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \dots\dots\dots (I.1)$$

La distance entre deux atomes de C premiers voisins est de $a \approx 1.42 \text{ \AA}$, d'où les vecteurs du réseau direct $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a\sqrt{3} \approx 2.46 \text{ \AA}$. L'angle entre ces deux vecteurs de base est de 60° . Les vecteurs qui relient un atome B avec ses trois plus proches voisins (atomes A) sont définis par :

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \quad \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), \quad \vec{\delta}_3 = -a(1, 0) \dots\dots\dots (I.2)$$

Dans l'espace réciproque, les vecteurs de base sont :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \dots\dots\dots (I.3)$$

Où $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| = 4\pi/a \approx 2.95 \text{ \AA}^{-1}$, et l'angle entre $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$ vaut 120° .

Ces vecteurs définissent une première zone de Brillouin hexagonale (Figure I.3b). Il existe deux points de haute symétrie, K et K' aux coins de la première zone de Brillouin, avec $|\Gamma k| = |\Gamma k'| = 4\pi/3a\sqrt{3} = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$.

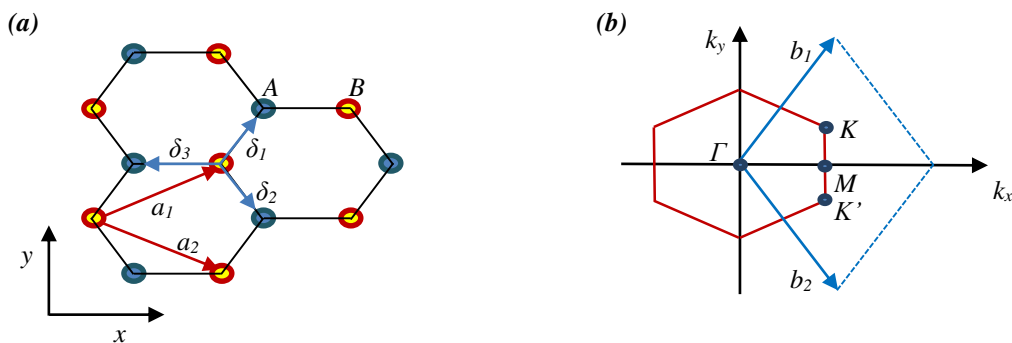


Figure I. 3. Issue de [15]. (a) Structure hexagonale du graphène avec $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ les vecteurs du réseau direct et $\vec{\delta}_i, i = 1,2,3$ les vecteurs pointant vers les premiers voisins. (b) Première zone de Brillouin correspondante avec $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$ les vecteurs du réseau réciproque.

Dans le graphite, les plans de carbone s'empilent majoritairement suivant l'empilement Bernal (Figure I.4) ou AB. Le second plan, décalé par rapport au premier, induit que les atomes A sont alignés verticalement, et les atomes B sont alignés par rapport au centre des hexagones du premier plan. La distance entre les plans pour un empilement Bernal, fixée par les forces de Van der Waals, est expérimentalement de $3.35\text{\AA}$ [17]

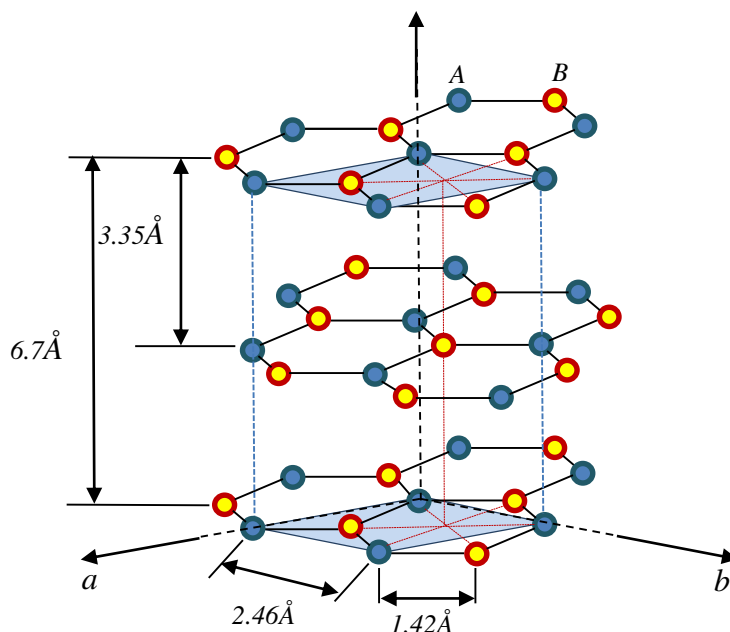


Figure I. 4. Représentation schématique de la structure d'un cristal de graphite en empilement Bernal (AB). Les atomes de carbone A sont alignés les uns en dessous des autres, alors que les atomes B sont en dessus du centre des hexagones. Les lignes en pointillés représentent la maille du réseau direct du graphite [18].

Il existe d'autres empilements pour le graphite par exemple l'empilement AA (superposition parfaite de deux plans de graphène l'un au-dessus de l'autre), l'empilement ABC ou empilements rhomboédriques (empilement à trois plans), mais dans la nature l'empilement majoritaire est de type AB [19].

I.2.3 Structure de bande électronique

La configuration électronique de l'élément C est $1s^2 2s^2 2p^2$ (quatre électrons de valence). Pour chaque atome de C du plan de graphène, les orbitales s et p présentent une hybridation sp^2 . Ces orbitales sp^2 sont orientées à 120° dans le plan et pointent vers les trois plus proches voisins. Les orbitales hybrides sp^2 de sites voisins se combinent pour former les bandes liantes σ et anti-liantes σ^* , très espacées en énergie et qui sont responsables de la cohésion de la structure en nid d'abeilles. Pour chaque atome de C, il reste au voisinage du niveau de Fermi une orbitale p_z à moitié remplie. Elles vont former les bandes π et π^* du graphène.

L'approche par les liaisons fortes établie par Wallace en 1947 [9] permet de calculer la relation de dispersion des bandes π et π^* . En prenant en compte deux orbitales p_z localisées sur les atomes A et B dans la maille élémentaire et un couplage seulement entre atomes premiers voisins, l'équation de dispersion des bandes d'énergie est la suivante [20] :

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)} \dots \dots \dots (I.4)$$

On note $\vec{k} = (k_x, k_y)$ un vecteur du réseau réciproque et t l'énergie de saut entre les atomes premiers voisins ($t \approx 2.7$ eV) [15]. L'indice "-" (respectivement "+") correspond à la bande de valence (bande de conduction). La dispersion en énergie simulée par la méthode des liaisons fortes [19,20] est représentée sur la figure I.5. Les bandes de conduction et de valence du graphène se rejoignent aux points K et K' de la zone de Brillouin. Le graphène peut être considéré comme un semi-conducteur à largeur de bande interdite nulle ou un semi-métal avec une densité d'états nulle au point de Dirac.

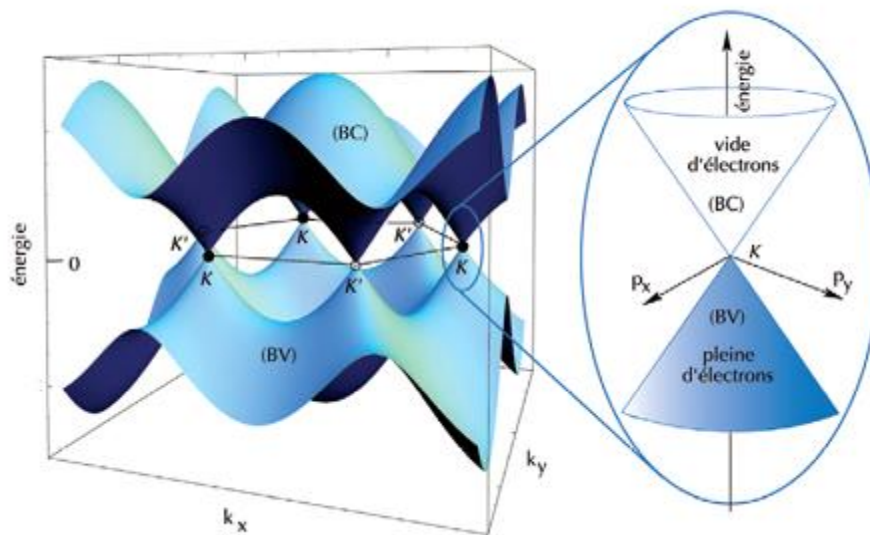


Figure I. 5. Dispersion électronique du graphène : spectre de l'énergie en fonction des vecteurs d'onde k_x et k_y , avec un zoom au point de Dirac où les bandes de valence et de conduction se rejoignent. Issue de [15] et [21].

L'équation (1.4) s'annule pour certains points de l'espace réciproque définis par les vecteurs :

$$\vec{k}_{mn}^{\lambda} = \lambda \frac{\vec{b}_1 - \vec{b}_2}{3} + m\vec{b}_1 + n\vec{b}_2 \dots \dots \dots (I.5)$$

Où $\lambda = \pm 1$ représente l'indice de vallée et n et m des nombres entiers. Les points d'énergie nulle correspondent aux points de haute symétrie K ($\lambda = 1$) et K' ($\lambda = -1$) de la première zone de Brillouin.

Il faut noter que ces points $\overrightarrow{k_{mn}^+}$ (respectivement $\overrightarrow{k_{mn}^-}$) sont tous équivalents au point K (K') et ce par simple translation d'une combinaison de vecteurs de base de l'espace réciproque $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$.

Au voisinage des points K et K' , la relation de dispersion (I.4) peut être approximée à l'ordre 1 par :

$$E_{\pm}(\vec{k}) \cong \pm \hbar v_F |\delta \vec{k}| \text{ avec } v_F = \frac{3a}{2\hbar} t \dots\dots\dots (I.6)$$

Où $\hbar = \frac{h}{2\pi}$: la constante de Planck réduite, et v_F est la vitesse de Fermi de l'ordre de $10^6 m.s^{-1}$ pour le graphène [20], et $\vec{k} = \Gamma \vec{K} + \delta \vec{k}$ avec $|\delta \vec{k}| \ll |\Gamma \vec{K}|$. Les signes $-$ et $+$ correspondent aux bandes π et π^* respectivement (c'est à dire aux bandes de valence et de conduction). L'équation I.6 montre que la relation de dispersion est linéaire autour des points K et K' , constituant ainsi une analogie avec l'équation de Dirac dans le cas de fermions de masse nulle. Ainsi, les points de contact situés en K ou K' sont dénommés points de Dirac, et la structure zoomée sur la figure I.5 c'est le cône de Dirac. On peut comprendre l'expression "fermions de Dirac de masse nulle" en rappelant que l'énergie E d'une particule relativiste de masse m et de quantité de mouvement p est telle que $E^2 = m^2 c^4 + p^2 c^2$ avec c la vitesse de la lumière. Pour les particules sans masse l'énergie s'écrit $E = \pm p c$, expression qui se compare aisément avec l'équation I. 6. A noté toutefois que dans le graphène $v_F \simeq c/300$. C'est cette analogie qui est à l'origine des expressions "fermions de Dirac de masse nulle" ou "électrons pseudo-relativistes" pour qualifier les états électroniques du graphène proches du niveau de Fermi. Dans ce manuscrit nous nous limitons à dire que dans le graphène le spectre des quasiparticules à proximité du niveau de Fermi a la forme d'un "cône de Dirac".

La méthode de calcul "*ab initio*" développés par Varchon et al. [19], a permis d'obtenir la structure de bandes du monoplan de graphène isolé (Figure I.6a), suivant le parcours Γ - M - K - Γ représenté par le triangle en bleu dans la première zone de Brillouin hexagonale (Figure I.6b). Au point de haute symétrie K de la zone de Brillouin (point de Dirac), les bandes π et π^* se touchent au niveau de Fermi ($0eV$), (ligne pointillée en noir) et la relation de dispersion $E(k)$ est linéaire (E : énergie et k : module du vecteur du réseau réciproque). Une relation de dispersion linéaire est caractéristique du monoplan de graphène. La figure I.6(c) montre la structure de bandes suivant le parcours $M/2$ - K - $\Gamma/4$ pour le cas du graphène (courbe, noire), biplan de graphène (en empilement AB , courbe verte) et graphite (courbe bleue). Dans le cas du biplan de graphène et du graphite, la relation de dispersion est parabolique au point K et il existe un écart entre les bandes π et π^* , plus bas pour le biplan de graphène ($\sim 0.33eV$) que pour le graphite ($\sim 0.70eV$) [19].

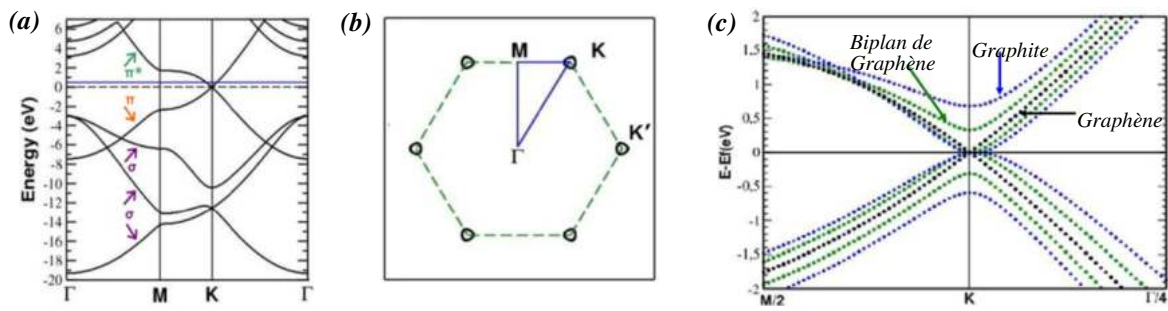


Figure I.6. (a) Calcul "ab initio" de la structure de bandes d'énergie du graphène isolé. Les bandes σ , π et π^* sont indiquées par les flèches violette, orange et verte respectivement. (b) Première zone de Brillouin qui montre les points de haute symétrie Γ , M, K et K'. (c) Calcul "ab initio" des structures de bande pour le graphène, biplan de graphène et graphite autour du point K et au voisinage du niveau de Fermi. Images issues de [19].

Des mesures de conductivité électrique du graphène ont révélé des mobilités des porteurs de charge supérieures à $200.000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ à basses températures [22] ; Ces valeurs sont largement supérieures à celles des autres matériaux conducteurs, métalliques ou semi-conducteurs aux mêmes températures. La mobilité importante des porteurs de charges dans le graphène conférerait aux dispositifs électroniques tels que transistors et autres, des vitesses de fonctionnement des transistors à base de graphène seront supérieures à celles des transistors à semi-conducteurs.

À plus hautes températures [23], la résistivité du graphène augmente tout de même par suite de la diffusion des porteurs par les modes d'ondulations transverses TA (Transverse Acoustic) mentionnés ultérieurement lors de l'exposition des propriétés mécaniques du graphène. A cet effet le feuillet de graphène n'est pas complètement plan, en raison des fluctuations thermiques (Figure I.7) [24].

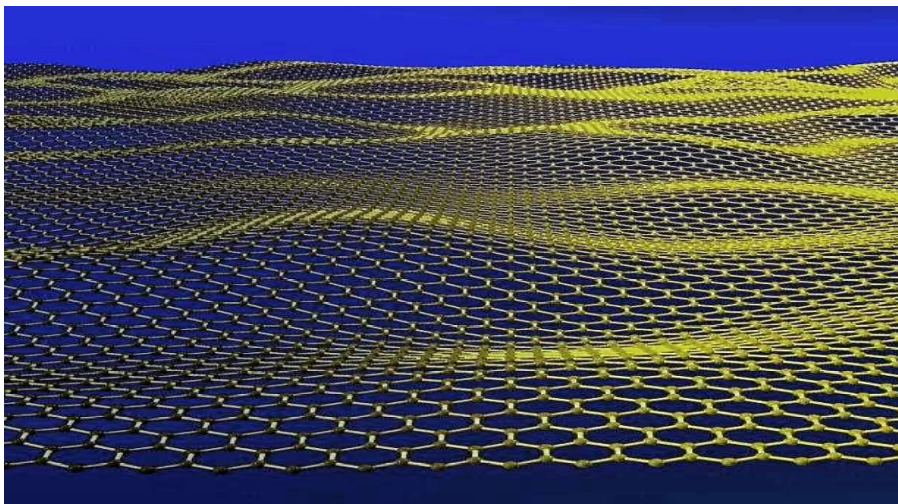


Figure I. 7. Ondulations transversales du graphène [24].

I.2.4 Propriétés optiques du graphène

Les propriétés optiques du graphène sont tout aussi fascinantes que les propriétés électroniques desquelles elles découlent, car autant répondent-elles remarquablement bien aux lois fondamentales, autant réservent-elles un potentiel de découverte de phénomènes nouveaux.

Nous mentionnerons seulement une des propriétés optiques spectaculaires du graphène. Elle concerne sa "transmission optique" dans le visible. Des mesures ont montré que le graphène atténue la lumière visible d'environ 2.3% [24, 25], C'est une diminution substantielle pour une seule couche atomique de matériau. On peut donc "voir" un fragment de graphène "à l'œil nu" dans un microscope optique en repérant l'atténuation (Figure I.8a).

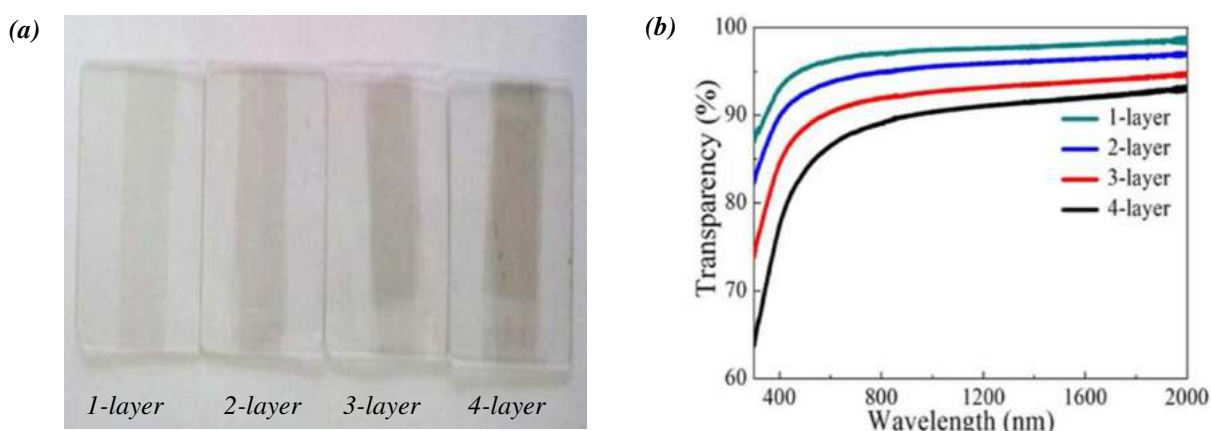


Figure I. 8. (a) Echantillons de graphène composés d'une seule couche à quatre couches couverts de substrat de quartz. (b) Spectres de la transmittance du graphène pour les différents échantillons [25].

Si on utilise plusieurs couche imbriquées l'une sur l'autre On constate que la transparence diminue par quanta réguliers de $\sim 2.3\%$ pour chaque couche ajoutée [24, 25], cette atténuation peut se disculper comme suit : L'absorption de photons d'énergie supérieure à $2|E_F|$ induit des transitions verticales entre les bandes π et π^* du cône de Dirac, c'est-à-dire que la quantité de mouvement transférée par le photon est négligeable par rapport à la quantité de mouvement de l'électron. Les transitions interbandes sont responsables de la fameuse conductivité optique universelle du graphène monocouche qui est observable sur une gamme d'énergie s'étendant d'environ $2|E_F|$ (généralement dans l'infrarouge) au visible. Dans ce régime, la conductivité optique du graphène est facilement calculable et peut être exprimée uniquement en fonction de constantes fondamentales. Pour une incidence normale, la transmittance T d'un feuillet de graphène est donnée par : [26]

$$T = \left(1 + \frac{2\pi\sigma}{c}\right)^{-2} \dots\dots\dots (I.7)$$

Avec : e la charge élémentaire de l'électron, σ est La conductivité dynamique, elle est interprétée comme suit :

$$\sigma = \frac{e^2}{4\hbar} \dots\dots\dots(I.8)$$

Pour la constante de structure fine α , elle est exprimé comme suit :

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \dots\dots\dots(I.9)$$

La transmittance T en fonction de α devient :

$$T = \left(1 + \frac{\pi\alpha}{2}\right)^{-2} \dots\dots\dots(I.10)$$

Ce qui nous donne un résultat approximatif de T :

$$T \approx 1 - \pi\alpha \approx 0.977 \dots\dots\dots(I.11)$$

Nous pouvons écrire aussi :

$$1 - T \approx \pi\alpha = \frac{\pi e^2}{\hbar c} \approx \frac{\pi}{137} \approx 0.023 \dots\dots\dots(I.12)$$

Dans le graphène monocouche, les transitions interbandes $\pi \rightarrow \pi^*$ répondant à l'approximation du cône de Dirac produisent une conductivité optique constante (pour un faisceau normal à la surface) de $e^2/4\hbar$ (ou $1 - T = \pi\alpha$) [26], à condition que l'énergie du photon soit largement supérieure à $2|E_F|$. Pour du graphène à deux ou plusieurs couches, la transmittance dans une gamme spectrale excluant les transitions entre les sous-bandes devrait être simplement égale à $1 - T = N\pi\alpha$ où N est le nombre de couches du graphène [28].

Expérimentalement, il a été vérifié par Nair et al. [27] et Mak et al. [28] que l'absorbance du graphène est, pour la plus grande part, indépendante de la fréquence de la lumière, et ce, du proche-infrarouge jusqu'au visible (environ 0,5 - 1,5 eV). Mak et al. ont trouvé une atténuation de $1 - T = (2,28 \pm 0,14)\%$, en excellent accord avec la valeur universelle attendue de $\pi\alpha = 2,29\%$ [28]. De même, Nair et al. sont arrivés à une valeur de $1 - T = (2,3 \pm 0,1)\%$ [27].

La propriété de relativement bonne transparence optique laisse entrevoir une application électro-optique importante. Il s'agit de la combiner avec la haute conductivité électrique de type métallique du graphène discutée précédemment. On envisage en effet de remplacer les oxydes conducteurs et transparents tel que l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de Zinc (ZnO), l'ITO (Indium Tin Oxide)... utilisé en film mince de moins bonne transparence ($< 80\%$), par le graphène pour réaliser la fonction de transparence contrôlable électriquement dans les affichages par cristaux liquides.

I.2.5 Propriétés mécaniques

La force de rupture intrinsèque d'une feuille unique de graphène présumée sans défaut a été mesurée à 42 N/m [29], ce qui correspond à un module de Young de 1 TPa (cinq fois le module de Young de l'acier de 200 GPa). 42 N étant le poids d'une masse de $4,2 \text{ kg}$, cette force permettrait de supporter le poids d'un gros chat sur un hamac de graphène d' 1 m^2 (lequel pèse 1 mg , le poids d'un poil de moustache du chat !!). À une autre échelle, un film mince de 1 mm d'épaisseur, fait de 3000 feuillets de graphène, supporterait le poids d'un véhicule de plusieurs tonnes. La force de rupture par unité de longueur est la même que celle d'un nanotube de carbone monocouche par unité de longueur de son périmètre. Cette résistance sous traction est telle que des cordes de nanotubes ont été envisagées pour construire des rampes, "ascenseurs" potentiels pour transporter des charges en orbite terrestre ! Une autre propriété mécanique propre au graphène, à l'opposé de la précédente, est son élasticité plutôt molle pour des déformations de flexions transversales illustrées à la figure 1.7 Ces vibrations sont du type ZA (Out of plane, Transverse Acoustic), une des trois familles de phonons acoustiques dont les deux autres sont les phonons longitudinaux LA (In plane, Longitudinal Acoustic) et transverses TA (In plane, Transverse Acoustic). Ces deux derniers ont des coefficients de rigidité beaucoup plus grands que le mode ZA. À faibles amplitudes et à grandes longueurs d'onde, les ondulations ZA n'impliquent aucun allongement des liaisons C-C au premier ordre, seulement une légère déformation angulaire de ces liaisons, en sorte que les fréquences de ces modes sont très basses et que la relation de dispersion (fréquence en fonction du vecteur d'onde) est de type parabolique, où $w = \varepsilon k^2$, k est le vecteur d'onde et ε la constante d'élasticité transverse. Une bonne approximation de la valeur de cette dernière a été mesurée par spectrométrie HREELS (high resolution electron energy loss spectroscopy) par Chuhei Oshima et ses collaborateurs [30], non pas sur le graphène autosupporté lui-même, inconnu à l'époque, mais bien sur une mono-couche de graphite déposée sur un métal (graphène supporté). Par la suite cette donnée élastique empirique a été utilisée pour prédire le rayon de courbure minimum d'un nanotube de carbone monocouche [31] le résultat est de 0.35 nm . Les fréquences des modes de flexion ZA ont tendance à augmenter lorsque le graphène est soumis à une traction parallèle à son plan car cette traction augmente la longueur des liaisons C-C et donc la force de rappel pour les déformations perpendiculaires à ces liaisons. C'est "l'effet membrane" familier dans le cas du tambour ou de la corde tendue des instruments de musique dont les fréquences augmentent avec la tension.

I.2.6 Comparatif des propriétés du graphène

Le graphène, qui fait partie de la nouvelle classe de matériaux cristallins à deux dimensions, possède des propriétés uniques, certaines d'entre elles sont regroupées dans le Tableau I.1.

<i>Propriété</i>	<i>Graphène</i>	<i>Comparatif</i>
<i>Densité de courant</i>	$10^{12} \text{ A.cm}^{-2}$	<i>6 fois supérieur au cuivre</i>
<i>Conductivité électrique (bulk)</i>	$0.96 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	<i>Supérieur au cuivre : $0.60 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$</i>
<i>Mobilité de charges</i>	$2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	<i>La plus importante connue</i>
<i>Conductivité thermique à T° ambiante</i>	5000 W/mK	<i>10 fois meilleure que celle du cuivre (401 W/mK)</i>
<i>Module d'élasticité</i>	$\sim 1 \text{ T Pa}$	<i>Jusqu'à 960 MPa pour des fibres de carbone à module ultra élevé (Ultra-high-modulus)</i>
<i>Force de rupture 2D</i>	42 N/m	<i>Au moins 100 fois plus résistant que l'acier (0.0884-0.40N/m)</i>
<i>Allongement</i>	<i>Jusqu'à 20%</i>	<i>Cristal le plus élastique</i>
<i>Transmission optique</i>	$\sim 98\%$ (G/monocouche)	<i>Standart oxyde indium-étain (ITO) : 85-90%</i>

Tableau I. 1. Etat comparatif des propriétés du graphène [32].

Trois propriétés exceptionnelles du graphène l'imposent comme un des plus intéressants sujets d'étude du moment. La première est une structure périodique parfaite, même si les procédures de réalisation sont très basiques. L'ordre cristallin parfait semble dériver des liens interatomiques forts, qui donnent une substance plus résistante que le diamant, tout en étant très flexible. Cette flexibilité permet à la structure d'accepter une déformation importante avant que les atomes ne se réorganisent dans une autre structure pour minimiser l'énergie résultante de cette déformation. La qualité de ce réseau donne aussi une conductivité électrique remarquable pour le graphène, car ses électrons peuvent circuler sans être ralentis par les défauts de réseau. La deuxième caractéristique exceptionnelle est que les électrons de conduction, en plus du fait qu'ils circulent presque librement dans le réseau, bougent beaucoup plus vite, comme s'ils avaient une masse beaucoup plus petite que les électrons qui circulent dans des métaux et semi-conducteurs normaux. Ces porteurs de charge dans le graphène semblent être des particules gouvernés par des lois de la mécanique quantique relativiste (*QEM*). Actuellement, entre les matériaux solides, on trouve ce type de phénomène seulement dans le graphène. Grâce à ce matériau, les phénomènes *QEM* observables dans la cosmologie et dans les expériences de particules à haute énergie sont étudiables dans les laboratoires de nanotechnologie. La troisième propriété est que le graphène est stable aux échelles nanométriques, ouvrant un chemin vers des dispositifs électroniques ultimes.

I.3 Caractérisation du graphène

Il existe différentes méthodes de caractérisations : thermiques, cristallines, morphologiques, chimiques, physiques, électrochimiques et électriques employées pour étudier les propriétés des différents matériaux et plus particulièrement pour explorer les propriétés des nouveaux matériaux tel le graphène. Pour cela, diverses techniques d'analyse peuvent être envisageable [34], telles que :

- L'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle [*propriétés thermiques*].
- La diffraction des rayons X , la diffraction élastique d'électrons lents (*LEED*), et la spectroscopie Raman [*propriétés cristallines*].
- La microscopie électronique à transmission, la microscopie électronique à balayage et les microscopies à champ proche (*STM* et *AFM*) [*propriétés morphologiques*].
- La spectroscopie par dispersion des rayons X , la spectroscopie d'émission atomique à la flamme, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie du photoélectron [*propriétés chimiques*].
- La spectroscopie *UV-Visible* [*propriétés optiques*]
- La profilométrie [*propriétés physiques*].
- La voltampérométrie cyclique [*propriétés électrochimiques*].
- La spectroscopie par photoémission orientée (*ARPES*) [*propriétés électroniques*].

En ce qui suit nous allons exposer les méthodes de caractérisation des couches de graphène les plus citées en littérature.

I.3.1 La *LEED* "Low Energy Electron Diffraction"

La diffraction élastique d'électrons lents, sous-entendu par la surface cristalline d'un échantillon. Cette technique permet d'étudier la structure atomique des surfaces. Le fonctionnement consiste à envoyer des électrons à sa surface qui sont diffractés, puis sélectionnés par un analyseur et collectés par un écran fluorescent. Cette technique permet aussi d'obtenir des informations sur la symétrie structurale de surfaces cristallines ainsi les différents reconstructions de couches constituant ce cristal.

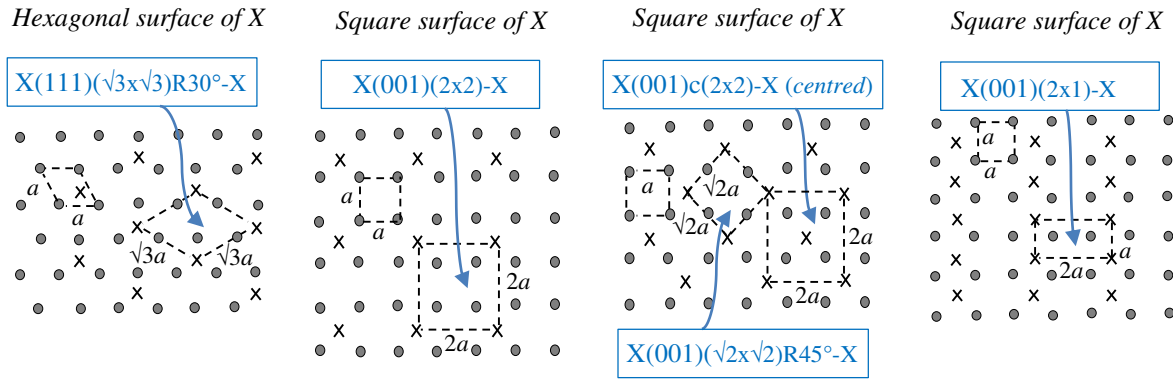


Figure II. 9 Quelques exemples descriptifs des différentes reconstructions d'un élément "X"

La diffraction d'électrons lents repose sur la nature ondulatoire des électrons et leur forte interaction avec la matière, selon l'expression de la longueur d'onde de De Broglie :

$$\lambda = h / \sqrt{2mE} [\text{\AA}] \dots\dots\dots (I.12)$$

Pour une énergie E de 25 à 600 eV, la longueur d'onde des électrons est de l'ordre de 0,5-2,5 Å, soit l'échelle des distances interatomiques. Ainsi, lorsque les électrons sont diffractés à la surface de l'échantillon, ceux dont le vecteur de diffusion est égal à un vecteur du réseau réciproque forment une figure de diffraction sur l'écran fluorescent. Celle-ci représente donc l'image du réseau réciproque de la surface cristalline.

Un exemple de l'utilisation de cette méthode de caractérisation est le suivi de l'évolution de la croissance de graphène épitaxié sur carbure de silicium (SiC) qui est l'une des méthodes de production du graphène (exposée ultérieurement), mais présente quelques limitations. Ainsi, elle est peu sensible à la présence de défauts de surface.

Pour le cas du graphène sur SiC, la technique *LEED* prend en compte l'interaction du faisceau d'électrons avec la maille de graphène. Les spots de diffraction dans les clichés *LEED* montrent alors les signatures qui correspondent au graphène, à la reconstruction $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30^\circ$ (couche tampon) et au substrat $6H\text{-SiC}(0001)$. Un exemple est montré dans la figure I.10.

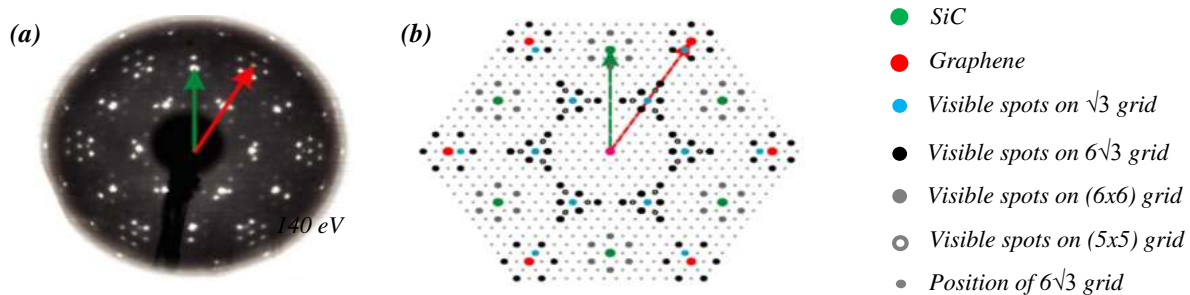


Figure I. 10. (a) Cliché de diffraction du graphène à 140 eV avec deux vecteurs unitaires réciproques pour le SiC (flèche verte) et le graphène (flèche rouge). (b) Diagramme schématisé des spots du cliché de diffraction d'électrons lents du graphène qui permet d'identifier les autres spots présents. Images issues de [34]

I.3.2 L'ARPES (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy)

Cette technique permet d'obtenir seulement une cartographie moyenne de la structure de bandes d'énergie de surface d'un solide et d'identifier de cette façon la présence de graphène à travers la relation de dispersion $E(k)$ linéaire qui montre un cône de Dirac dans le point de haute symétrie "K" de la première zone de Brillouin au niveau de Fermi. Cette technique permet de différencier le graphène selon sa structure (une seule couche, bicouche ou tricouche etc). Les multicouches ne montrent pas un cône de Dirac et présentent des structures de bandes différentes. La figure I.11 montre la différence entre les structures de bandes d'une monocouche et d'une bicouche de graphène [36] obtenues par la technique ARPES.

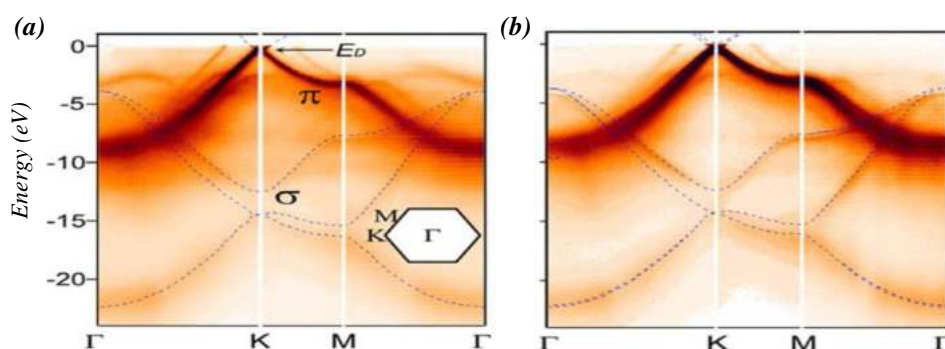


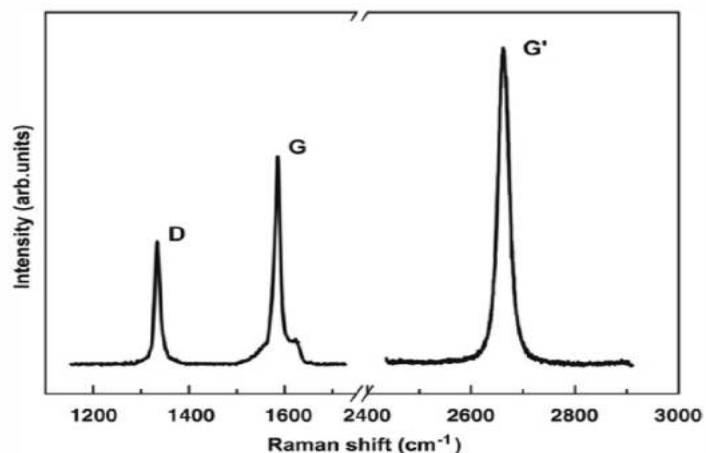
Figure I. 11: Spectres de photoémission ARPES qui montrent la structure de bandes d'une monocouche (a) et bicouche (b) de graphène suivant le parcours Γ -K-M- Γ de la première zone de Brillouin. Images issues de [35].

I.3.3 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet d'identifier le nombre de couches de graphène de façon rapide, mais ne permet pas d'accéder aux caractéristiques structurales. On retrouve dans la figure I.12 un spectre Raman obtenu avec une longueur d'onde d'excitation laser de 514 nm aux bords d'un échantillon de graphène monocouche. On retrouve dans ce spectre les trois principaux pics Raman utilisés pour caractériser le graphène : Le pic D situé à 1350 cm^{-1} , Le pic G situé à 1583 cm^{-1} , Le pic 2D, également appelé D' ou G', situé à 2700 cm^{-1} .

Pour chacun de ces pics, nous présenterons brièvement son origine physique ainsi que les informations pouvant être obtenues par l'analyse de son signal.

Figure I. 12. Spectre Raman à une longueur d'onde d'excitation laser de 514 nm aux bords d'un échantillon de graphène monocouche transféré sur oxyde de silicium sur silicium [36].



Le pic D est associé à la présence de désordre ou de défauts dans l'échantillon. Ce pic provient d'un processus Raman de second ordre, impliquant un phonon et un défaut [36]. La présence et l'intensité du pic D sont donc directement associées aux défauts dans l'échantillon et ce pic n'est normalement pas présent lorsque le spectre Raman est acquis au centre d'un échantillon de graphène de haute qualité cristalline. Dans le cas de la figure I.12, le spectre a été pris aux bords de l'échantillon, qui peuvent toujours être considéré comme contenant des défauts [37]. Ainsi, le rapport des intensités entre le pic D et le pic G (I_D/I_G) est considéré comme une mesure fiable de la densité de défauts contenus dans l'échantillon sondé [38]. De plus, la présence de plis (wrinkles) ou de régions multicouches dans les échantillons de graphène contribue également à l'augmentation du signal du pic D [39]. Ce qui rend difficile l'analyse quantitative de la densité de défauts par spectroscopie Raman.

Pour ce qui est du pic G , il est associé à un mode de phonon doublement dégénéré au centre de la zone de Brillouin du graphène et c'est un processus Raman de premier ordre [36]. La position du pic G varie considérablement en fonction du dopage, ce qui nous permet de l'utiliser comme un indicateur de dopage des échantillons. De plus, l'intensité du pic G est généralement utilisée comme une référence lorsqu'on souhaite utiliser un rapport d'intensité avec les autres pics, tel qu'avec le pic D des défauts. Il est également possible de relier l'intensité intégrée du pic G au nombre de couches de l'échantillon sondé, qui augmente en fonction du nombre de couches de l'échantillon [38]. Nous utiliserons cependant les informations fournies par le pic $2D$ pour l'analyse du nombre de couches de graphène.

Finalement, le pic G' ou $2D$ provient d'un processus de second ordre impliquant deux phonons [36]. Puisque ce pic est situé au double de la fréquence du pic D , certains auteurs l'appellent $2D$ [40] tandis que d'autres préfèrent l'appeler G' puisqu'il est toujours actif et ne dépend pas des défauts [36]. L'analyse du signal du pic $2D$ est très utile pour déterminer la nature monocouche ou bicouche des échantillons.

On retrouve dans la figure I.13 deux spectres Raman placés sur une échelle miroir, la partie supérieure étant un spectre Raman de graphène monocouche et la partie inférieure un spectre Raman de graphène bicouche. La longueur d'onde du laser utilisé est de 532 nm . On peut tout d'abord remarquer sur ces spectres l'absence du pic D , ce qui est attendu pour des spectres acquis cette fois-ci au centre de l'échantillon et non sur les bords. De plus, le rapport d'intensité du pic $2D/G$ diminue grandement lorsqu'on passe du graphène monocouche au graphène bicouche, mais ce rapport varie également en fonction du dopage des échantillons [42]. Il est donc plus fiable de considérer la largeur à mi-hauteur du pic $2D$, qui s'élargit considérablement lorsqu'on passe du graphène monocouche ($\sim 30\text{ cm}^{-1}$) à du graphène ayant plus de deux couches ($\sim 50\text{ cm}^{-1}$).

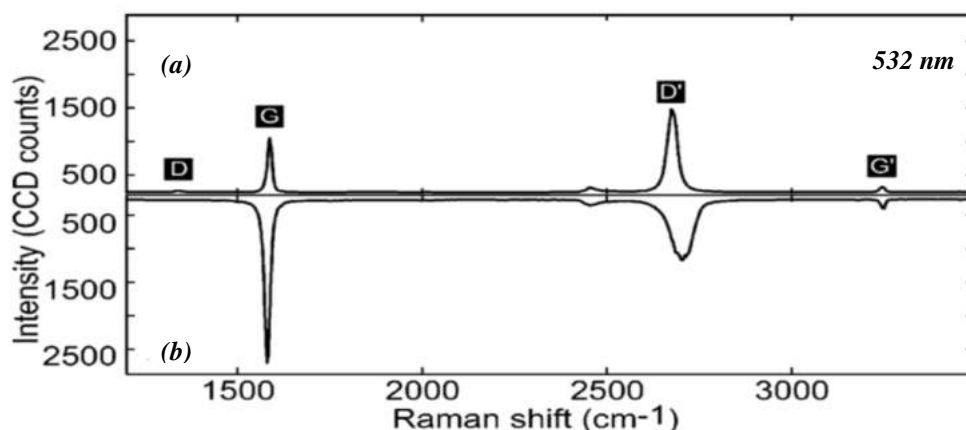


Figure I. 13 Spectres Raman de graphène (a) monocouche et (b) bicouche à une longueur d'onde d'excitation laser de 532 nm. La taille du faisceau est d'environ 400 nm [38].

I.3.4 Microscopies à champ proche : Les microscopies STM et AFM

"Scanning Tunneling Microscopy" et "Atomic Force Microscopy", ce sont deux types de microscopes appartenant à la famille des microscopes à sonde locale (ou à champ proche). Le microscope à effet tunnel (*STM*) et le microscope à force atomique (*AFM*) donnent des informations locales concernant les propriétés électroniques et structurales des surfaces à caractériser. Le *STM* permet d'accéder à la Densité Locale d'États Électroniques (*DLEE*) au voisinage du Niveau de Fermi (*NF*) d'une surface conductrice ou semi-conductrice. Par contre, l'*AFM* donne accès à la topographie réelle de la surface de matériaux de différente nature : isolant, conductrice, semi-conductrice ou même biologique pour une interaction répulsive pointe surface.

Pour la microscopie par force atomique *AFM*, c'est une technique basée sur le déplacement d'une pointe au bout d'un cantilever sur une surface de quelques μm^2 (Figure I.14). Son principe de fonctionnement est basé sur les forces d'attraction et de répulsion entre la pointe et la surface de l'échantillon. Pendant la mesure, la déflexion verticale du cantilever est mesurée par la déviation d'un faisceau laser réfléchi par le cantilever sur un photo-détecteur. Pour contrôler la distance échantillon-cantilever et pour scanner l'échantillon, une cale piézoélectrique est positionnée soit sur le support d'échantillon soit sur le cantilever. Un système de contre-réaction permet de garder une interaction constante afin d'imager la topographie de l'échantillon. Il existe trois modes de mesures : le mode contact, le mode sans contact et le mode "tapping" qui est basé sur des oscillations du cantilever, de l'ordre de la dizaine de nm à une fréquence très proche de sa fréquence de résonance, générées par l'ajout d'un petit élément piézoélectrique. Le contrôle de l'interaction entre l'échantillon et la pointe est basé sur la réduction de l'amplitude des oscillations du cantilever quand la pointe est en interaction mécanique avec la surface.

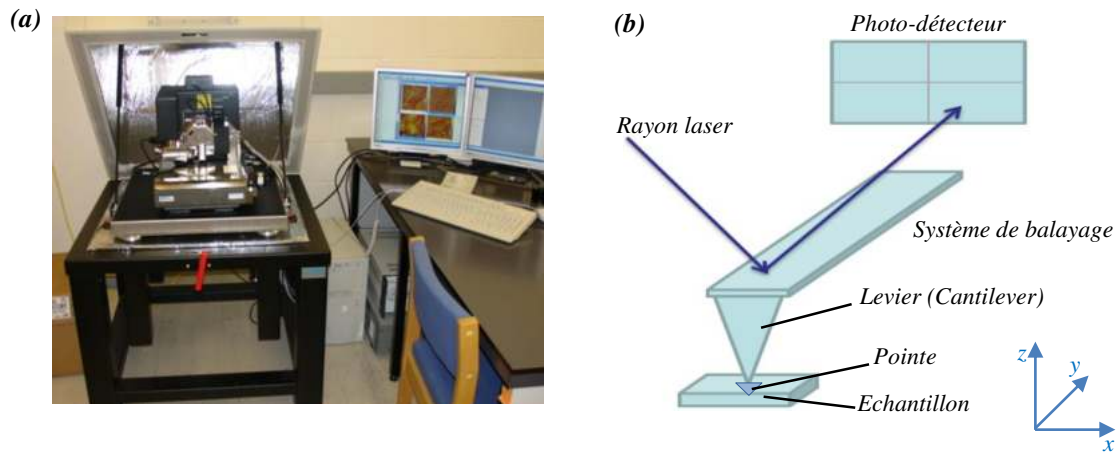


Figure I. 14. (a) Microscope à force atomique AFM à gauche avec un ordinateur de contrôle à droite, (b) Représentation schématique du microscope à force atomique AFM [42].

La microscopie à effet tunnel *STM*, c'est une technique de microscopie très puissante, qui permet de sonder la morphologie et la densité d'états électroniques d'une surface conductrice ou semi-conductrice, et ce avec une résolution spatiale inférieure au nanomètre. Ces informations sont contenues dans le courant tunnel mesuré localement entre la pointe et la surface, lorsque cette jonction est polarisée. Le principe de l'*STM* consiste à approcher une pointe à la surface de l'échantillon (Figure I.15). Contrairement à l'*AFM*, la pointe ne touche pas la surface. En effet, son principe de fonctionnement repose sur la détection d'un courant entre la pointe métallique et une surface conductrice ou semi-conductrice. Lorsque ces deux électrodes sont suffisamment proches l'une de l'autre sans être en contact, à une distance d'à peu près 1 nanomètre et qu'une tension électrique est appliquée, il y a apparition d'un courant tunnel.

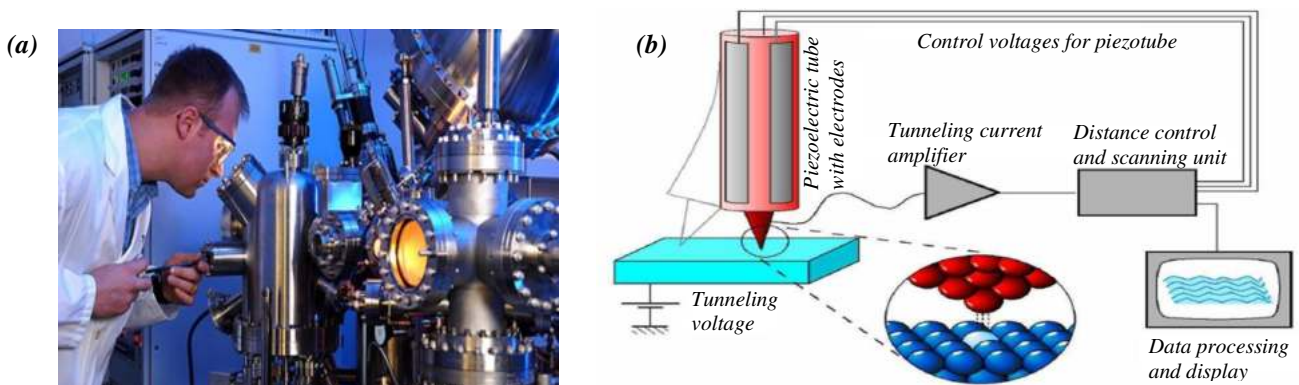


Figure I. 15. (a) Microscope à effet tunnel STM (source de la photo : centre national de recherches du Canada). (b) Représentation schématique du microscope à effet tunnel STM [19].

Ce courant varie de manière exponentielle en fonction de la distance pointe/surface de l'échantillon. Un système de moteurs piézo-électriques balaie, ligne par ligne, la région à examiner. Une boucle d'asservissement oblige la pointe à se déplacer normalement à la surface (axe Z) pour maintenir le courant tunnel constant et réaliser une topographie de la surface. En gardant ce courant entre la pointe et la surface constant avec un système de boucle de contre réaction, la correction verticale appliquée à la pointe permet d'accéder à l'image de la topographie [43]. On peut alors déterminer le profil de la surface avec une précision inférieure aux distances interatomiques. La taille des images peut varier entre 1nm^2 et $20\mu\text{m}^2$. Intrinsèquement, la microscopie à effet tunnel nécessite un échantillon électriquement conducteur. Ceci pose non seulement une limitation mais aussi, éventuellement, de graves problèmes pratiques. Par ailleurs on présente souvent la microscopie à effet tunnel comme une véritable "photographie" des atomes. Cette idée n'est que partiellement vraie. En effet le courant tunnel est directement lié aux propriétés des électrons de la surface. L'image obtenue est donc toujours reliée à la structure électronique de la surface et non pas directement à la position des atomes. Pouvoir discerner ce qui est de l'ordre de la structure cristallographique et ce qui tient exclusivement des propriétés électroniques est toute la difficulté de la technique *STM*.

Des images *STM* ont été obtenues par plusieurs équipes travaillant à basses tensions de polarisation qui constatent le caractère ohmique du monoplan de graphène [44]. La figure I.16(a) montre la maille hexagonale caractéristique du graphène. Des images *AFM* à haute résolution faites par l'équipe de Bennewitz [45] révèlent la quasi-maille 6×6 de la reconstruction $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})R30^\circ$ du *SiC*. Deux années plus tard, la même équipe arrive à obtenir localement la maille du graphène en *AFM* révélée par une maille en nid d'abeille (Figure I.16b) [46].

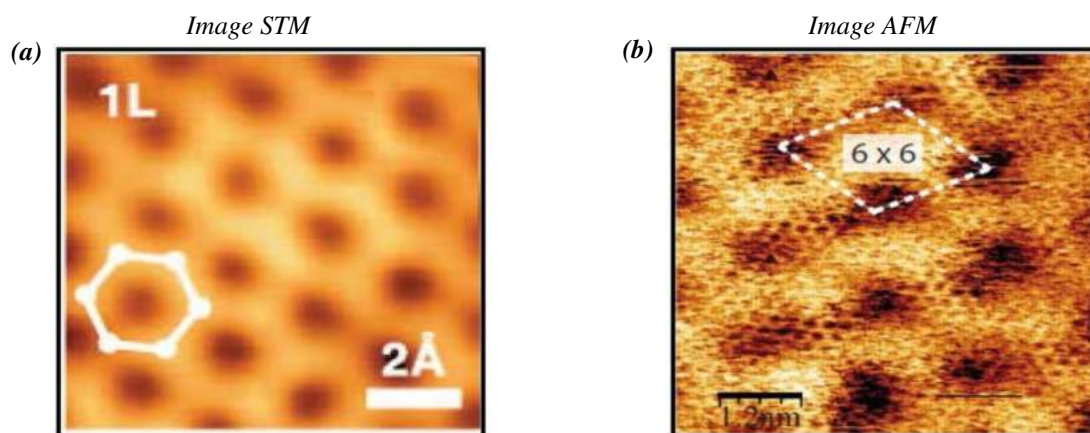


Figure I. 16. (a) Image *STM* du graphène. (b) Image *AFM* du graphène obtenu avec une sonde cantilever équipée d'une pointe en Si [46].

Les deux microscopes *AFM* et *STM* ont fourni depuis leur avènement une très grande quantité de résultats. Aujourd'hui c'est des techniques incontournables de la nano-physique. Ils permettent d'accéder à la structure des surfaces cristallines à l'échelle sub-nanométrique, d'observer dans l'espace réel les différents types de reconstruction que présentent ces surfaces cristallines. Ils permettent aussi l'observation unique des défauts de surface (atome en substitution, lacune, marche) qui modifient localement les propriétés superficielles. On retrouve aussi une section étoffée sur les défauts dans la revue des propriétés électroniques de *Castro Neto et al.* [15].

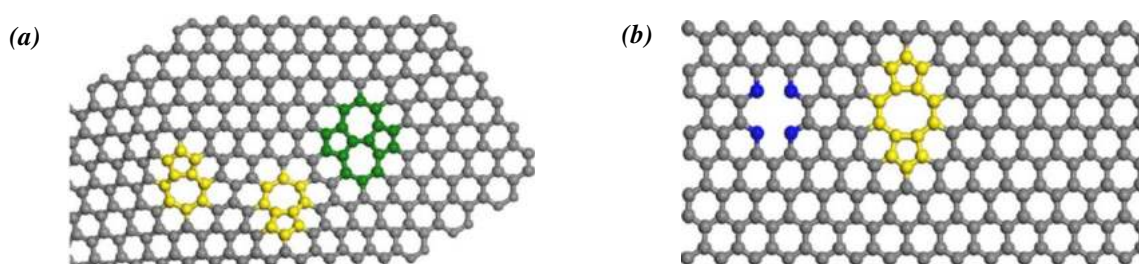


Figure 1.17. Graphène avec défauts topologiques et lacunes. (a) Défaut 5-7 (jaune) et défaut de Stone-Wales (vert). (b) Lacune double (bleu) et sa reconstruction 5-8-5 (jaune). Issus de [47].

Peu de temps après l'invention de l'*AFM*, Dürig et al. [48], en 1986, ont effectué la première tentative de combiner un *AFM* et un *STM*. Cinq années plus tard, Anselmetti et al. [49] développent un microscope à balayage de force et à effet tunnel combiné et basé sur un cantilever de silicium recouvert d'or ou de platine pour éviter l'oxydation de la pointe. Ils montrent la capacité de leur microscope à obtenir des images *STM* à haute résolution avec une cartographie de force enregistré de façon simultanée. En 2000, Giessibl [50] montre que si on fait un contact électrique entre la pointe et l'électrode du bras libre du diapason, ce capteur permet de mesurer simultanément les forces d'interaction et le courant tunnel entre la pointe et la surface (conductrice ou semi-conductrice) avec des petites amplitudes d'oscillation. Il s'agit donc d'un nouveau microscope combiné qui donne des informations sur la structure de la surface et ses propriétés électroniques de façon simultanée. Plus récemment une autre sonde basée sur un résonateur longitudinal extensionnel (*LER*) constitué de deux barreaux de quartz est proposé commercialement : le capteur "*Kolibri*" [51].

Avec le microscope à sonde *STM/AFM* combiné, les échantillons de graphène sont étudiés sous ultra vide à température ambiante en utilisant une sonde locale et un capteur, et utilise deux préamplificateurs courant-tension pour traiter les signaux provenant du courant tunnel et du capteur. Cela permet d'étudier de façon simultanée la topographie et les propriétés électroniques et mécaniques de la matière à l'échelle sub-nanométrique.

I.3.5 Mesures par effet Hall

L'effet Hall est une technique de caractérisation électrique très utilisée pour analyser les films conducteurs et semiconducteurs. Cette technique permet de déterminer le type du matériau, sa résistivité, sa mobilité et sa concentration en porteurs libres. Avant d'aborder la technique de mesure par effet Hall, il est utile de rappeler les ingrédients physiques de "l'effet Hall classique", découvert par Edwin Hall (en 1879). Il montre expérimentalement que sous champ magnétique un courant induit une tension dans la direction perpendiculaire et que ce courant est proportionnel au champ magnétique appliqué (Figure I.18a). La tension Hall apparaît sur les faces latérales du barreau, elle est proportionnelle à la vitesse de déplacement des porteurs de charge.

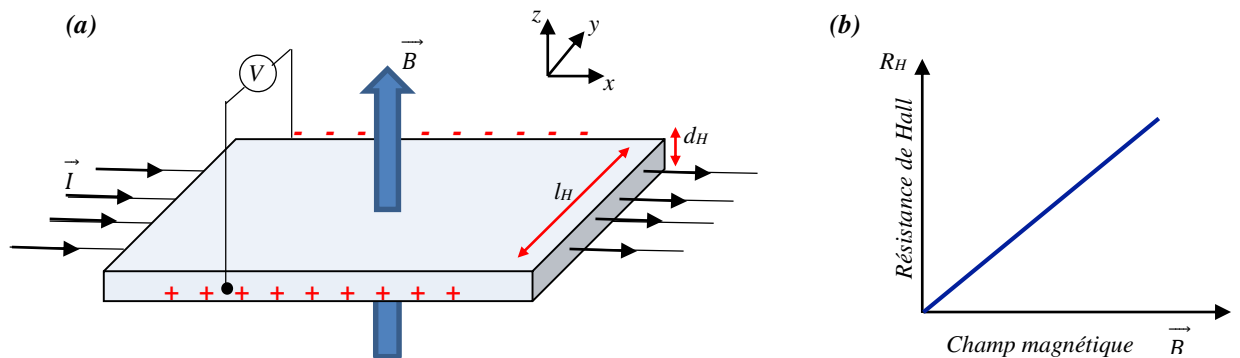


Figure I. 18. Effet Hall classique. (a) Système bidimensionnel d'électrons sous champ magnétique. (b) Variation de la résistance de Hall en fonction de B.

Le principe de l'effet Hall repose sur deux forces : force magnétique de "Lorentz" et force électrique de "Hall" dans un conducteur parcouru par un courant et soumis à un champ magnétique.

On sait qu'un champ magnétique agit sur les charges en mouvement. Le courant qui traverse le matériau conducteur est produit par des charges (les électrons libres) qui se déplacent avec une vitesse que l'on notera $\vec{v}$. Ces électrons sont donc soumis à une force :

$$\vec{F}_m = e \cdot \vec{v} \wedge \vec{B} \dots\dots\dots (I.13)$$

Il en découle un déplacement d'électrons et une concentration de charges négatives sur l'un des côtés du matériau ainsi qu'un déficit de charges négatives du côté opposé. Cette distribution de charge donne naissance à la tension Hall V_{Hall} ainsi qu'à un champ électrique E_H . Ce champ électrique est lui-même responsable d'une force électrique qui agit sur les électrons :

$$\vec{F}_e = e \cdot \vec{E}_H \dots\dots\dots (I.14)$$

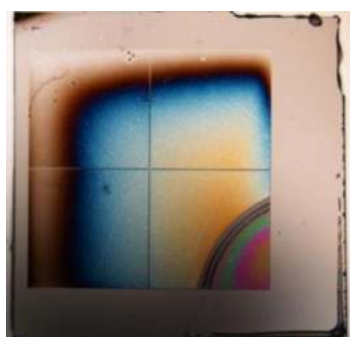
L'équilibre est atteint lorsque la somme des deux forces est nulle (Deuxième loi de Newton) c-à-d :

$$\vec{E}_H = \vec{v} \wedge \vec{B} \dots\dots\dots (I.15)$$

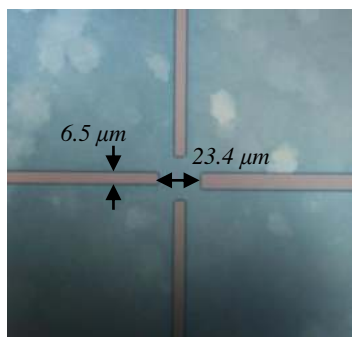
A ce champ de Hall correspond la tension V_{Hall} . Pour la résistance de Hall, Il s'agit simplement du ratio de la tension de Hall sur le courant circulant dans l'échantillon. Noter que la résistance de Hall varie linéairement avec le champ $\vec{B}$ (Figure I.18b).

Expérimentalement La technique de mesures par effet Hall repose sur la méthode et les équations de "Van der Pauw" (ANNEXE I-1).

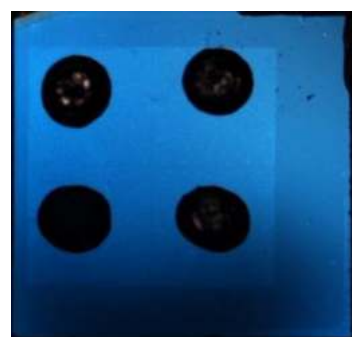
Sous l'effet d'un champ magnétique perpendiculaire à l'échantillon à étudié, un courant est injecté sur deux contacts non adjacents et la différence de potentiel sur les deux autres est mesurée. La tension obtenue donne accès au coefficient de Hall dont sont déduites la densité de porteurs et leur mobilité, à partir de la mesure de résistivité.



Après gravure et avec résine
(objectif x 2.5)



Après gravure et avec résine
(objectif x 50)



Avant mesures sous pointes avec
les billes d'Indium
(objectif x 2.5)

Figure I. 19. Photos du processus de lithographie du trèfle de Hall sur un échantillon graphitisé [42].

La géométrie du motif est appelée géométrie *Van der Pauw* ou *trèfle de Hall* pour sa ressemblance avec un trèfle à quatre feuilles. Il est réalisé en salle blanche, le procédé consistant à photolithographier le trèfle de Hall sur l'échantillon. Une résine est déposée sur le graphène, puis exposée sous un rayonnement *UV* pendant 4 secondes. Après révélation, la gravure plasma supprime le graphène non protégé par la résine et l'échantillon est enfin nettoyé pour ôter tout résidu de résine. Quatre billes d'indium sont posées sur les quatre plots puis recuites à 200°C sous Ar/H_2 afin d'assurer un contact ohmique avec les pointes du banc de mesures (Figure I.19). Pour passiver la surface, un dépôt de nitrure de silicium Si_3N_4 est effectué à la température de 300°C et d'une épaisseur de 50 nm . Ainsi nous pouvons réaliser des mesures de transport par effet Hall.

I.4 Production du graphène

Théoriquement, un cristal idéal bidimensionnel (2D) ne peut pas exister. En effet, il y a plus de 70 ans, les travaux de Peierls en 1934 [52] et Landau en 1937 [53] ont démontré que tout système strictement 2D est thermodynamiquement instable. Toutefois, il n'est pas exclu qu'un tel système puisse exister dans un espace tridimensionnel, la présence du substrat ou de déformations spatiales pouvant suffire à stabiliser la structure. A partir des années 90 le carbone a suscité un regain d'activité avec la découverte du fullerène et des nanotubes de carbone. , des essais ont été menés sans succès pour former quelques plans [54]. En 2004, un monoplan de graphène a pu être isolé. Actuellement il y a plusieurs méthodes de préparation du graphène qui peuvent se grouper en deux voies (Figure I.20) : la première voie est l'approche *Bottom-up*, dans cette approche partant du plus petit pour aller vers le plus grand. Cette approche exploite cette capacité qu'ont les atomes sous certaines conditions à se regrouper pour former des nanostructures. Cette formation spontanée d'îlots à partir d'atomes déposés sur une surface homogène correspond au phénomène d'auto-assemblage d'atomes. La seconde correspond à la voie *Top-down*, contrairement à l'approche *bottom-up*, dans l'approche *top-down* allant du plus grand au plus petit, les nanostructures sont réalisées par une succession d'étapes technologiques issues de la microélectronique.

A partir de 2004, l'équipe de Manchester a réussi à isoler un plan de graphène par la méthode dite exfoliation (Approche *Top-down*) et démontrer ses propriétés électroniques [23]. Simultanément, une équipe d'Atlanta a étudié le graphène fabriqué à l'aide d'une autre technique de fabrication, la sublimation du Si dans le SiC [55]. Depuis, il existe plusieurs techniques permettant l'obtention du graphène nous citerons dans ce qui suit les techniques les plus utilisées actuellement telle que l'exfoliation, la graphitisation et la CVD.

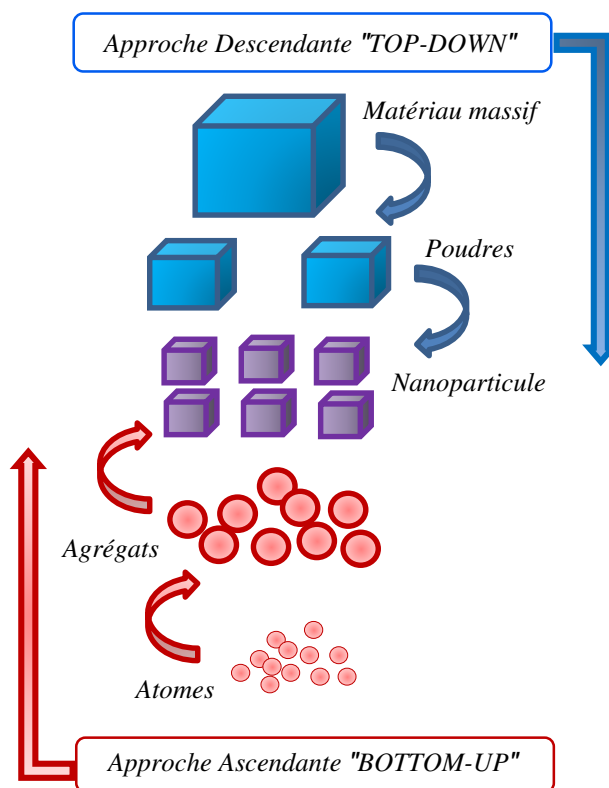
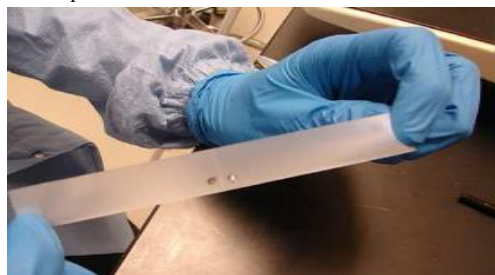


Figure I. 20. Les deux approches de fabrication de nanostructures.

I.4.1 Exfoliation mécanique sèche "dry mechanical exfoliation"

Les premiers échantillons de graphène ont été obtenus par microclivage de graphite pyrolytique hautement orienté "*HOPG: Highly Ordered Pyrolytic Graphite*" [23], qui permet d'obtenir des échantillons de haute qualité cristalline, mais de dimension de l'ordre du micromètre [23] (Méthode assez "artisanale"). Cette méthode est appelée aussi "Scotch tape technique" (Figure I.21).

1- Graphite sur du scotch



2-Replier le scotch et défaire



3-coller le scotch sur du SiO₂



4-Enlever le scotch du SiO₂

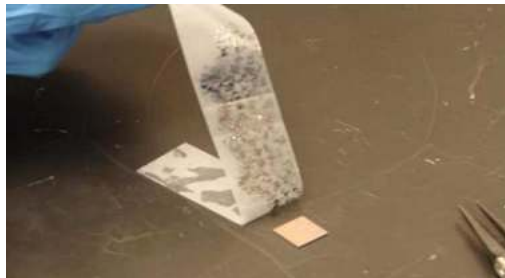


Figure I. 21. Clivage du graphite par la méthode du "Scotch tape" [56].

Le transfert du composé du graphite vers un substrat d'oxyde de silicium SiO_2 facilite sa caractérisation, car un phénomène d'interférence optique à la surface de la couche de SiO_2 permet d'observer une variation significative de la couleur du graphite en fonction de son épaisseur [57]. Il est ensuite possible de déterminer le nombre de couches de graphène en utilisant un microscope optique. On retrouve dans la figure I.22 des images en microscopie optique d'un film de graphite obtenu par microclivage de graphite pyrolytique hautement orienté transféré sur SiO_2 , et un agrandissement de la région où il peut y avoir du graphène.

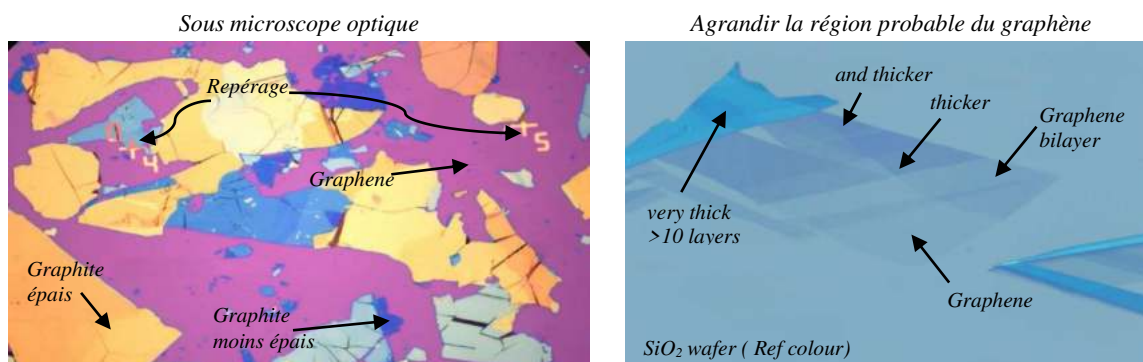


Figure I. 22. Images en microscopie optique du film de graphène transféré sur SiO_2 [56].

I.4.2 Exfoliation mécanique humide ou liquide "Wet exfoliation"

Appelée aussi "Liquid-phase-exfoliation : *LPE*". Le principe de l'exfoliation liquide est de partir d'une poudre de graphite que l'on incorpore dans une solution. On apporte ensuite de l'énergie mécanique pour séparer les feuilles de graphène du bloc de graphite. Une dispersion des feuillets de graphène (flakes), c-à-d le graphène en suspension, peut être produite par ultrason du graphite dans de l'eau [58] ou dans des solvants organiques [59]. Cette exfoliation par voie liquide fonctionne via la formation, la croissance et l'effondrement de bulles d'air dans le liquide en raison de fluctuations de pression : "la cavitation". Les forces de cisaillement hydrodynamiques associées à la cavitation provoquent l'exfoliation du graphite en flakes (Figure I.23).

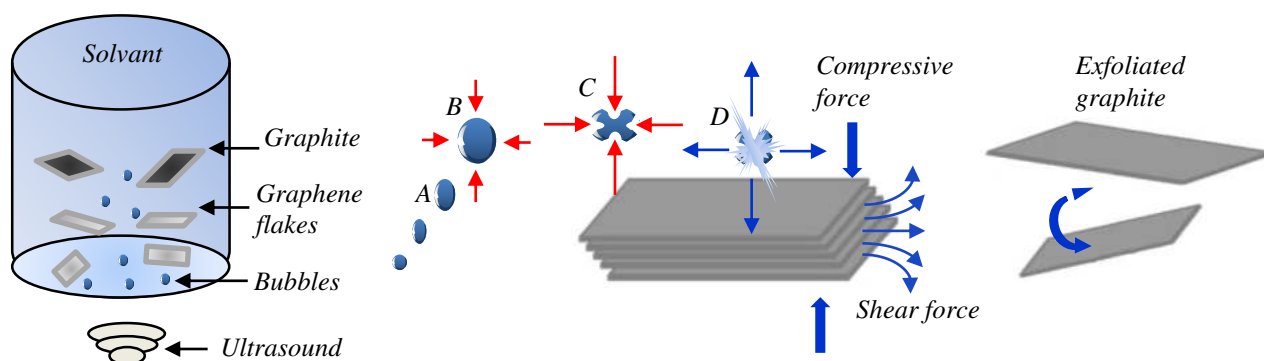


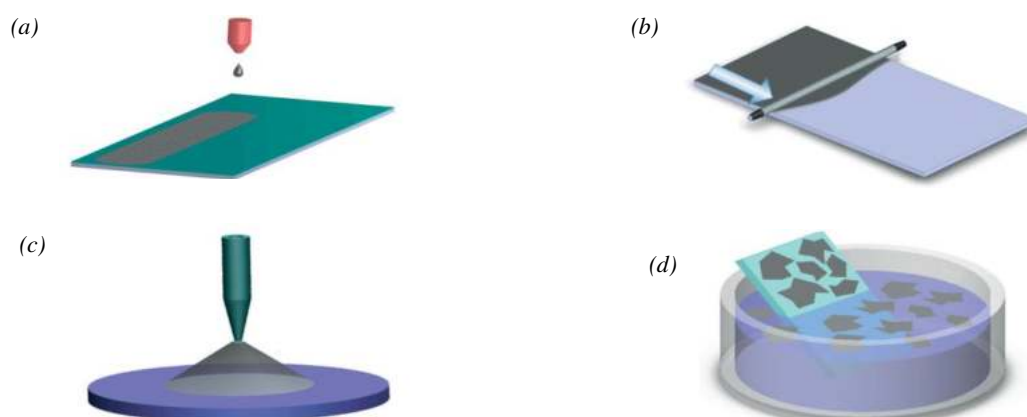
Figure I. 23. Schématisation de l'exfoliation mécanique liquide [60].

La formation de bulles microscopiques se fait en début de la cavitation ultrasonique (formation de cavités dans un liquide : phase A). Pendant la deuxième phase de compression ultrasonore (phase B) l'énorme pression exercée sur la bulle en formation, comprime cette dernière et augmente sa température (Phase C), jusqu'à son implosion, qui génère une grande libération d'énergie (phase D). L'énergie de l'impact (onde de choc), provoquée par l'implosion de la bulle atteint les structures se trouvant à proximité, induisant une interaction mécanique.

La conclusion est qu'il y a exfoliation de feuillets de graphène dès la première minute, mais plus les ultrasons durent longtemps plus la solution est concentrée en feuillets de graphène. L'exfoliation par voie liquide crée très peu de mono feuillet ; il y a une majorité de multi-feuillets et de morceaux de graphite. Pour sélectionner les feuillets les plus fins, une étape de centrifugation est réalisée pour créer un gradient d'épaisseur dans la solution [61]. En effet les feuillets de graphène sont en suspension dans le solvant et finissent par rejoindre le fond de la solution. On obtient alors une répartition des feuillets où les plus petits et les plus fins sont en haut de la solution le "surnageant" et les plus gros et épais sont en bas de la suspension le "fond". Par la suite on prélève le surnageant, qui est la partie claire de la suspension, pour réaliser des dépôts et des analyses. L'avantage de réaliser

une centrifugation est l'obtention rapide de feuillets de graphène peu épais. Par contre cela rend la production de feuillet de graphène peu efficace vu que seulement 5% de la poudre de graphite utilisée initialement est récupérée lors de cette étape. Les flakes épais peuvent être éliminés par différentes stratégies basées sur l'ultracentrifugation.

L'*LPE* est peu coûteuse et facile à manipuler ne nécessite pas de substrats de croissance coûteux. En outre, c'est un moyen idéal pour produire, des films minces [58] et des composites. Le matériau obtenu, qui est la suspension, peut être déposé sur différents substrats (rigide ou flexible) par différentes méthodes [62] : par "drop casting" c-à-d dépôt par gouttes (Figure I.24a), par "Rod coating": revêtement par la suspension du graphène *LPE* avec une tige souvent métallique (Figure I.24b), par "Spray coating": enduction par pulvérisation (Figure I.24c), par "Dip coating": dépôt par trempé (Figure I.24d).



*Figure I. 24. Méthode de dépôts (a) drop casting : impression par jet d'encre. Dépose des gouttelettes d'encres de graphène *LPE* sur des substrats avec une précision accrue par rapport à d'autres approches. (b) Rod coating: Revêtement de graphène *LPE* par tige. Dans ce procédé de revêtement, une barre métallique est utilisée pour appliquer de manière contrôlée la suspension de graphène sur le substrat. (c) Spray coating : revêtement par pulvérisation. La suspension de graphène (encre) est déposée à travers l'air sur le substrat par un dispositif de pulvérisation. (d) Dip coating: dépôt par immersion de graphène *LPE*. Le substrat est immergé dans la suspension (encre) de graphène pour obtenir une couverture uniforme [62].*

D'autre méthode émerge sur la scène industrielle du dépôt du graphène *LPE* telle que le dépôt par sérigraphie, par impression à jet d'encre, filtration sous vide. Les flakes *LPE* ont une taille limitée en raison à la fois du processus d'exfoliation, qui induit une fracture dans les surfaces, et du processus de purification, qui sépare les gros flocons non exfoliés. À ce jour, les *LPE-SLG* (Single layer graphene issus par *LPE*) ont généralement une surface inférieure à $1 \mu\text{m}^2$ [58].

I.4.3 Sublimation du silicium depuis la surface du carbure de silicium (SiC)

Cette technique de fabrication de graphène est appelée aussi la graphitisation sur SiC. L'intérêt au carbure de silicium pour les applications électronique est apparu en raison de ses propriétés électriques remarquables (Tableau I.2) : champ électriques de claquage élevé, conductivité thermique voisine de celle du cuivre, c'est est un semi-conducteur à bande interdite large ceci permet de fabriquer des composants pouvant supporter des tensions importantes en évacuant efficacement la chaleur. Ces propriétés sont très intéressantes pour des applications à hautes températures et à fortes puissances là où d'autres matériaux ne fonctionnent plus. Le SiC est actuellement aussi utilisé pour la fabrication du graphène.

<i>Propriété</i>	<i>Si</i>	<i>C</i>	<i>3C-SiC</i>	<i>4H-SiC</i>	<i>6H-SiC</i>
<i>Bande interdite (eV)</i>	1.12	5.45	2.3	2.96	3.4
<i>Vitesse de saturation (*10⁷ cm/s)</i>	1	2.7	2.5	2	2
<i>Mobilité Electron / Trou (cm²/V.s)</i>	1200 / 420	1900 / 1600	750 / 40	1000 / 115	370 / 90
<i>Concentration intrinsèque (cm⁻³)</i>	1.45*10 ¹⁰	1.6*10 ⁻²⁷	6.9*10 ⁻⁶	8.2*10 ⁻⁶	2.3*10 ⁻⁶
<i>Constante diélectrique relative</i>	11.9	5.5	9.6	10	9.7
<i>Conductivité thermique (W/cm.K)</i>	1.5	20	4.9	4.9	4.9

Tableau I. 2. Quelques propriétés électriques des Polytypes 3C-SiC, 4H-SiC et 6H-SiC comparées avec celles du Si et C [63].

Dans cette technique de fabrication, le graphène peut être obtenu par un recuit à haute température de monocristaux de SiC [64], c'est le graphène dit "épitaxié". L'épitaxie est une technique de croissance de couches minces orientées par le substrat cristallin sur lequel elles vont croître. La nature chimique de la couche peut être la même que celle du substrat (homoépitaxie) ou différente (hétéroépitaxie). C'est le cas par exemple d'un substrat cristallin de SiC et de la couche épitaxiée de graphène.

Cette technique consiste à graphitiser (thermiquement) la surface d'un cristal de SiC, le principe de cette graphitisation repose sur la sublimation du silicium : lors du chauffage de la surface, L'énergie de sublimation du Si étant plus faible que celle du C, le silicium s'évapore et le carbone resté en surface se réorganise en couches de graphène. Cette technique permet d'obtenir, de manière contrôlée, une monocouche ou une bicouche de graphène, voire un plus grand nombre de couches quasiment découplées. Le processus de graphitisation diffère suivant la face utilisée C ou Si en termes de structure cristallographique du SiC. Avant d'entamer cette technique de production de graphène Un brève aperçu au carbure de silicium est nécessaire.

Le *SiC* est un semi-conducteur composé de carbone et de silicium dont le motif cristallographique contient autant de *Si* que de *C*, soit un rapport stœchiométrique égal à 1. Il est très peu présent à l'état naturel, seulement dans certaines roches ou quelques météorites. Le *SiC* disponible aujourd'hui est donc entièrement de synthèse. L'arrangement atomique du carbure de silicium forme des orbitaux hybrides de type sp^3 , où les atomes premiers voisins sont de natures chimiques différentes. Dans le *SiC*, chaque atome de *Si* (respectivement *C*) est entouré par quatre atomes de *C* (*Si*) formant ainsi un tétraèdre régulier (Figure I.25a). Un substrat de *SiC* monocristallin, présente une structure cristallographique qui peut être complexe. Elle peut être décrite comme un empilement alterné de bicouches d'atomes de silicium et de carbone *Si-C*. Il existe différentes façons d'empiler ces bicouches suivant l'axe $\vec{c}$ de façon périodique qui conduisent à différentes structures "polymorphisme" entre elles appelées polytypes. L'orientation cristalline est définie selon les indices de Bravais-Miller. Quand on considère un monocristal dont la normale $\vec{c}$ à la surface est la direction d'empilement des biplans, la structure du *SiC* impose au substrat de se terminer d'un côté par un plan de silicium, il s'agit de l'orientation standard nommée face *Si* et notée (0001) , de l'autre côté par un plan de carbone et on parle alors de face *C* $(000\bar{1})$.

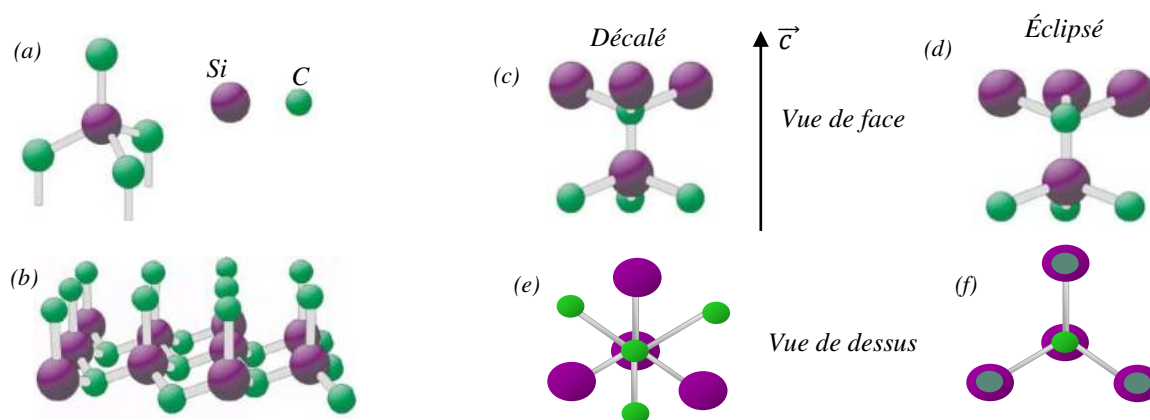


Figure I. 25. Structure atomique du *SiC* : (a) tétraèdre avec un atome de *Si* relié à 4 atomes de *C* ($C-Si = 1.89 \text{ \AA}$); (b) biplan de *C* et *Si* constituant le *SiC*. (c) empilements de 2 tétraèdres en configuration décalée et (d) éclipse (vue de face). (e) et (f) vue de dessus [65].

Les différents polytypes de *SiC* peuvent être rassemblés suivant trois familles qui se différencient par la symétrie de la maille élémentaire : La structure Cubique (*SiC*- β), la structure Hexagonale et la structure Rhomboédrique (*SiC*- α). C'est la notation la plus simple mais aussi la moins précise. Différentes autres notations existent pour identifier plus précisément le polytype de *SiC* ; Donnons un exemple : la face *Si* terminée par des atomes de *Si* sera indexée (0001) pour le *SiC*- α et (111) pour le *SiC*- β . La face *C* terminée par des atomes de *C* sera indexée $(000\bar{1})$ pour le *SiC*- α et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ pour le *SiC*- β . Des résultats expérimentaux montrent que les faces *Si* et *C* ont des propriétés dynamiques

très différentes [71]. Les polytypes les plus étudiés sont : $3C\text{-SiC}(1111)$, $4H\text{-SiC}(0001)$ et $6H\text{-SiC}(0001)$ (Figure I.26a-c). La première lettre indique si l'empilement est de type cubique à face centré (C) ou hexagonale compacte (H) et le nombre indique la périodicité de l'empilement : ABC (3), $ABCB$ (4) et $ABCACB$ (6). La surface d'un tel cristal peut se terminer par du silicium (Face-Si) ou du carbone (Face-C).

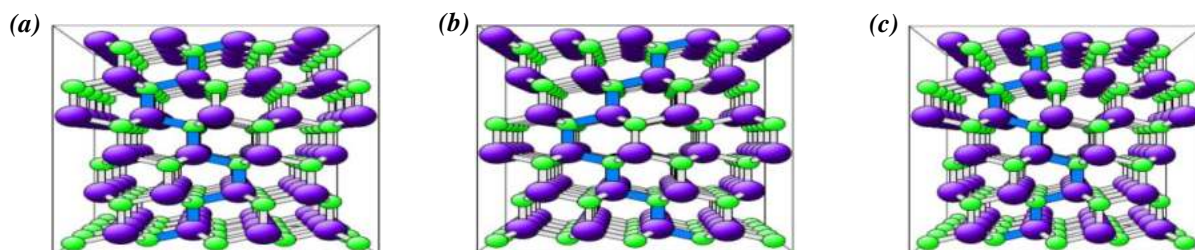


Figure I. 26. Exemples de Polytypes : (a) structure Cubique $3C\text{-SiC}$. (b) hexagonal $4H\text{-SiC}$. (c) hexagonal $6H\text{-SiC}$ [66].

L'intérêt de la graphitisation sur SiC est de pouvoir travailler directement avec les couches de graphène sur leur substrat de croissance semi-isolant de grande surface et compatible avec les procédés technologiques standards sur Si , contrairement à d'autre méthode qui nécessitent un report sur un substrat isolant. La communauté scientifique a trouvé que les études de graphitisation à partir des substrats de $6H\text{-SiC}(0001)$ conduisent à la possibilité de formation de graphène de façon contrôlée par décomposition thermique du SiC ; Deux modes de préparation sont possibles : la préparation contrôlée par recuit sous vide et la préparation par recuit sous argon.

Pour la préparation contrôlée par recuit sous vide la formation de graphène se fait par recuit sous vide d'une surface cristalline du $6H\text{-SiC}(0001)$ à haute température ($T^\circ \sim 1200^\circ\text{C}$) [55]. Le recuit sous vide du SiC conduit à la sublimation des atomes de silicium qui présentent une haute pression de vapeur par rapport aux atomes de carbone. Puis, les atomes de carbone qui restent dans la surface se réorganisent pour former un premier plan d'atomes de carbone qu'on appelle couche tampon (buffer layer) ou "*nanomesh*". Si on continue le recuit, une deuxième couche se développe au-dessous de la couche tampon initiale correspondant à la nouvelle couche tampon, ce qui transforme la couche tampon initiale en graphène.

L'obtention du graphène à partir du recuit sous vide du $6H\text{-SiC}(0001)$ passe par les étapes suivantes : Initialement les substrats de carbure de silicium sont soumis à une attaque par hydrogène ultra pur à une température $\sim 1500^\circ\text{C}$ sous pression atmosphérique afin d'éliminer les rayures de surface. On obtient ainsi une surface non reconstruite (1×1) étagée avec des terrasses planes. Après ce traitement, les échantillons de $6H\text{-SiC}(0001)$ présentent des oxydes superficiels et sont chauffés à $\sim 900^\circ\text{C}$ sous ultravide pour éliminer cet oxyde sous la forme de SiO gazeux et en présence d'un flux de Si pour

éviter de réduire la concentration d'atomes de Si sur la surface. Après ce traitement, une reconstruction (3×3) se développe [67]. Un chauffage additionnel à une température $\sim 1050^\circ C$ en absence d'un flux de Si , conduit à la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Ensuite, en montant la température à $\sim 1150^\circ C$, commence le début de l'évaporation des atomes de Si . Il faut savoir que la formation d'une seule couche de graphène nécessite la quantité d'atomes contenus dans 3.14 bicouches de $6H-SiC(0001)$. Puis, les atomes de carbone restants s'organisent sur la surface du SiC et forment la première couche d'atomes de carbone qui présente une reconstruction $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$. Plusieurs équipes ont obtenus des images STM en travaillant à hautes tensions de polarisation (quelques volts) qui montrent le caractère semi-conducteur de cette reconstruction. De plus, cette couche présente une ondulation superficielle de l'ordre de l'angström dans les images STM [68].

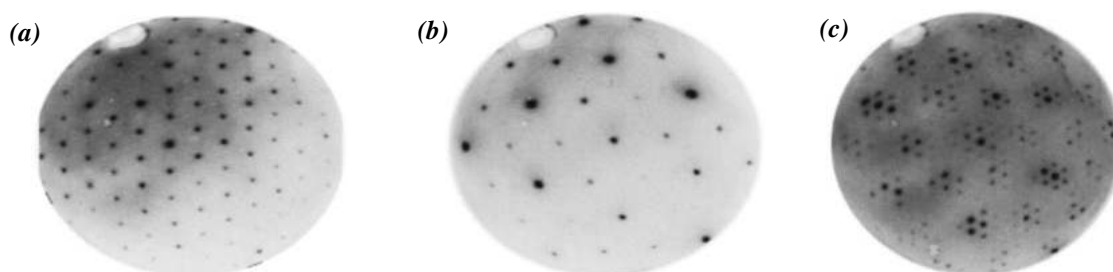


Figure I. 27. Clichés de diffraction $LEED$ des reconstructions de surface du $6H-SiC(0001)$. (a) reconstruction (3×3) développée à $900^\circ C$. (b) reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ développée à $1050^\circ C$. (c) reconstruction $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ développée à $1150^\circ C$. Images issues de [67].

La diffraction d'électrons lents ($LEED$) sur les différents reconstructions de surface du $6H-SiC(0001)$ qui se développent avant la formation du graphène, montrent différentes distributions de taches dans les clichés $LEED$ [67] (Figure I.27a-c).

Aussi, des images STM à haute résolution ont été obtenues sur ces reconstructions et sont montrées dans les figures I.28(a)-(c).

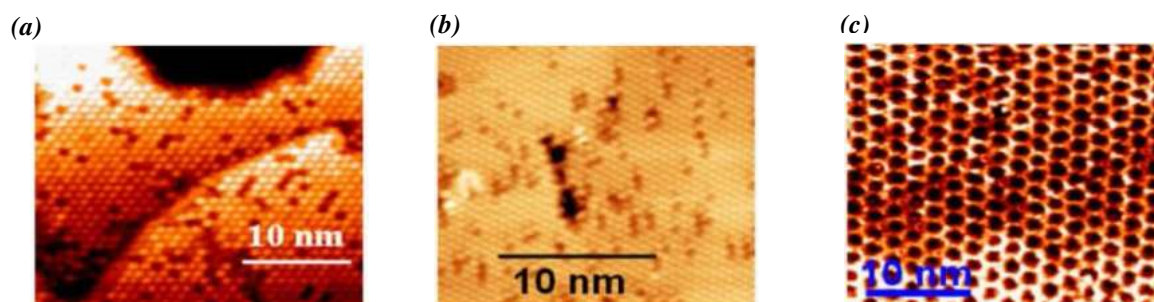


Figure I. 28. Images STM à courant tunnel constante des reconstructions de surface du $6H-SiC(0001)$. (a) reconstruction (3×3) développée à $900^\circ C$. (b) reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ développée à $1050^\circ C$. (c) reconstruction $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ développée à $1150^\circ C$. Images issues de [68].

La reconstruction $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ du $6H\text{-SiC}(0001)$ (couche tampon) est utilisée comme point de départ pour la croissance épitaxiée de couches successives de carbone. Seule la couche de carbone au-dessus de la couche tampon possède des propriétés électroniques similaires (Relation de dispersion $E(k)$ linéaire) au graphène isolé ou monocouche de graphène. Par contre, la valeur de la mobilité électronique dépend du substrat utilisé pour supporter le graphène.

Le graphène se forme en chauffant la couche tampon à une température comprise entre $1200\text{-}1400^\circ\text{C}$ [44]. A cette température, les atomes de Si contenus dans trois doubles plans mixtes Si-C se subliment et la nouvelle couche tampon se forme au-dessus du substrat SiC . L'ancienne couche tampon devient alors la seconde couche d'atomes de carbone qui possède des propriétés voisines du graphène déposé sur un substrat solide. La formation d'une bicouche ou une tricouche de graphène nécessite des températures de recuit plus élevées : $T^\circ=1200^\circ\text{C}$ (monocouche de graphène), $T^\circ=1250^\circ\text{C}$ (bicouche de graphène) et $T^\circ=1300^\circ\text{C}$ (tricouche de graphène), utilisant un substrat $6H\text{-SiC}(0001)$.

Pour la préparation par recuit sous argon, c'est une technique récente basée sur le recuit sous une atmosphère d'argon du substrat cristallin du $6H\text{-SiC}(0001)$. La présence d'argon réduit la vitesse de sublimation du Si (décomposition thermique du SiC plus lente) car les atomes de Si évaporés retournent vers la surface à cause des collisions avec les atomes d'argon. Effectivement, la présence de l'atmosphère d'argon, permet la sublimation de Si à des températures $\sim 1500^\circ\text{C}$, alors que sous vide, la désorption de Si commence à 1100°C . Donc, une température de croissance supérieure permet l'amélioration de la restructuration de la surface avant la formation du graphène ce qui conduit à la formation de grandes terrasses de graphène par rapport à la préparation par recuit sous vide. La température de recuit et la pression d'argon jouent un rôle important dans la fabrication de ces grandes surfaces homogènes de graphène.

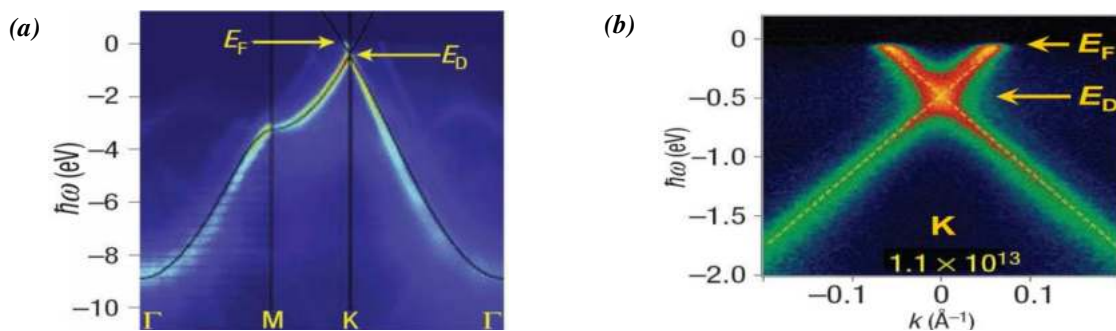


Figure I. 29. Clichés ARPES obtenus sur un échantillon graphitisé de $6H\text{-SiC}(0001)$ qui révèlent la structure électronique d'un monoplan de graphène. (a) Structure de bandes expérimentale selon $\Gamma\text{-M-K-}\Gamma$. La bande π du graphène est très visible. E_F est l'énergie de Fermi et E_D est l'énergie du point de Dirac. La courbe noire est la structure de bandes du graphène simulée selon la méthode des liaisons fortes. (b) Zoom autour du point K qui révèle la structure en "cône de Dirac" [19].

I.4.4 Croissance du graphène par CVD "Chemical Vapor Deposition"

La croissance *CVD* "dépôt chimique en phase vapeur" a pour but de déposer une couche mince sur un substrat à partir de réactifs gazeux. Cette technique est caractérisée par le dépôt de couches fines conductrices, semi-conductrices ou isolantes à partir d'une réaction chimique des réactifs introduits dans la phase gazeuse.

Il existe plusieurs types de réacteurs *CVD*, ils sont tous utilisés pour le dépôt des couches minces mais chaque type fonctionne sous des conditions de pressions et températures différentes. Ce sont principalement : le réacteur *APCVD* "Atmospheric Pressure *CVD*" ou *CVD* à pression atmosphérique ($P = 1\text{ bar}$), le réacteur *LPCVD* "Low Pressure *CVD*" ou *CVD* à basse pression car les dépôts réalisés dans ce réacteur s'ont réalisés à une pression $P < 1\text{ bar}$, le réacteur *HPCVD* "High Pressure *CVD*" ou *CVD* à haute pression, les réactions chimiques se font à des pressions $P > 1\text{ bar}$ et le réacteur *LECVD* c'est le *CVD* assisté par laser.

Dans un réacteur *CVD*, il se produit des phénomènes physico-chimiques depuis l'introduction des réactifs gazeux dans le réacteur jusqu'à l'extraction des espèces produites. Ces phénomènes se résument par les étapes suivantes :

- Transport des précurseurs gazeux dans le réacteur.
- Réactions chimiques entre les précurseurs gazeux à l'intérieur du réacteur (à hautes températures).
- Dépôt au contact avec le substrat des espèces chimiques qui participent aux réactions.
- Evacuations des espèces gazeuses produites par les réactions chimiques.

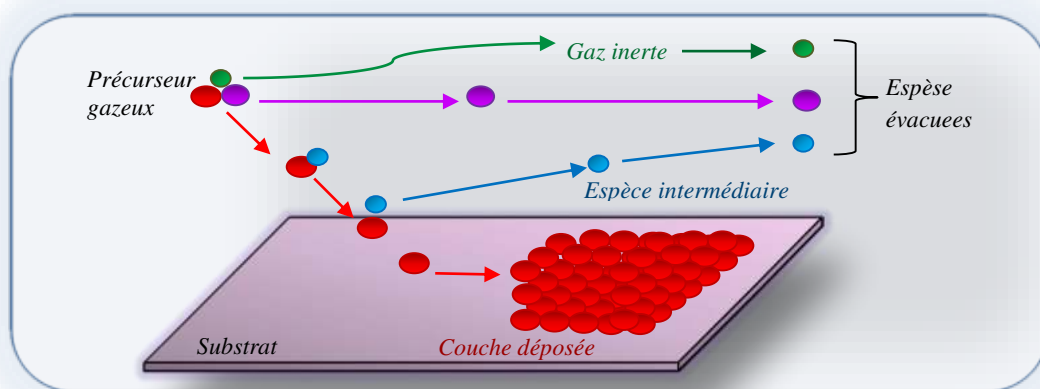


Figure I. 30. Phénomènes physico-chimiques dans un réacteur *CVD*.

Pour obtenir un dépôt de bonne qualité par *CVD*, une optimisation de certains paramètres est nécessaire. Ces paramètres sont : La durée de la réaction chimique, la température à l'intérieur du réacteur, les débits des espèces gazeuses et la pression pour les *CVD* à basse pression. Les valeurs de ces paramètres dépendent aussi de la géométrie du four et du type du précurseur utilisé.

La croissance du graphène par *CVD* permet de produire du graphène par la décomposition à haute température d'hydrocarbures précurseurs gazeux (tel le méthane, propane, acétylène, éthylène...), ou de précurseurs liquides (Méthanol, Ethanol,...) [69], ou d'un précurseur solide contenant le carbone (tel le polyméthacrylate de méthyl), sur différents substrats métalliques (catalyseurs). Les métaux permettant la réalisation de cette technique ne sont pas nombreux ; il y a le cobalt (*Co*), l'iridium (*Ir*), le platine (*Pt*), le nickel (*Ni*) et le cuivre (*Cu*) [39]. Les métaux les plus utilisés actuellement vu la qualité du graphène produit, le coût financier et les propriétés mécaniques est le cuivre et un degré moins le nickel. Les autres métaux ont été abandonnés en partie à cause des plis formés lors de la croissance des feuillets de graphène qui rendent les films de graphène discontinus [70].



Figure 1. 31. Système utilisé pour la croissance *CVD* de graphène. (a) Entrée des gaz précurseur. (b) Chambre de croissance. (c) Système de pompage. Image issues de [71].

Pour synthétiser le graphène, il faut bombarder la surface du métal qui est chauffée à haute température, environ 1000°C , à l'aide de gaz d'hydrocarbures qui vont se décomposer à la surface en atomes de carbones simples et un résidu gazeux dû à la décomposition du gaz. Les atomes de carbone issus cette décomposition peuvent former du graphène.

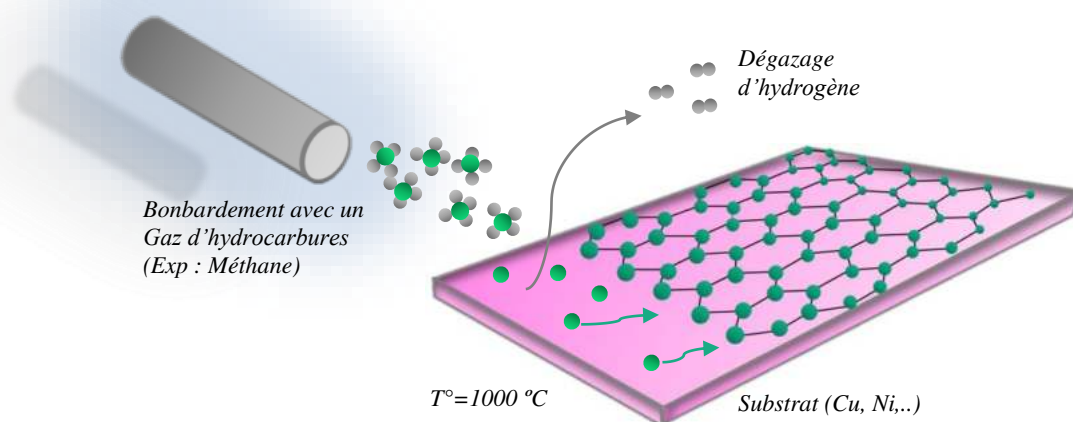


Figure 1. 32. Principe du dépôt par *CVD* (La molécule de méthane est dissociée à la surface du métal).

La croissance de graphène sur des films de nickel a été réalisée de façon indépendante en 2008 par A. Reina et al. [72] et par K.S. Kim et al. [73]. Dans ces deux articles, un film de nickel d'environ 300 nm a été évaporé par faisceau d'électrons sur un substrat d'oxyde de silicium sur silicium. Ces substrats sont ensuite placés dans le système de croissance et chauffés à une température variant entre 900 et 1000 °C en présence d'argon [73] ou d'un mélange d'argon et d'hydrogène [72]. La présence d'argon permet une élévation de la température et apporte une meilleure qualité finale au graphène. Suite à ce recuit, Reina et al. ont observé que le film de nickel présentait des grains monocristallins d'une taille variant entre 1 et 20 μm . Pour la croissance, les procédés utilisés par Reina et al. et par Kim et al. sont très semblables ; les échantillons sont exposés durant 7 (10) minutes à un flot de méthane:hydrogène:argon de 50:65:200 sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute) (méthane:hydrogène de 25:1500 sccm), puis refroidi à température pièce en présence d'argon. Suite à la croissance, le transfert des films de graphène vers des substrats comportant 300 nm d'oxyde de silicium SiO_2 sur silicium facilite la caractérisation, car un phénomène d'interférence optique à la surface de la couche de SiO_2 permet d'observer une variation significative de la couleur du graphène en fonction du nombre de couches [57]. Il est ensuite possible de déterminer le nombre de couches de graphène en utilisant un microscope optique. Les figures I.33(a) et I.33(b) montrent qu'il existe une corrélation entre la morphologie du film de graphène et celle du film de nickel.

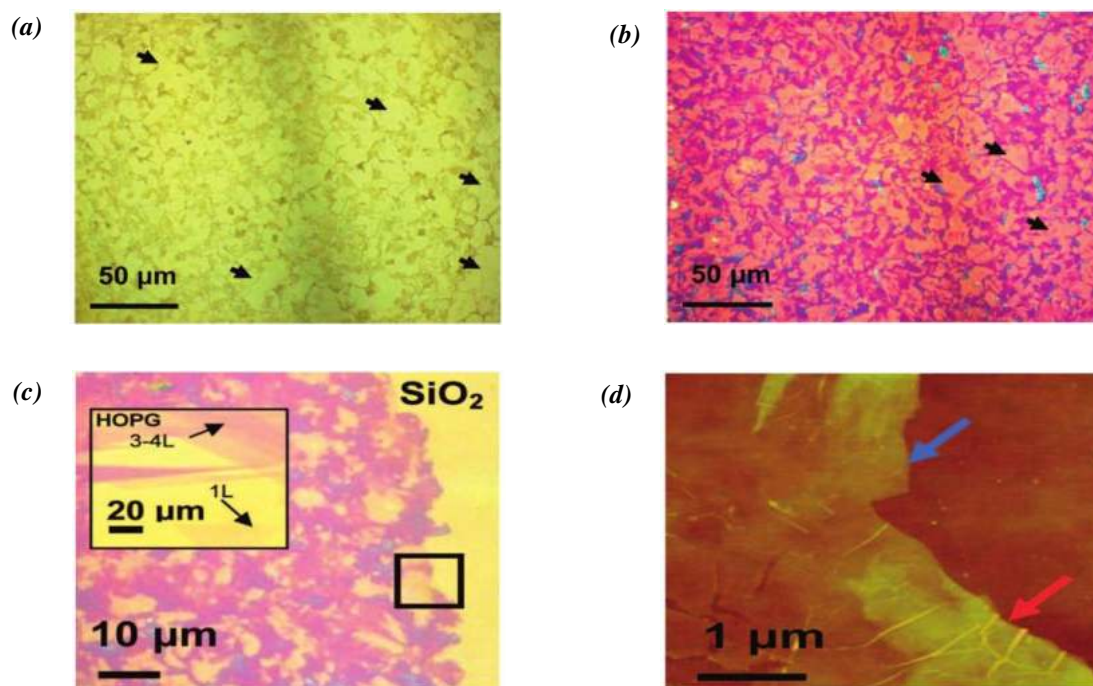


Figure I.33. (a) Images en microscopie optique du film de graphène sur nickel. (b) et (c) Film de graphène transféré sur SiO_2 . (d) Image en microscopie AFM correspondant à la zone encadrée dans l'image (c), la flèche rouge (bleue) correspond à la région violet (rose) de la figure (c). Image tirée de [72].

Les régions contenant 1 ou 2 couches de graphène (apparaissant en clair sur les images) ont des dimensions semblables aux plus gros grains du nickel (identifiés par des flèches noires), tandis que les régions comportant plusieurs couches de graphène se situent plutôt près des joints de grain du film de nickel [72]. La figure I.33(d) en microscopie *AFM* permet également d'observer la formation de plis (wrinkles) à la surface du graphène, qui sont causés par une différence entre les coefficients d'expansion thermique du nickel et du graphène [73].

Finalement, des mesures en spectroscopie Raman de films de graphène transférés sur SiO_2 présentées dans les deux articles montrent une faible intensité du pic *D* situé à 1350 cm^{-1} , associé aux défauts dans le graphène, ce qui implique un film de graphène de haute qualité cristalline. Des mesures d'épaisseur de films de graphène obtenus selon un procédé similaire ont été réalisées en microscopie électronique à transmission en balayage par H.J. Park et al. et ces résultats ont montré qu'environ 2% de la surface était constituée de graphène monocouche tandis que la majorité de la surface était constituée de graphène multicouche (plus de 10 couches) [74]. L'utilisation de nickel comme support de croissance permet d'obtenir une croissance complète d'un film de graphène de même dimension que le film de nickel utilisé et principalement composé de graphène multicouche.

Pour la croissance *CVD* de graphène sur les feuillets de cuivre, la première croissance a été publiée en 2009 par X.Li et al. [39]. Des feuillets de cuivre de $25\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur ont tout d'abord été chauffés à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ en présence d'hydrogène. Un flot de méthane est ensuite introduit dans la chambre de croissance pour un temps de croissance d'environ 30 minutes. Par la suite, les échantillons sont refroidis jusqu'à la température ambiante. Par la suite, les échantillons sont caractérisés par microscopie électronique à balayage (*MEB*) et par microscopie optique illustré sur la figure I.34. L'observation de l'image 1.34(a) montre la présence de plis et d'îlots de graphène multicouche. La présence de plis traversant les joints de grain du cuivre prouve que le film de graphène est continu et uniforme.

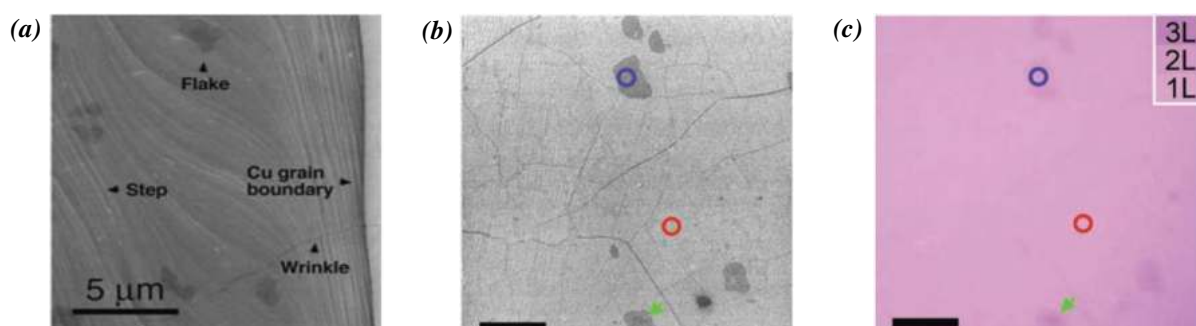


Figure I.34. (a) Image en microscopie électronique à balayage *MEB* de graphène sur cuivre. (b) Graphène sur oxyde de silicium. (c) Image en microscopie optique du même échantillon que dans l'image (b). La barre d'échelle de ces images représente $5\text{ }\mu\text{m}$. Image Tiré de [39].

Suite au transfert du film de graphène sur un substrat de 300 nm de SiO_2 sur silicium, une analyse optique permet de montrer que 95 % de la surface est composée de graphène monocouche, tandis qu'environ 4 % de la surface est du graphène bicouche, qui est observable sous la forme d'îlots plus foncés sur les images I.34(b), (c) [39]. L'utilisation de spectroscopie Raman permet également de confirmer la faible densité d'îlots multicouches.

Nous avons éclairci plus au moins le processus de croissance *CVD* de graphène à base de méthane sur nickel et sur cuivre. Nous avons vu que la croissance sur nickel permet d'obtenir une couche complète de graphène principalement multicouche. Pour ce qui est de la croissance sur cuivre, réalisable à faible pression ou à pression atmosphérique, l'optimisation des paramètres de croissance permet d'obtenir des échantillons de graphène monocouche à plus de 95%. L'avantage principal de l'utilisation de films minces de nickel ou de cuivre est qu'ils sont simples à dissoudre et permettent de transférer des couches de graphène de même dimension que le substrat métallique employé pour la croissance. L'utilisation de feuillets de cuivre a d'ailleurs permis de transférer des échantillons d'aussi grande dimension que 75 cm de diagonale (Figure I.35), tel que montré par Bae et al. [75].

Le transfert du graphène vers un substrat donné implique généralement trois étapes. Le graphène est tout d'abord renforcé à l'aide d'un support mécanique car, Malgré les propriétés mécaniques exceptionnelles du graphène [39], son épaisseur de quelques couches atomiques rend difficile, voire impossible, le transfert d'échantillons de graphène de l'ordre du centimètre sans entraîner la rupture du matériau. La deuxième étape consiste en la dissolution du feuillet métallique utilisé lors de la croissance, généralement du cuivre. La dernière étape consiste à la récupération de l'ensemble graphène-support mécanique sur le substrat désiré, suivi du retrait du support mécanique. Chacune de ces étapes doit être optimisée afin de permettre un transfert de graphène sans création de défauts ou de déchirures et sans contamination. Le support mécanique le plus fréquemment utilisé pour transférer du graphène obtenu par croissance *CVD* est un polymère : le polyméthacrylate de méthyle "poly(methyl methacrylate) : *PMMA*", choisi par Reina et al. [72] et par Li et al. [39].

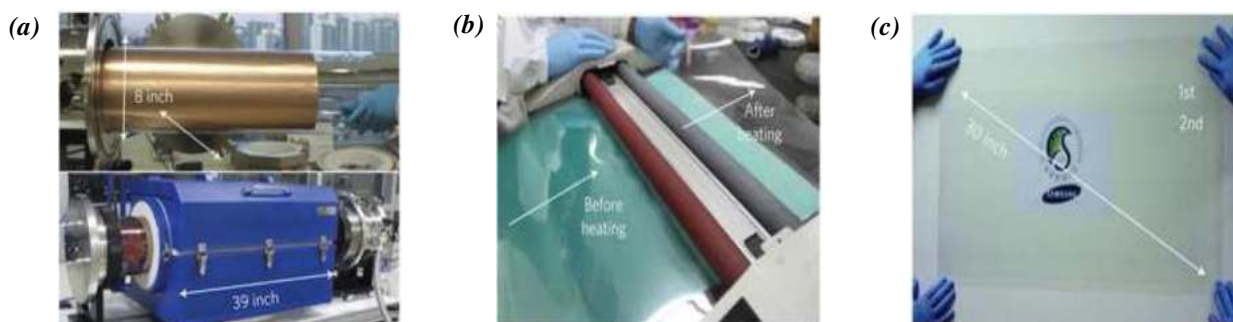


Figure I. 35. Production du graphène par *CVD* sur cuivre. (a)dispositif de croissance. (b) transfert. (c) échantillons de Feuillet de graphène (75 cm de diagonale). Image issue de [75].

La popularité du *PMMA* est explicable par plusieurs raisons. Tout d'abord, ce polymère peut être appliqué par un simple dépôt par tournette (spin coating). L'épaisseur de la couche de *PMMA* peut être ajustée de façon à être suffisamment résistante mécaniquement tout en demeurant flexible, ce qui garantit une bonne conformité entre le graphène et le substrat. Suite au dépôt, le *PMMA* est généralement recuit durant quelques minutes à une température d'environ 130°C . La dissolution du *PMMA* suite au transfert est simple et laisse la surface de graphène pratiquement exempte de résidus. Bien que le *PMMA* soit le support mécanique le plus fréquemment utilisé, il existe d'autres types de support mécanique tel que l'utiliser d'un ruban à adhésif thermique (thermal release tape), qui perd ses propriétés d'adhésion lorsque chauffé à une température d'environ 100°C . Ce type de support permet de remplacer l'étape de dissolution du polymère par une simple étape de chauffage. L'utilisation de ces rubans a permis de réaliser le transfert de films de graphène de très grande dimension (Figure I.35) [75]. Cependant, cette méthode laisse une quantité de résidus à la surface du graphène, ce qui est un inconvénient comparativement à l'utilisation de *PMMA* [75].

Pour ce qui est de l'étape de dissolution du feuillet métallique, différentes solutions chimiques sont utilisées. Pour la dissolution du nickel, il est possible d'utiliser une solution aqueuse de chlorure de fer (FeCl_3) ou une solution de HCl [72]. Pour ce qui est du cuivre, plusieurs solutions peuvent être utilisées, telles qu'une solution de nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) [39].

Lorsque le feuillet métallique est complètement dissout, le film de graphène flottant à la surface de la solution est ensuite rincé dans l'eau désionisée puis récupéré directement sur le substrat désiré. Les échantillons sont ensuite séchés [43]. Il est alors possible de retirer le support mécanique. Dans le cas du *PMMA*, l'immersion des échantillons dans un bain d'acétone est généralement utilisée pour dissoudre la couche de *PMMA* [39,69,72]. Il est également possible d'utiliser un recuit à une température d'environ 400°C sous une atmosphère d'hydrogène et d'argon pour éliminer le *PMMA*.

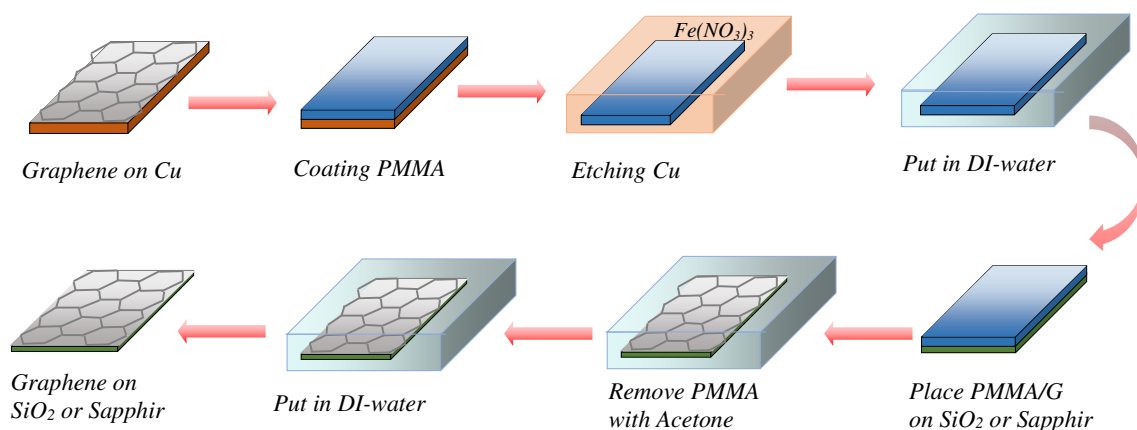


Figure I. 36. Processus du Transfert du graphène.

I.4.5 Préparation du graphène par la méthode de réduction de l'oxyde de graphène

La conversion chimique du graphite en oxyde de graphène suivie par une réduction de l'oxyde de graphène est l'une des méthodes les plus connues et répandues pour produire du graphène avec très peu de feuillets et en grande quantité. D'une manière générale, la méthode consiste à initialement oxyder le graphite en oxyde de graphite, suivie d'une exfoliation en oxyde de graphène (GO) avant d'être réduit thermiquement, chimiquement ou électrochimiquement [76] pour enfin obtenir l'oxyde de graphène réduit (RGO) ou du graphène chimiquement transformé (CCG) (Figure 1.37) [77].

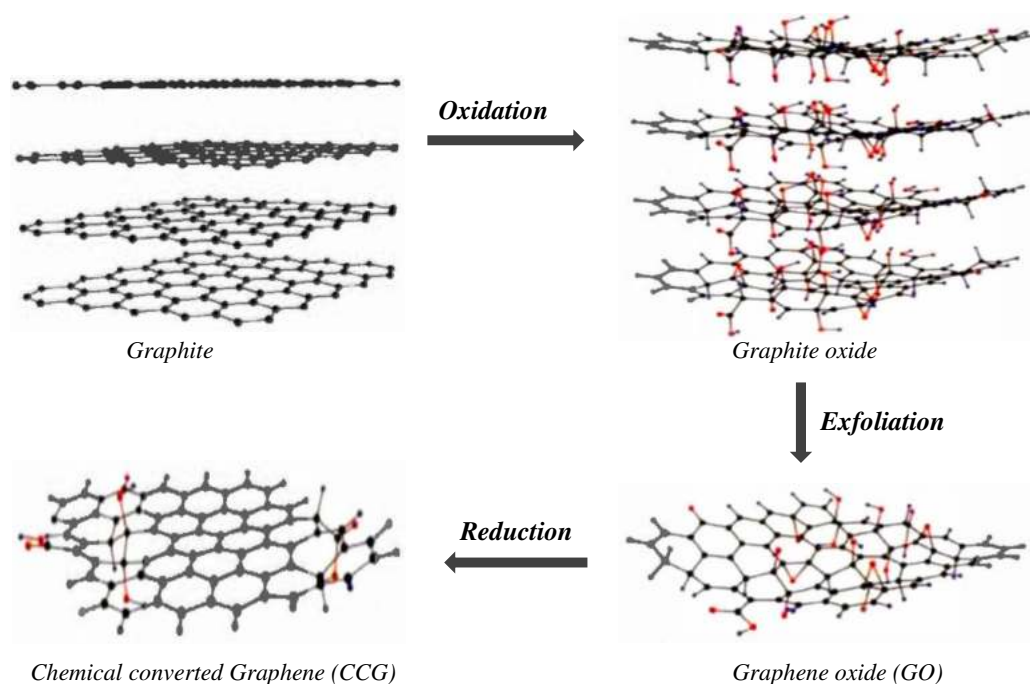


Figure 1. 37. Processus de préparation de l'oxyde de graphène réduit (graphène chimiquement converti) à partir de la trilogie "oxydation-exfoliation-réduction". Un traitement oxydant est initialement réalisé pour générer de l'oxyde de graphite, qui est suivie par une exfoliation pour produire de l'oxyde de graphène. Enfin, une réduction produit l'oxyde de graphène réduit RGO [77].

Dans la plupart des cas, l'oxyde de graphène est produit à partir de la méthode développée par Hummers et Offeman en 1958 qui consiste à traiter le graphite en utilisant un acide concentré tel que l'acide sulfurique, le nitrate de sodium et en présence d'un oxydant fort comme le permanganate de potassium, à des températures variables. L'ajout du peroxyde d'hydrogène à la toute fin de la réaction, dans cette méthode permet de réduire le permanganate et le dioxyde de permanganate résiduels en sulfate de manganèse soluble et incolore. Une fois traitée au H_2O_2 , la coloration de la suspension passe progressivement du brun foncé au jaune vif. Ensuite, le mélange est filtré, lavé avec du HCl pour éliminer les ions métalliques résiduels et abondamment avec de l'eau pure jusqu'à ce que le pH du filtrat soit proche de 7. L'oxyde de graphite est alors exfolié complètement dans l'eau par

ultrasonication pour obtenir l'oxyde de graphène. Le produit final est ensuite obtenu par séchage à l'air ou séchage au four sous vide [78].

La réduction de l'oxyde de graphène pour l'obtention du graphène ou plus précisément de l'oxyde de graphène réduit (*RGO*) est une étape très importante dans le processus de synthèse de certains matériaux graphéniques. L'oxyde de graphène est initialement considéré comme un isolant électrique à cause de la perturbation de sa structure sp^2 . Cependant, il est possible de partiellement restaurer son réseau π - π par un traitement thermique ou via une réduction chimique par un agent réducteur en milieu humide [76]. Plusieurs types de réducteurs tels que l'hydrazine, l'iodure de potassium, le borohydrure de potassium ou de sodium, l'hydroquinone, les composés soufrés, les bases fortes, les amines et certains acides sont couramment utilisés pour réduire le *GO* [79]. Parmi tous ces réducteurs, l'hydrazine fut largement utilisée à cause de sa forte réaction de désoxygénation du *GO* (Figure I.38a).

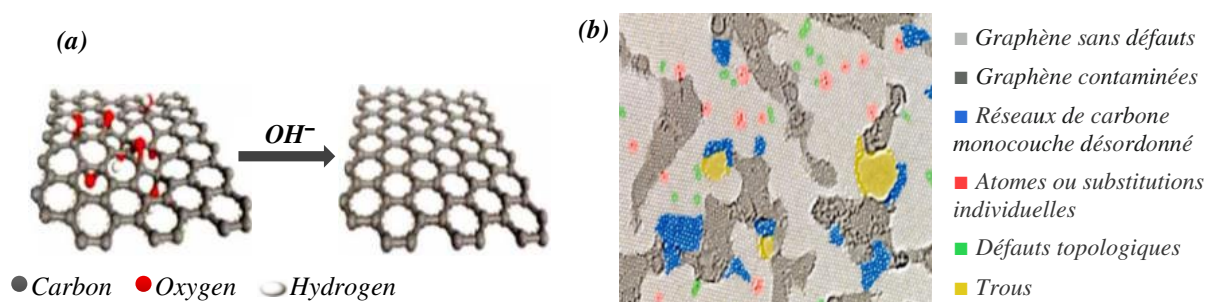


Figure I. 38. Réduction de l'oxyde de graphène (*GO*). (a) Équation schématisée de la désoxygénation de l'oxyde de graphène. (b) Microscopie électronique en transmission d'un mono-feuillet *RGO* teinté de couleurs par endroits pour mettre en évidence les différentes zones caractéristiques du graphène préparé. [77].

Cependant, l'hydrazine demeure sous forme de traces dans le *RGO*, ce qui affecte les performances de l'*RGO*. En plus, il est toxique. Pour remédier à ces inconvénients, plusieurs agents non-toxiques et ayant un pouvoir réducteur fort tels que l'acide ascorbique, le D-glucose, des alcools et l'acide acétique ont été développés dans le but de préparer l'*RGO* [79]. Tous ces agents réducteurs produisent des *RGO* contenant des défauts (Figure I. 38b) qui réduisent les propriétés thermiques et électriques du matériau. Tout récemment, Mohandoss et al. ont développé une approche alternative aux méthodes conventionnelles, qui est économique et qui respecte l'environnement. Cette approche consiste à utiliser la lumière visible fournie par un simulateur solaire pour restaurer la structure graphitique de l'oxyde de graphène en *RGO*.

I.4.6 Autres méthodes de production du graphène et discussion

Au cours de notre recherche sur le thème des méthodes de production du graphène, nous avons constaté que d'autre méthode autre que l'exfoliation, la graphitisation, le CVD ou la réduction du (GO) ont été développés à ce jour. La figure I.39 présente une schématisation non exhaustive de ces autres modes de production du graphène.

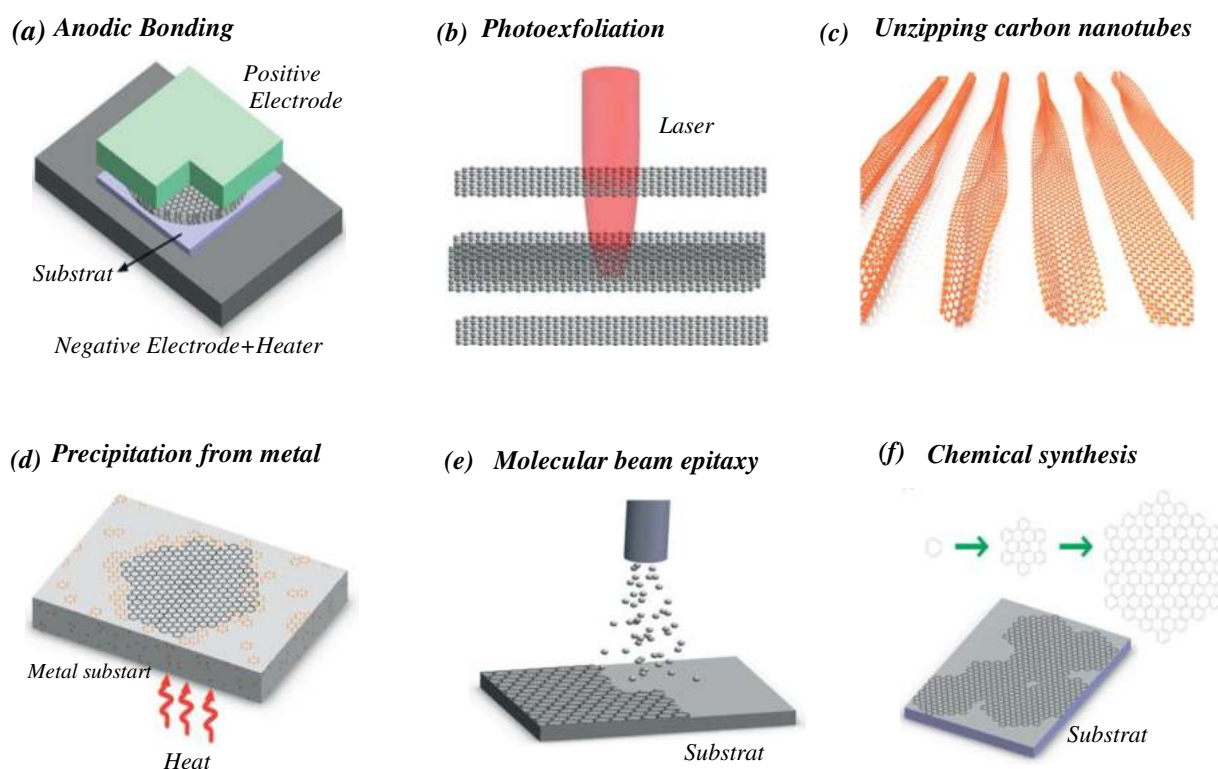


Figure I.39. Schématisation d'autres modes de production du graphène. (a) par soudure anodique. (b) par exfoliation laser. (c) par "ouverture" de nanotubes. (d) par précipitation depuis un métal. (e) par épitaxie par jets moléculaire. (f) par synthèse chimique organique. Image issus de [62].

La méthode schématiser en figure I.39(a) consiste à synthétiser du graphène à partir du graphite naturel non pas en l'exfoliant mais en le comprimant entre deux électrodes conductrice ou un champ électrique de forte amplitude est appliqué [62]. Cette technique nommée soudure anodique (anodic bonding) est une technique largement utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs à base de silicium pour souder du verre sur le dispositif afin de le protéger de l'humidité et l'oxydation. Cette technique a permis d'obtenir des mono feuillets de graphène de taille millimétrique [62].

La deuxième technique, présentée en figure I.39(b), concerne l'exfoliation par tir laser. Elle consiste à tirer sur une cible de graphite à l'aide d'un rayon laser. A cet effet nous pouvons éliminer une ou

plusieurs couches de graphène. Cette technique permet de contrôler le nombre de couches souhaitées en modulant la puissance du laser [62].

La technique de l'ouverture de nanotubes de carbone, figure I.39(c), par oxydation [80] ou par traitement plasma, est une autre voie d'obtention de nanorubans de graphène de taille modulable appelés *GNRs* (graphene nanoribbon) : des feuillets de graphène de l'ordre de $100nm$ ont été fabriqués par hydrogénation catalytique, en utilisant des nanoparticules de *Ni* activées thermiquement comme "couteau". Cela permet de couper selon des directions cristallographiques spécifiques, avec cette méthode il est possible de produire des *GNRs* avec des bords bien définis.

Il est également possible d'obtenir des îlots de graphène figure I.39(d) à partir d'un métal chauffé à haute température. Cette technique permet d'obtenir du graphène par catalyse de surface sur métaux. Cette méthode consiste à la ségrégation d'atomes de carbone implantés au préalable dans un matériau massif (exp : substrat de nickel orienté *111*) [62], en chauffant ce dernier à haute température, puis à effectuer un refroidissement contrôlé. Comme la solubilité du carbone dans le métal est dépendante de la température, se refroidissement fera migrer les atomes de carbone à la surface. Le nombre de couche de graphène en surface est contrôlé par l'intensité et la vitesse du refroidissement.

Pour l'épitaxie par jets moléculaires représenté en figure I.39(e), on peut faire croître du graphène à partir d'une source carbonée. Jusqu'à présent cette technique était utilisée pour faire croître des films de graphite sur des métaux comme le nickel ou sur des oxydes comme du *MgO*. Les points négatifs de cette méthode sont l'impossibilité de contrôler le nombre de couches de graphène produites ainsi que la faible quantité de celui-ci [62].

Enfin la croissance du graphène peut se faire en combinant différentes molécules via des réactions chimiques sur un substrat donné (Figure I.39f). Cette technique permet de contrôler l'assemblage du graphène à l'échelle de l'atome de carbone et ainsi de moduler la taille et la forme du morceau de graphène souhaitée. Ce procédé est largement utilisé pour créer des rubans nanométriques de graphène possédant un gap dans la structure de bande dont l'énergie est modulée par l'arrangement atomique aux bords des rubans ainsi que par la longueur de celui-ci [62].

Le défi majeur, depuis l'isolement du graphène en 2004 était d'augmenter la production à un niveau industriel. Vu les limites des méthodes académiques préexistantes, d'autres technologies ont été développées par certaines compagnies afin de produire le graphène à l'échelle industrielle. La compagnie cambridge Nanosystems a mis en place une technologie basée sur le craquage du gaz naturel (CH_4) et du dioxyde de carbone (CO_2) à partir d'une torche à plasma. Cette technique permet de produire du graphène de très haute qualité et en masse. En collaboration avec l'université de

Princeton, la compagnie Yorbeck Materials Corp (USA) prépare du graphène à grande échelle en soumettant l'oxyde de graphite soit à une élévation rapide (2 à 5 min) de la température (700 à 3000°C) soit à un temps prolongé (15 à 150 min) [81]. En revanche, les start-up telles que Nanotech Instruments (Angstrom Materials), Nanoxplore, Raymor, XG Sciences orientent leurs efforts vers le développement de procédés tels que l'exfoliation, la synthèse chimique, etc. pour la production à grande échelle de nanoplaquettes de graphène.

La figure I.40 dévoile les différentes méthodes actuelles et usuelles pour la préparation du graphène et de ses dérivés. Le défi commun est de pouvoir préparer des mono-feuillets de graphène et en quantité industrielle pour pouvoir tirer profit de toutes ses propriétés.

Les matériaux de type graphène offrent une très large gamme d'applications potentielles, chacune nécessitant des échantillons de caractéristiques différentes. Ainsi, chaque technique de synthèse sera plus particulièrement adaptée à un ou plusieurs domaines d'application.

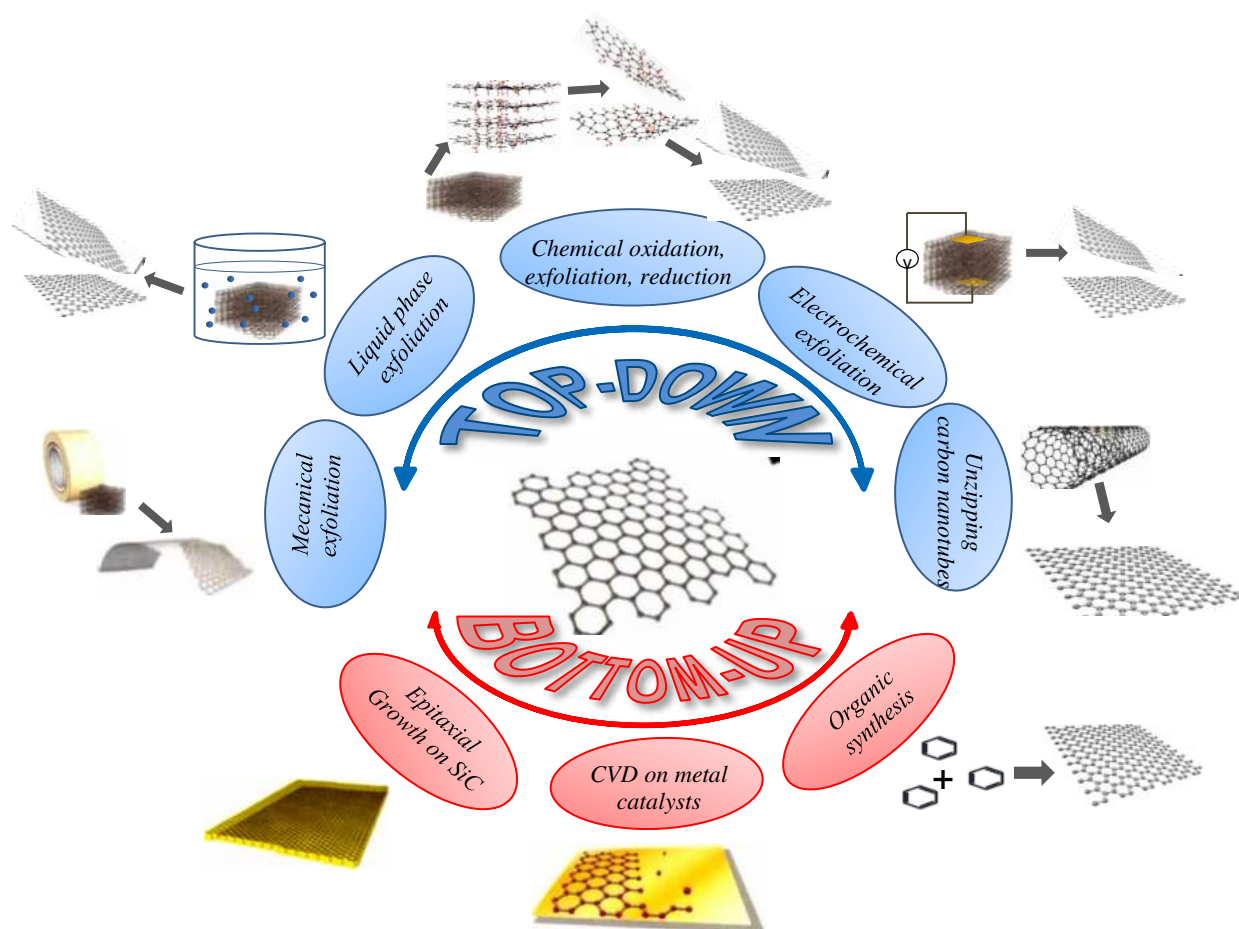


Figure I. 40. Illustration des méthodes de préparation actuelles du graphène [70].

Les méthodes de synthèse dites majeures qui ont été développées permettent d'obtenir des échantillons très différents selon plusieurs critères :

- La qualité structurale et la pureté chimique de l'échantillon.
- La présentation de l'échantillon : plans de graphène sur substrat métallique, *SiC* ou autre.
- Le coût de revient et le caractère industrialisable de la méthode.

La figure I.41 situe les matériaux obtenus par quelques méthodes de synthèse exposées dans ce chapitre en fonction de leur qualité structurale et de leur coût de revient estimé pour une production industrielle.

L'exfoliation mécanique produit une excellente qualité structurale mais, bien que très simple sur le principe, générerait un coût de fabrication trop important. L'exfoliation en phase liquide, pourtant fondée sur le même principe, fournit quant à elle des dispersions de graphène de qualité moindre mais il est beaucoup plus facile d'obtenir de grandes quantités de matériau. Les techniques de croissance supportée sont des techniques coûteuses (coût énergétique, prix des substrats et des wafers de carbure de silicium, chambres réactionnelles), mais le matériau est de grande qualité, et certaines techniques permettent l'obtention de très grandes surfaces [75].

En ANNEXE I-2 nous trouvons des modèles d'échantillons de graphène exposer sur marché réparties en trois famille : le graphène sous forme de feuillet, de poudre ou encore sous forme d'encre.

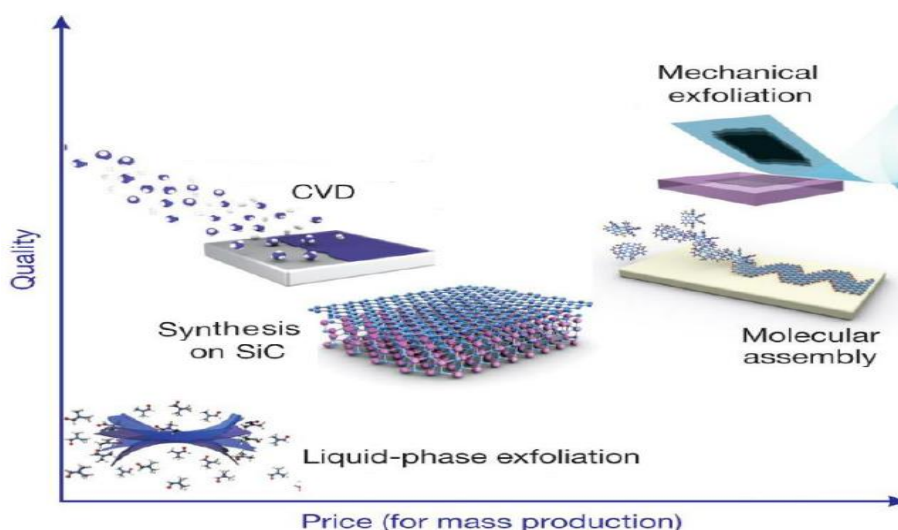


Figure I. 41. Qualité et coût de revient industriel des échantillons de graphène obtenus par différentes techniques de synthèse. Image issu de [60].

I.5 Champs d'applications possibles du graphène

Le graphène est un matériau de base avec des propriétés mécaniques et électriques étonnantes. En tant que tel, il offre de nouvelles possibilités pour la recherche fondamentale et pour une utilisation dans un large éventail d'applications dans des domaines différents [82]. Les prédictions basées sur les propriétés que possèdent le graphène ont ouvert plusieurs voies d'applications potentielles notamment dans le domaine des batteries, des super condensateurs électrochimiques [79], des cellules solaires, des piles à combustible, du stockage de l'hydrogène, la capture et le stockage du CO_2 , la récupération des métaux, la désalinisation des eaux, les écrans flexibles, les capteurs et biocapteurs et aussi dans la conception et l'élaboration de systèmes et dispositifs pour la photo-détection et l'optoélectronique [79]. Ainsi, dans cette section nous ferons l'état des lieux des domaines les plus prometteurs et populaires.

I.5.1 Matériaux composites à base de graphène

Le graphène peut être incorporé, à très faible quantité, à d'autres éléments (polymères, métaux, oxydes métalliques, céramique ou gaz), afin d'améliorer certaines propriétés et par la suite produire différents types de matériaux (matériaux composites) ayant des propriétés supérieures et très intéressantes. La recherche sur les matériaux composites à base de graphène : graphène combiné au plastique, aux fibres de carbone, aux poly-époxydes ou aux nanoparticules, est en forte croissance dans le but d'une utilisation très prochaine dans l'industrie automobile et aéronautique. Ces matériaux deviennent plus légers, solides et plus résistants à l'érosion et la corrosion en raison des propriétés qu'ils acquièrent en se combinant au graphène, même à très faible quantité. À l'ajout de 0.9% en poids de graphène dans le polystyrène, des chercheurs ont montré que la résistance à la rupture et le module de Young augmentaient respectivement de 70% et 57% [83].

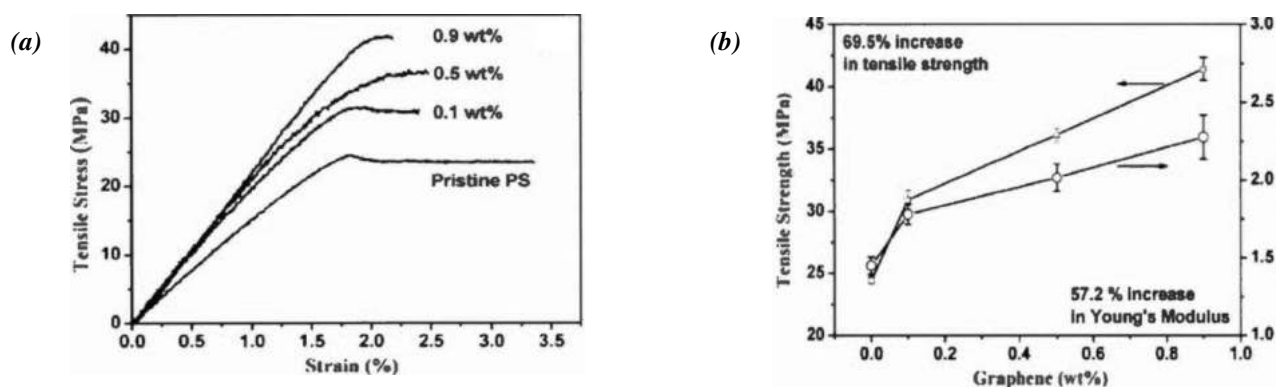


Figure I. 42. (a) Comportement mécanique du polystyrène (PS) et des films nanocomposites graphène/PS avec des teneurs différentes en feuilles de graphène. (b) Le module de Young et sa résistance à la traction changent avec la teneur croissante en graphène [83].

I.5.2 Capteurs à base de graphène

Une application intéressante du graphène est la conception des biocapteurs et des capteurs chimiques de très petite taille et plus économique. À cause de sa grande surface spécifique, le graphène est capable d'augmenter la quantité de biomolécules qu'il peut détecter en solution au cours d'une analyse. L'excellente conductivité électrique du graphène et sa bande interdite presque nulle favorise le transfert rapide des électrons entre l'analyte et la surface de l'électrode. Ces propriétés peuvent favoriser la conception d'équipements miniaturisés à très haute sensibilité. Une fois en contact avec l'analyte (Exemple: un brin d'ADN), le graphène change ses propriétés électriques. Les électrodes à base de graphène ont montré leur utilité pour la détection des molécules gazeuses (Exemples : CO_2 , NO_2), des métaux lourds en solution aqueuse, des contaminants, des anticorps et bien d'autres éléments [77].

I.5.3 Le graphène pour l'électronique

Alliant flexibilité, résistance, transparence et conductivité, le graphène tend à révolutionner l'industrie de l'électronique. À partir de ce nano-feuillet d'atomes de carbone en nid d'abeilles, il est possible de concevoir des transistors tels que ceux fabriqués à partir du silicium, de téléphones intelligents souples et très résistants et aussi des fenêtres intelligentes. La conception de nouveaux dispositifs électroniques avec des écrans tactiles (Figure I.43a) [84], des écrans flexibles (Figure I.43b) [85] avec des circuits souples, transparents et résistants.

De plus, des chercheurs ont pu développer une rétine artificielle basée sur le graphène (Figure I.43c) dans le but de servir de prothèse optique pour les personnes ayant un handicap à l'œil [86]. Plusieurs autres travaux ont montré l'importance du graphène dans la nanoélectronique qui pourrait révolutionner ce domaine.



Figure 1.43. Téléphones intelligents à écran tactile (a) [84] et flexible (b) [85] à base de graphène. (c) Capteur transparent représentant une rétine artificielle [86].

Pour le transistor à base de graphène, conçu pour substituer le transistor à base de silicium car ce dernier, qui est le composant majeur actuel des transistors employés en informatique, arrive à ses limites technologiques au regard de ces différentes contraintes. Il apparaît alors essentiel de trouver un ou plusieurs matériaux "post-silicium" qui puissent le remplacer au futur.

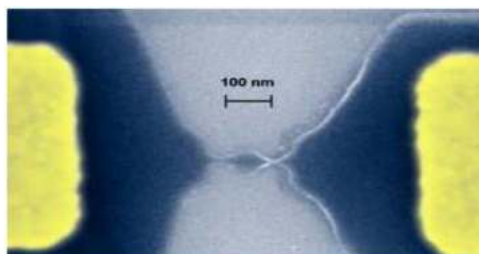


Figure I. 44. Le plus petit transistor au monde : transistor à base de graphène (Manchester group, 2007)

Ce transistor à base de graphène est d'une finesse ultime, et son excellente conductivité thermique est également un avantage dans ce domaine d'utilisation. Il apparaît donc comme un matériau de choix pour remplacer le silicium, tout comme les nanotubes de carbone. Des transistors à base de graphène ont ainsi été constitués et permettent d'atteindre d'excellentes performances, comme un gain important ou une fréquence de coupure de plusieurs centaines de *GHz*, ce qui est très élevé par rapport aux transistors au silicium.

I.5.4 Le graphène dans les batteries

Les batteries lithium-ion (*Li-ion*) sont largement utilisées dans les dispositifs électroniques portables tels les téléphones intelligents et les véhicules électriques. Cependant, la durée de vie de la batterie est un défi majeur, c'est pourquoi beaucoup d'efforts sont déployés dans le but de pallier à ce problème majeur. L'utilisation du graphène dans les matériaux d'électrode pour les batteries lithium-ion (*Li-ion*) pourrait améliorer leur capacité de stockage. La densité d'énergie et la performance des batteries *Li-ion* dépendent largement des propriétés physiques et chimiques des matériaux de cathode et d'anode. Des travaux récents ont mis en exergue l'effet du graphène sur les performances électrochimiques des particules de silicium enrobées de feuillets de graphène. En effet, le graphène avec sa grande flexibilité couplée à sa conductivité électrique permet de contenir les phénomènes de dilatation et de contractions répétées lors de la charge et de la décharge de l'anode. Ce sont en fait ces contraintes mécaniques qui impactent négativement la durée de vie des batteries. De plus, comme le graphène est très conducteur, il permet aussi de maintenir un transfert électronique rapide [70].

I.5.5 Le graphène dans les peintures et revêtements

La corrosion des métaux est l'un des problèmes auxquels les industries de la métallurgie et électronique sont le plus souvent confrontées. De nombreuses méthodes de lutte contre la corrosion utilisent des revêtements de polymères conducteurs et des couches de conversion qui contiennent des matières toxiques et dangereuses pour l'environnement, en particulier des composés de chrome, de phosphore et de zinc. Alors, le graphène apparaît comme un choix intéressant et nécessaire.

Le graphène dispose de propriétés très particulières qui ouvrent la porte à de nombreux types intéressants de revêtements, de peintures et d'encres. L'excellente résistance mécanique du graphène peut rendre les revêtements durables, qui ne craquent pas et peuvent résister aux agressions environnementales de l'eau, l'huile et la poussière. Par exemple, un revêtement composite super-hydrophobe et robuste à base de graphène qui permet de lutter efficacement contre la corrosion et toutes sortes d'intempéries a été préparé par le groupe de Losic [87]. Ce revêtement a des propriétés d'une couche autonettoyante et résiste l'oxydation et l'infiltration d'eau (Figure I.45) [87]. Des films d'oxyde de graphène réduit (*RGO*) obtenu par réduction chimique de l'oxyde de graphène dans la vitamine C et aussi dans l'acide iodhydrique ont montré une grande résistance à l'humidité, à la diffusion des molécules d'eau et aussi à la diffusion des agents corrosifs tels les ions Cl^- et F^- à travers les films.

Puisque le graphène est conducteur et transparent, il peut être utile pour préparer diverses peintures conductrices et dans autres types de revêtements.

(a)



(b)

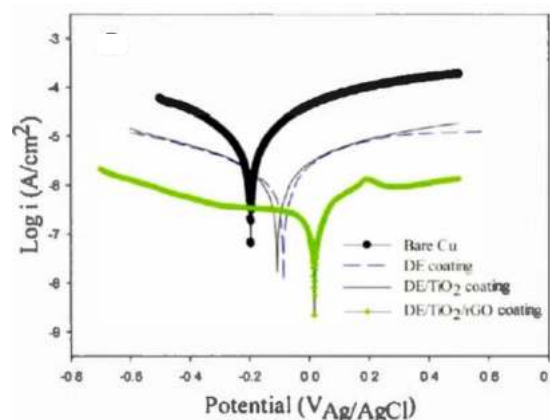


Figure I. 45. Graphène dans les peintures et revêtements. (a) Étude du comportement hydrofuge de l'eau sur une feuille revêtue par le nanocomposite de graphène (DE/TiO₂/RGO). (b) Étude électrochimique de la corrosion de différents échantillons de cuivre (nu et revêtus). Image issue de [87].

I.5.6 Le graphène et les panneaux solaires

Dû à son coût élevé, sa fragilité, sa quantité limitée et sa perte de conductivité lors de la flexion, l'oxyde d'indium dopé à l'étain, appelé *ITO* (Indium Tin Oxide) utilisé pour les cellules photovoltaïques peut être remplacé par le graphène. Le graphène est un candidat potentiel parcequ'il possède de très bonnes propriétés électroniques. Il est flexible, conducteur, transparent donc permet la conversion de la lumière en énergie. Plusieurs travaux ont montré l'efficacité du graphène lorsqu'il est combiné à d'autres matériaux ou dopé par des nanoparticules [88]. La figure I.46(a) montre la courbe photocourant-voltage obtenue en dopant le graphène au soufre et l'azote. La performance obtenue est légèrement supérieure à celle du platine dans les mêmes conditions d'analyse. Récemment, beaucoup plus d'efforts ont été consacrés au développement de ces nouveaux matériaux pour répondre à la demande croissante dans des zones géographiques pluvieuses où le soleil est moins présent à cause du changement climatique. Alors, ces phénomènes météorologiques vont très souvent affecter le rendement des panneaux solaires.

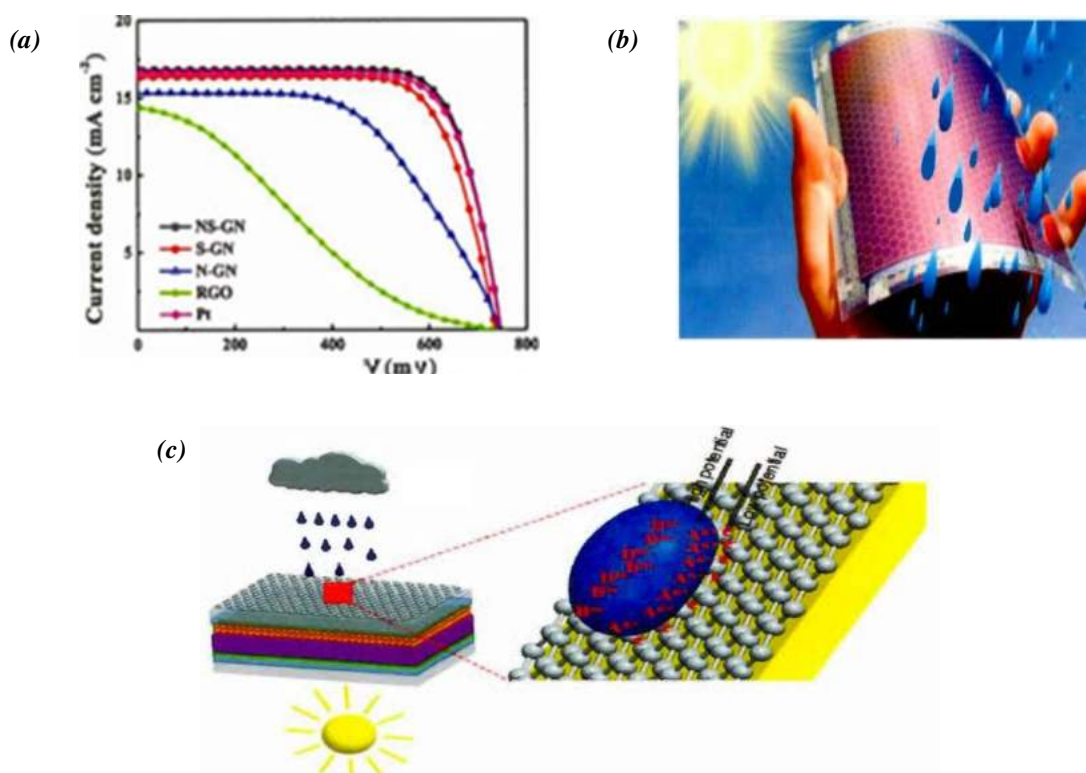


Figure I.46 Graphène pour l'énergie solaire. (a) Courbes courant-tension (J-V) obtenues avec une source d'illumination simulant le spectre solaire. (AM 1.5) de différents matériaux [89]. (b) Cellule solaire flexible basée sur l'oxyde de graphène réduit (RGO). (c) Structure d'une cellule solaire flexible bi-excitable par la lumière du soleil et de pluie [88].

Alors, dans le but de s'adapter à la météo, des chercheurs ont conçu des panneaux photovoltaïques bi-fonctionnels capables de capter l'énergie du soleil, mais aussi à partir de l'eau de pluie à partir d'une cellule solaire basée sur le graphène (Figure I.46b, c) [88]. Ils ont proposé un mécanisme selon lequel lorsque la pluie entre en contact avec la cellule solaire, le graphène lie ses électrons aux cations (Na^+ , Ca^{2+} et NH_4^+) contenus dans les gouttes d'eau. Précisément, chaque fois qu'une goutte d'eau atteint la couche d'oxyde de graphène réduit (*RGO*), cela engendre un mouvement d'électrons π qui induit ensuite une pseudocapacité électrique à double-couche entre l'électron n et le cation (Figure I.46c). Ce phénomène donne naissance à un courant et à un potentiel. Même si le taux de conversion de l'énergie reste encore faible (6.53%), comparé aux valeurs actuelles (15-30%), ces panneaux de future génération restent très prometteurs pour répondre à la crise énergétique.

I.6 Conclusion

Les propriétés étonnantes du graphène peuvent permettre des applications polyvalentes allant des dispositifs électroniques aux matériaux d'électrodes en passant par les revêtements et les peintures conductrices. Le graphène présente des propriétés électroniques exceptionnelles, permettant à l'électricité de circuler rapidement à travers les matériaux.

Le niveau de Fermi du graphène intrinsèque (non dopé) est situé à l'intersection des cônes de Dirac, aux points équivalents K et K' . Même si la densité d'états est nulle en ces points, la conductivité électrique n'est jamais nulle et reste supérieure au quantum de conductivité $\sigma \sim e^2/h$ [90]. Le niveau de Fermi peut être déplacé en appliquant un champ électrique et le matériau devient alors conducteur de type n (avec les électrons) ou p (avec les trous) suivant la polarisation du champ [23]. L'effet Hall quantique du graphène est observé même à température ambiante, contrairement aux autres systèmes 2D semi-conducteurs. Le graphène est également quasi-transparent, puisqu'un plan n'absorbe que 2.3 % de la lumière blanche [25].

Après cette étude théorique de ce matériau fascinant qui est le graphène, nous avons tiré quelques orientations et idées pour son utilisation dans le domaine de l'énergie solaire et plus précisément son application dans la conception des cellules solaires *Si*. Avec une transparence avoisinant les 95% à la lumière visible pour un film de 2 couches le graphène est un remplaçant potentiel à l'*ITO* en tant qu'électrode transparente avec une résistance surfacique de moins d' $1 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ [59], ce qui fera l'objet de notre étude du 2^{ème} chapitre.

CHAPITRE II

ELECTRODE TRANSPARENTES (T-E) & (T-E) A BASE DE GRAPHENE

II-1- Introduction

II-2- Contexte des électrodes transparentes

II-2-1 Propriétés optiques des électrodes transparentes

II-2-2 Propriétés électrique des électrodes transparentes

II-2-3 Propriétés optoélectroniques des électrodes transparentes

II-2-4 Applications des électrodes transparentes

II-3- Electrode transparente à base de TCO

II-3-1 Généralités sur les TCO

II-3-2 Structure de bande et dopage d'un TCO

II-3-3 L'ITO, le TCO dominant

II-4- Alternatives à l'ITO

II-4-1 Les alternatives à l'ITO déposé par voie sèche

II-4-2 Les polymères conducteurs

II-4-3 Les métaux

II-4-4 Les matériaux à base de carbone

II-5- Electrode à base de graphène

II-5-1 Propriétés électrique et optiques d'électrode transparente à base de graphène

II-5-2 Efficacité d'injection et travail de sortie du graphène

II-5-3 Dopage électrostatique et électrochimique du graphène

II-6- Conclusion

II.1 Introduction

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre précédent le graphène peut être employé dans la réalisation d'électrodes transparentes (*TE* : Transparent Electrode) dans les cellules solaires au même principe que les *TCO* (Transparent Conductive Oxides). Ces électrodes à base de graphène (*GTE* : Graphene-based Transparent Electrodes), conçus sous forme de films transparent, doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photo-générées.

Afin de comparer les performances optoélectroniques de ces films transparents conducteurs, deux grandeurs de référence sont utilisées : la résistance carrée ($R_{\square}$) et la transmittance (T). La première est associée à la résistivité électrique du film. Cette grandeur n'est utilisable que pour des films minces, considérés comme des entités à deux dimensions, et fait ainsi référence à une conduction latérale ; c'est une résistance de surface. Plus de détails sur les différentes relations entre la résistance et la résistance carrée, de même que sur la méthode de mesure figurent dans l'ANNEXE II-1. La seconde grandeur est la transmittance qui représente simplement le niveau de transparence de l'électrode, le détail du principe de sa mesure figure dans l'ANNEXE II-2.

Pour ce deuxième chapitre nous allons faire un bref aperçu sur le contexte des électrodes transparentes, en exposant les différentes propriétés qui influence leurs comportements et le domaine d'application de ces électrodes transparentes d'une manière générale, ensuite nous allons enchaîner avec les *TCO* utilisés actuellement sur la scène du *PV* et exposer les qualités de ces matériaux au travers de leurs propriétés ainsi les différents mécanismes qui les gèrent. Le matériau qui règne en maître absolu sur les électrodes transparentes jusqu'à présent est l'oxyde d'indium dopé à l'étain : *ITO*. Toutefois il comporte certains inconvénients : sa composition inclut de l'indium dont les ressources sont limitées avec un prix instable, et il présente l'inconvénient d'être fragile sur substrat souple. Ceci a mené à des travaux de recherche pour lui trouver des alternatives plus viables sur ce type de substrat dans le domaine *PV*. Parmi les remplaçants les plus en vogue se trouvent les *TCO* déposés par voie sèche, les nanomatériaux tels que les nano-fils métallique ou les nanotubes de carbone et les polymères conducteurs.

Après avoir présenté les principales alternatives à l'*ITO*, nous nous concentrerons particulièrement sur les électrodes à base de graphène, sujets de la première partie de cette thèse. Les différentes méthodes d'élaboration d'électrodes transparentes à base de graphène et leurs performances associées seront exposées afin d'assurer son intégration dans des dispositifs photovoltaïque fonctionnels.

II.2 Contexte des électrodes transparentes

Dès lors qu'il a été remarqué que des couches minces pouvaient présenter la propriété peu commune de conductivité électrique associée à une transparence optique, les opportunités imaginées ont été nombreuses. Les avancées technologiques récentes n'ont fait que renforcer les travaux portant sur ces matériaux au comportement très intéressant.

Dans le domaine PV une électrode transparente est l'élément de la cellule solaire qui assure la collecte des porteurs de charges générés dans la couche active, donc cette électrode doit être suffisamment transparente afin de laisser passer les photons qui agissent sur la couche active et en même temps conductrice afin d'assurer la collecte des porteurs de charge. Les matériaux, solides, d'électrode sont des conducteurs ou semi-conducteurs selon leur composition. Les conducteurs diffèrent des semi-conducteurs par leur bande interdite comme indiqué sur la Figure II.1. Dans les métaux, les bandes de valence *BV* et de conduction *BC* sont tellement proches qu'ils ne présentent pas d'énergie de bande interdite (le gap noté E_g). Les isolants présentent un gap trop élevé ($> 5 \text{ eV}$) pour permettre aux électrons de passer de la bande de valence à la bande de conduction. Les semi-conducteurs possèdent un gap électronique intermédiaire (entre $0,5$ et 4 eV) autorisant les électrons à passer d'une bande à l'autre après excitation (thermique, électrique, lumineuse ...).

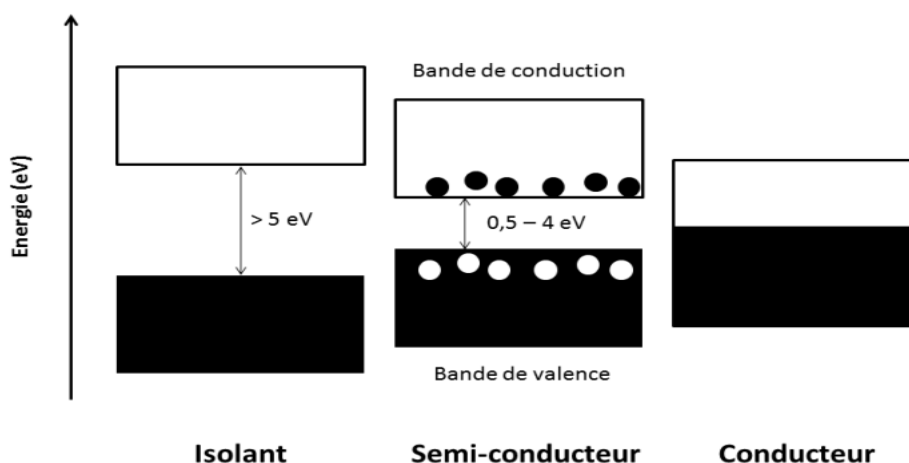


Figure II. 1. Diagramme de bandes des isolants, semi-conducteurs et métaux.

La conductivité des semi-conducteurs non dopés est en général intermédiaire entre celle des métaux et des isolants (Figure II.2). Elle peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeur grâce au dopage du matériau par ajout d'impuretés. Ces semi-conducteurs extrinsèques sont largement utilisés dans

l'industrie de l'électronique et ils apparaissent très souvent opaques avec des épaisseurs de plusieurs microns, requises pour leurs applications.

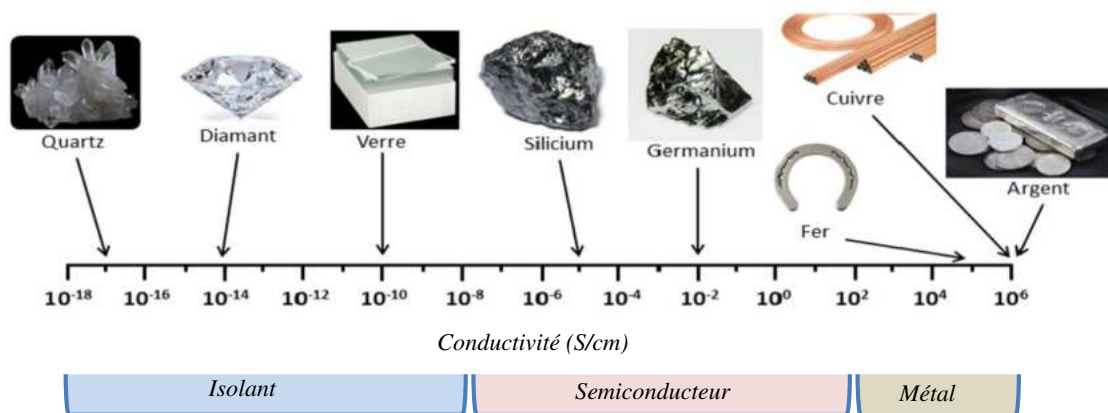


Figure II.2. Conductivité des solides et leur classification associée.

D'autre part, la transparence est définie sur une plage de longueur d'onde en fonction de l'application visée. Dans le cas du photovoltaïque, on se réfère au spectre solaire, compris entre 300 et 2500 nm (voir Figure II.3, d'après les données du site <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>). Comme on peut le voir sur la gauche de la Figure II.2 les matériaux complètement transparents, tels que le verre, le diamant, le quartz, sont également isolants, notamment d'après leur structure. Les métaux sont quant à eux en général opaques. Le compromis conductivité-transparence reste donc difficile à atteindre et seuls des matériaux mis en forme de façon adéquate y parviennent grâce à une bonne combinaison de paramètres physico-chimiques.

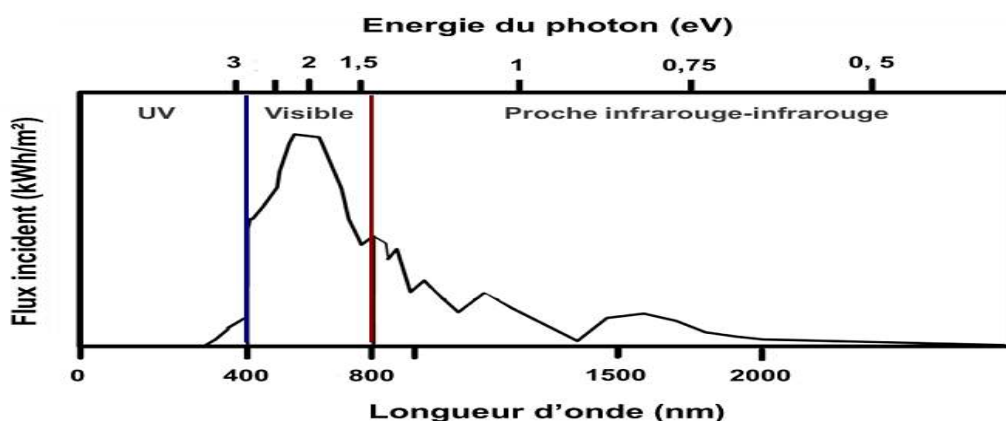


Figure II. 3. Spectre du rayonnement solaire incident au niveau de la mer [8].

I.2.1 Propriétés optiques des électrodes transparentes

D'une manière générale, Les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels qui sont la transmission, la réflexion et l'absorption, ces phénomènes étant caractérisés par les paramètres T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (absorbance ou facteur d'absorption) et α (coefficient d'absorption).

▪ Facteur de transmission T

Cette grandeur optique est définie comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (Θ_T) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface (Θ_0).

$$T = \Theta_T / \Theta_0 \quad \text{et} \quad T\% = 100 * T \dots \dots \dots (II.1)$$

▪ Facteur de réflexion R

La réflectance d'un matériau est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface (Θ_R) par rapport à l'intensité lumineuse incidente (Θ_0).

$$R = \Theta_R / \Theta_0 \quad \text{et} \quad R\% = 100 * R \dots \dots \dots (II.2)$$

▪ Facteur d'absorption A

$$A = \Theta_A / \Theta_0 \quad \text{et} \quad A\% = 100 * A \dots \dots \dots (II.3)$$

La conservation du flux donne les relations (II.6) et (II.7) :

$$\Theta_0 = \Theta_R + \Theta_A + \Theta_T = R\Theta_0 + A\Theta_0 + T\Theta_0 \dots \dots \dots (II.4)$$

On obtient alors la relation :

$$A + R + T = 1 \dots \dots \dots (II.5)$$

▪ Fenêtre optique

La transmission est la propriété optique la plus importante qui détermine la qualité d'une électrode transparente en plus sa conductivité. Elle est constituée d'une fenêtre optique qui couvre une grande partie du spectre visible. Par définition la transmission est le rapport entre l'intensité de la lumière incidente sur une surface et l'intensité de la lumière transmise à travers cette surface. Une représentation typique du spectre d'une électrode à base d'un oxyde transparent est présentée dans la figure II.4. L'énergie d'un photon incident dans le vide est reliée à la longueur d'onde par la relation suivante :

$$E = h \cdot \nu = \frac{hc}{\lambda} \dots \dots \dots (II.6)$$

Avec h la constante de planck ($6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$), ν la fréquence, λ la longueur d'onde et c la célérité de la lumière ($3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$).

Comme on peut voir sur la figure II.4, la transmission d'une électrode transparente est généralement limitée par deux longueurs d'onde notées λ_g et λ_p . La longueur d'onde λ_g correspond à la bande interdite du matériau de l'électrode transparente. Les photons incidents porteurs d'une énergie égale ou inférieure à celle du gap ($\lambda \leq \lambda_g$) seront absorbés par des électrons de la bande de valence (BV) et passent dans la bande de conduction (BC), ce qui explique l'absorption dominée à faible longueur d'onde dans le domaine du proche ultraviolet (UV). Dans le cas de certains matériaux d'électrodes transparentes, et pour les longueurs d'onde dans le domaine du proche infrarouge (IR), la lumière incidente est réfléchie à partir d'une longueur d'onde λ_p appelée "longueur d'onde plasma". A cette longueur d'onde, une résonance se produit entre le rayonnement électromagnétique incident et l'oscillation de plasma des électrons libres dans la bande de conduction. Ce phénomène peut être décrit par la théorie des électrons libres de Drude [91].

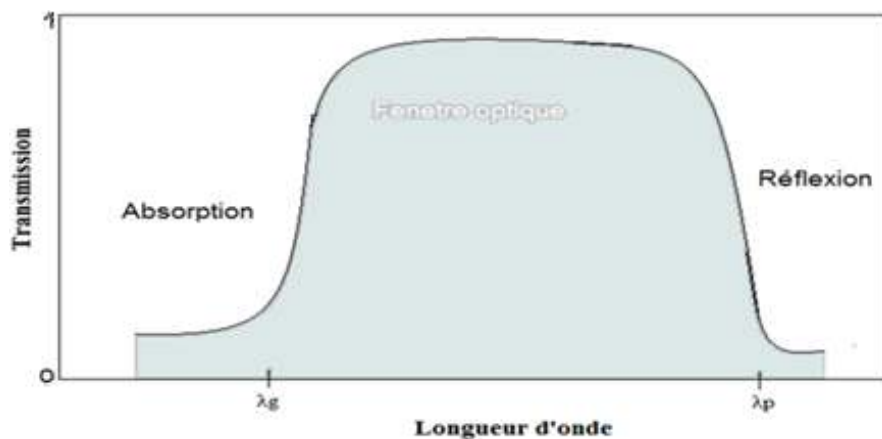


Figure II. 4. Représentation typique du spectre de transmission d'une électrode transparente.

Le plasma des électrons libres oscille à une pulsation plasma ω_p suivant la relation suivante :

$$\omega_p = \frac{2\pi \cdot c}{\lambda_p} = \sqrt{\frac{n \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot m^*}} \dots\dots\dots (II.7)$$

Avec, ϵ_0 : permittivité du vide.

ϵ_r : permittivité relative du matériau.

m^* : masse effective de l'électron dans le matériau.

n : densité de porteurs de charge.

Cette relation montre la corrélation des propriétés optiques et électriques des électrodes transparentes. La fréquence de résonance va augmenter en augmentant la densité de porteurs de charge n , ce qui va diminuer la largeur de la fenêtre optique. Pour cela, un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique est toujours demandé dans la fabrication des électrodes transparentes.

▪ **Coefficient d'absorption α et coefficient d'extinction k**

Dans le domaine transparent ou $\lambda_g \leq \lambda \leq \lambda_p$, la transmission T peut être donnée sous la forme suivante (loi de Beer-Lambert) [92] :

$$T = (1 - R) e^{-\alpha d} \dots\dots\dots (II.8)$$

Avec d est l'épaisseur du matériau transparent conducteur, et α le coefficient d'absorption relié à la longueur d'onde par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{4 \pi k}{\lambda} \dots\dots\dots (II.9)$$

Ou k est le coefficient d'extinction, il correspond à la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant le matériau.

Les mesures de la transmission, de la réflexion et de l'épaisseur du matériau transparent conducteur permettent de déduire le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k .

Pour le gap E_g , peut être déterminé à partir de la relation de Tauc [92] :

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots (II.10)$$

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, l'intersection de l'extrapolation linéaire de l'allure de la courbe avec l'axe des abscisses ($h\nu$) correspond à l'énergie du gap comme c'est détaillé au ANNEXE II-2.

II.2.2 Propriétés électriques des électrodes transparentes

Dans ce qui précède nous avons signalé que la propriété électrique qui donne une bonne interprétation sur le comportement d'une électrode transparente est la conductivité du matériau qui la constitue ; ainsi ci-après quelques notions de bases sur les propriétés électrique d'une électrode transparente.

▪ La conductivité électrique σ [$S.cm^{-1}$]

La conductivité électrique σ s'exprime en Siemens par centimètre [$S.cm^{-1}$] et correspond au produit de la densité de porteurs de charge n [cm^{-3}], de la mobilité μ [$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$] de ces porteurs et de la charge électrique élémentaire de l'électron e [C]. La résistivité ρ [$\Omega.cm$] est définie comme étant l'inverse de la conductivité.

$$\sigma = n.\mu.e = 1/\rho \dots\dots\dots(II.11)$$

▪ La résistance carrée $R_{\square}$ [$\Omega/\square$]

La résistance électrique R d'une surface conductrice est donnée par la relation suivante :

$$R = \rho \frac{L}{S} = \rho \frac{L}{l.d} \dots\dots\dots(II.12)$$

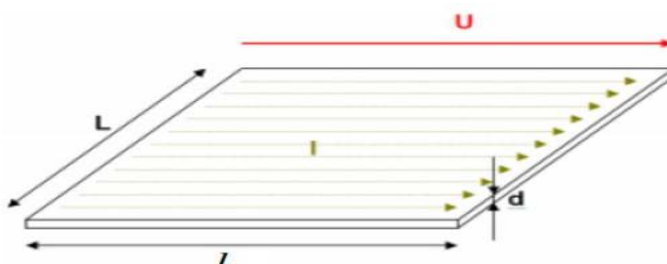


Figure II. 5. Résistance carrée d'une couche mince parcourue par un courant.

Pour permettre l'ajustement de la transparence de l'électrode, ces dernières sont conçues sous forme de couches minces et leur propriétés électriques sont définies par une grandeur importante qui est la résistance surfacique, connue sous le nom de la résistance par carrée ou résistance carrée.

La résistance carrée " $R_{\square}$ " est directement liée à la résistivité électrique du film. Appelée aussi "Sheet Résistance " R_{sh} " (où "sheet" signifie "feuille"), cette grandeur n'est utilisable que pour des films minces, considérés de ce fait comme des entités à deux dimensions. C'est une résistance de surface : le courant circule le long du plan du film (horizontalement) et non pas verticalement comme le montre la figure II.5. Elle s'exprime par le rapport entre la résistivité ρ et l'épaisseur d de la couche mince de l'électrode :

$$R_{\square} = \rho \frac{L}{L.d} = \frac{\rho}{d} \dots\dots\dots(II.13)$$

De façon pratique, la résistance carrée est mesurée expérimentalement via un dispositif quatre pointes (Voir ANNEXE II-1).

▪ La mobilité μ

Concernant les propriétés électriques, une autre possibilité d'augmenter la conductivité est d'accroître la mobilité. L'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques d'une électrode transparente. La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau du matériau constituant cette électrode. En effet, plus la concentration des porteurs est élevée, plus leur diffusion devient importante donc la mobilité diminue comme l'illustre la figure II.6 [93].

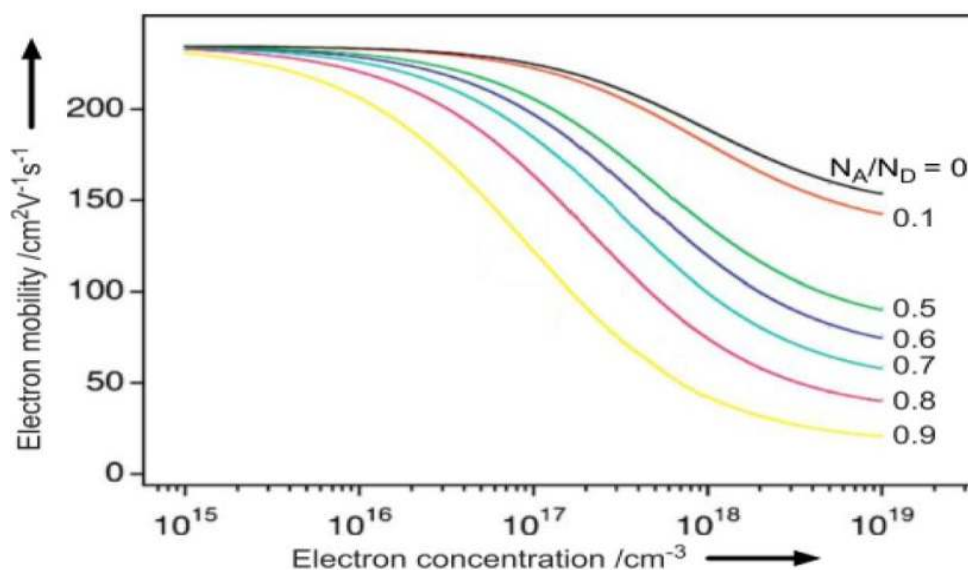


Figure II. 6. Variation de la mobilité d'une électrode transparente à base de TCO (ZnO) en fonction de la concentration des porteurs libres [93].

Comme mentionné précédemment, la mobilité est essentielle pour une bonne conductivité des matériaux constituant les électrodes transparentes. La mobilité peut également être définie selon la formule :

$$\mu = \frac{e \tau}{m^*} = \frac{e \cdot l}{m^* \cdot V_F} \dots\dots\dots (II.14)$$

Où : τ : le temps de relaxation entre deux collisions

e : charge électronique.

m^* : masse effective de l'électron.

l : le libre parcours moyen

V_F : la vitesse de l'électron

La mobilité des porteurs électriques de TCO est généralement déduite de la résistivité électrique et de la concentration de porteurs obtenus à partir de mesures à effet Hall. Le temps de relaxation dépend du libre parcours moyen des charges entre deux collisions et de la vitesse de celle-ci.

II.2.3 Propriétés optoélectroniques des électrodes transparentes

Afin de pouvoir comparer les performances des différents matériaux conducteurs transparents, de nombreuses équipes ont recours à la notion de facteur de mérite F plusieurs variantes existent, la plus simple a été introduite par Haacke en combinant la transmission optique T et la résistance carrée $R_{\square}$ de la façon suivante [94].

$$F = -\frac{T^{10}}{R_{\square}} = \sigma d e^{10 \alpha d} \dots\dots\dots(II.15)$$

Où l'exposant 10 est optimisé pour une transmission de 90%. Comme très souvent, la transmission donnée est pour un intervalle de longueur d'onde donné.

Un maximum de transmission et une faible résistance carrée sont nécessaires pour maximiser ce facteur de mérite. Une valeur maximale de F est atteinte lorsque $\frac{\partial F}{\partial d} = 0$, donc l'épaisseur maximale de la couche, qui maximise le facteur de mérite sera $d_{max} = 1/10\alpha$. En injectant d_{max} dans l'équation II.8 on obtient $T= 90\%$ (La transmission optique lorsque F est maximale), qui est une transmission idéale pour les applications des électrodes transparentes.

Le tableau II. 1 donne des facteurs de mérite pour quelques électrodes à base de TCO obtenus par CVD.

Matériaux	Résistance carrée $R_{\square} [\Omega/\square]$	Coefficient d'absorption $\alpha [cm^{-1}]$	Facteur de mérite $F [\Omega^{-1}]$
<i>ZnO :F</i>	5	0.03	7
<i>Cd₂SnO₄</i>	7.2	0.02	7
<i>ZnO : Al</i>	3.8	0.05	5
<i>In₂O₃</i>	6	0.04	4
<i>SnO₂ :F</i>	8	0.04	3
<i>ZnO :Ga</i>	3	0.12	3
<i>ZnO :B</i>	8	0.06	2
<i>SnO₂ : Sb</i>	20	0.12	0.4
<i>ZnO : In</i>	20	0.20	0.2

Tableau II. 1. Facteur de mérite pour quelques TCO [95].

Le choix des matériaux utilisés pour les électrodes transparentes ne dépend pas uniquement du facteur de mérite. D'autres paramètres relatifs au matériau, sa toxicité, ses propriétés de gravure et le coût de production, doivent être pris en considération.

II.2.4 Applications des électrodes transparentes

Les applications des électrodes transparentes sont multiples. De nos jours, l'accroissement spectaculaire du marché des dispositifs optoélectroniques, qui nécessitent l'utilisation d'au moins une électrode transparente, a considérablement augmenté la demande en films transparents et conducteurs. En particulier les écrans plats ou *LCD* "Liquide crystal display", diodes électroluminescentes organiques ou *OLED*, les écrans tactiles, les cellules photovoltaïques, ou les dispositifs d'éclairage sont autant d'applications qui nécessiteront dans le futur des électrodes transparentes aux propriétés spécifiques (Figure II.7).



Figure II. 7. Nouvelles applications des électrodes transparentes : a) cellules photovoltaïques conformables intégrées à a) un sac à dos, b) une tente ; c) écrans enroulables ; d) téléphones portables à écran souple [96].

La littérature indique aussi l'utilisation des électrodes transparentes dans le domaine des capteurs (capteur de gaz), les écrans tactiles, les écrans plats, l'isolation des fenêtres et l'isolation thermique des lampes, la production de couches chauffante de protection de pare-brise des véhicules contre le gel et le brouillard, comportant des lignes résistives qui permettent d'éliminer le gel lorsqu'elles sont chauffées par effet Joule, aussi le domaine qui nous intéresse le plus dans ce travail est l'utilisation des électrodes transparentes dans les cellules solaires [96]. Les technologies de fabrication de ces électrodes transparentes vont dépendre de l'application visée.

II.3 Les électrodes transparentes à base de TCO

Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. On appelle ces oxydes les oxydes transparents conducteurs *TCO* (Transparent conductive oxide). Ces *TCO* possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que le niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction *BC*, voire même à l'intérieur de cette bande, pour les *TCO* fortement dopés. Cela signifie que la *BC* est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les *TCO* conducteur. De plus le gap élevé des *TCO* ($\sim 3-4\text{eV}$) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à celle du gap, et les rend transparents à la lumière visible. Les principaux *TCO* utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps l'oxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) mentionné par abréviation "*ITO*". Depuis les années 80 un troisième *TCO* est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de zinc (ZnO). Depuis ce temps, il y a eu une amélioration constante dans le dépôt et les propriétés de l'oxyde d'étain, l'oxyde d'indium, et les films à base d'oxyde de zinc.

II.3.1 Généralité sur les TCO

L'avènement de nouvelles technologies avec l'utilisation des écrans plats ou des panneaux solaires a contribué à cette émergence. Le ZnO , l'*ITO* et l'oxyde d'étain SnO_2 sont les trois oxydes métalliques les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés vis-à-vis de la paire conductivité- transparence. Néanmoins, de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires (tableau II.2).

Ces *TCO* possédant un large gap (au minimum égal ou supérieur à 3 eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm) sont théoriquement transparents dans le domaine du visible. Le dépôt en couche mince de ce type de matériau assure une faible absorption. Grâce au dopage du matériau, soit un apport d'impuretés qui augmente le nombre d'électrons libres, la conduction est accrue pour en faire un "mauvais métal".

Les couches minces des oxydes transparents conducteurs sont réalisées en utilisant une grande variété de technique dues à la diversité des applications de ces matériaux. En effet plusieurs techniques de fabrication tel que la déposition chimique en phase vapeur, le spray pyrolyse, la pulvérisation, le dépôt par ablation laser, le sol gel, et bien d'autre méthode sont praticables (Voir ANNEXE II-3).

<i>TCO</i>	<i>Année de synthèse</i>	<i>Processus de déposition</i>
<i>CdO</i>	1907	<i>Oxydation thermique</i>
<i>CdO, SnO₂</i>	1952	<i>Pulvérisation</i>
<i>SnO₂ : Cl</i>	1947	<i>Spray pyrolyse</i>
<i>SnO₂ : Sb</i>	1947	<i>Spray</i>
<i>SnO₂ : F</i>	1951	<i>Spray</i>
<i>SnO₂ : Sb</i>	1967	<i>CVD</i>
<i>ZnO, ZnO : Al, InO</i>	1971	<i>Spray</i>
<i>In₂O₃</i>	1947	<i>Spray</i>
<i>In₂O : Sn</i>	1951	<i>Spray pyrolyse</i>
<i>In₂O : Sn , TiO₂</i>	1966	<i>Spray</i>
<i>TiO₂ : Nb,</i>	2005	<i>PLD (Pulsed Laser)</i>
<i>Zn₂SnO₄</i>	1992	<i>Pulvérisation</i>
<i>Zn₂SnO₃</i>	1994	<i>Pulvérisation</i>
<i>Cd₂SnO₄</i>	1974	<i>Pulvérisation</i>
<i>InZnO , Zn₂In₂O₅</i>	1995	<i>Pulvérisation</i>
<i>InGaZnO₄</i>	1995	<i>Pulvérisation</i>

Tableau II. 2. Histoire de quelques TCO [95].

La dernière décennie a vu le développement de TCO complexes, incluant des oxydes mixtes binaires et ternaires tel que l'oxyde de zinc étain ZTO, l'oxyde de cadmium indium *CdInO* et l'oxyde d'indium étain galium (*GaInSn*)O.

<i>TCO simple</i>	<i>TCO binaire</i>	<i>TCO ternaire</i>
<i>CdO</i>	<i>Cd₂SnO₄</i>	<i>Zn_{0.45} In_{0.88} Sn_{0.66} O₃</i>
<i>ZnO</i>	<i>ZnSnO₃</i>	<i>InGaO₃ (ZnO)₅</i>
<i>In₂O₃ : Mo</i>		
<i>SnO₂ : F</i>		
<i>ZnO : F</i>		
<i>ZnO : B</i>		
<i>In₂O₃ : Sn</i>		
<i>In₂O₃ : Ti</i>		

Tableau II. 3. Les différentes classes de quelques TCO [95].

Bien que la transmission, la conductivité et la flexibilité soient les propriétés les plus importantes pour choisir une électrode transparente, elle est encore choisie selon d'autres critères tels que le travail de sortie, les stabilités thermique, et chimique, la dureté mécanique, la température minimale de dépôt, la texture de la gravure, la toxicité, le coût de fabrication et la fréquence du plasma. Il est à noter que le travail de sortie qui est l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron est de l'ordre de 4,5 eV à 4,8 eV pour les électrodes à base de TCO. Toutes ces propriétés des matériaux constituant les électrodes transparentes peuvent jouer un rôle déterminant sur les performances des dispositifs optoélectroniques. Un petit aperçu sur ce point est résumé dans le tableau II.4.

<i>Propriétés</i>	<i>Matériaux</i>
<i>Haute transparence</i>	<i>ZnO :F / Cd₂SnO₄</i>
<i>Haute conductivité</i>	<i>In₂O₃ : Sn</i>
<i>Faible fréquence de plasma</i>	<i>SnO₂ :F / ZnO :F</i>
<i>Haute fréquence de plasma</i>	<i>In₂O₃ : Sn</i>
<i>Travail de sortie important</i>	<i>SnO₂ :F / ZnSnO₃</i>
<i>Travail de sortie faible</i>	<i>ZnO :F</i>
<i>Très bonne stabilité thermique</i>	<i>SnO₂ :F / Cd₂SnO₄</i>
<i>Très bonne dureté mécanique</i>	<i>SnO₂ :F</i>
<i>Très bonne stabilité chimique</i>	<i>ZnO :F</i>
<i>Faible température de déposition</i>	<i>In₂O₃ : Sn / ZnO :B</i>
<i>Faible toxicité</i>	<i>ZnO :F / SnO₂ :F</i>
<i>Faible coût</i>	<i>SnO₂ :F</i>

Tableau II. 4. Choix des oxydes transparents conducteurs [95].

Les TCO, sont utilisés dans une large variété d'applications, à cet effet le marché des TCO a pris un essor important ces dernières années et devrait croître à l'avenir d'après les estimations de NanoMarkets [97]. Par ailleurs, l'utilisation des TCO dans le domaine du PV devrait également être multipliée d'ici 2020 [97]. Au cours des trente dernière années, les travaux concernant plus précisément l'oxyde d'indium (In_2O_3) et l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) abondent, qu'il s'agisse de matériaux massifs, généralement des céramiques, ou des matériaux en couches minces.

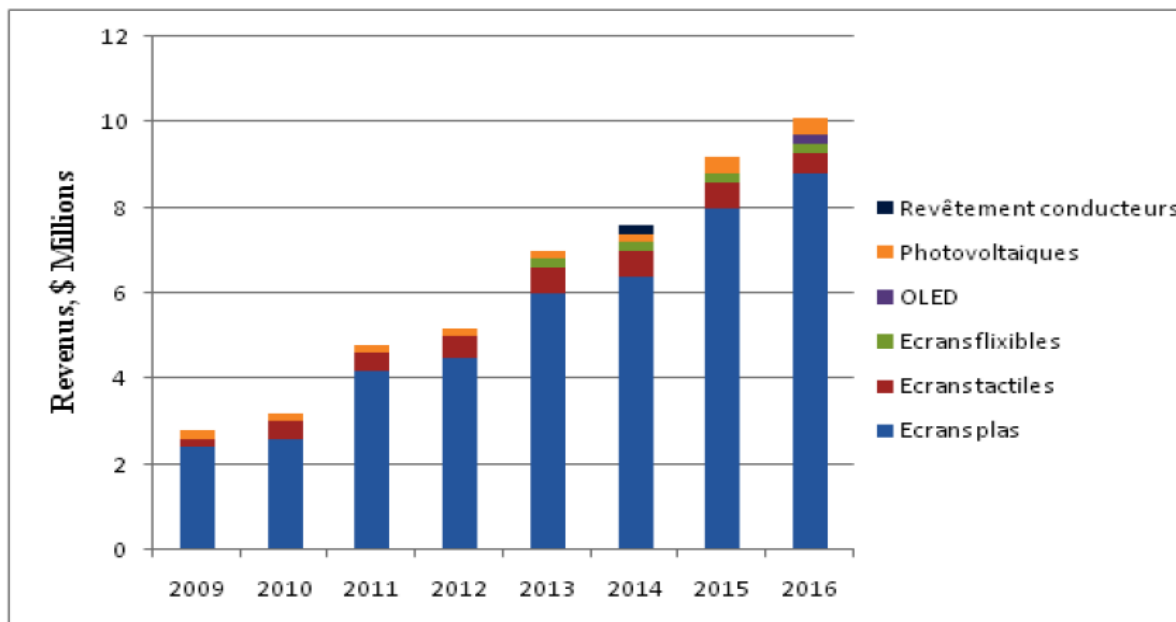


Figure II. 8. Marché des TCO par application [97].

II.3.2 Structure de bande et dopage d'un TCO

Pour comprendre le fonctionnement des *TCO* la théorie des bandes d'énergie, revienne à nos esprits. Cependant, les *TCO* font partie des semi-conducteurs possédant un large gap ($> 3 \text{ eV}$ correspondant à une longueur d'onde de 400 nm). Ces derniers sont théoriquement transparents dans le domaine du visible. Le dépôt en couche mince de ce type de matériau assure une faible absorption et une transparence plus au moins importante. Grâce au dopage du matériau, soit un apport d'impuretés qui augmente le nombre d'électrons libres, la conduction est accrue pour en faire un "mauvais métal". Les *TCO* sont en général des oxydes métalliques, peuvent être symbolisés par *MO* avec *M* un atome de métal et *O* un atome d'oxygène. La méthode "CLOA" (méthode de Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques) permet de donner une vision simple de la structure de bandes d'un tel matériau [98]. La combinaison des orbitales $2p$ de *O* et nd de *M* (n étant le nombre quantique principal, $n>2$ pour avoir des couches *d* dans notre exemple) forment les liaisons π_p liantes et π_p^* antiliantes. L'orbitale $2p$ de *O* est prédominante et contribue principalement à π_p formant le haut de la bande de valence *BV*. De même la combinaison des orbitales *s*, l'orbitale $2s$ pour l'oxygène et ns pour *M*, forment les orbitales σ_s liantes et σ_s^* antiliantes. L'orbitale ns de *M* sera prédominante et contribuera principalement à la formation de σ_s^* créant le bas de la bande de conduction *BC*. Un exemple de cette application est donné dans la figure II.9 pour la formation de *ZnO* (*Zn* : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ et *O* : $1s^2 2s^2 2p^4$), où l'écart entre σ_s et π_p forme le gap E_g . Donc, une vision simple consiste à voir la bande de valence essentiellement composée des orbitales $2p$ de *O* et la bande de conduction essentiellement composée de l'orbitale ns de *M*. La propagation des électrons est donc faite le long des 7 orbitales ns de *M*.

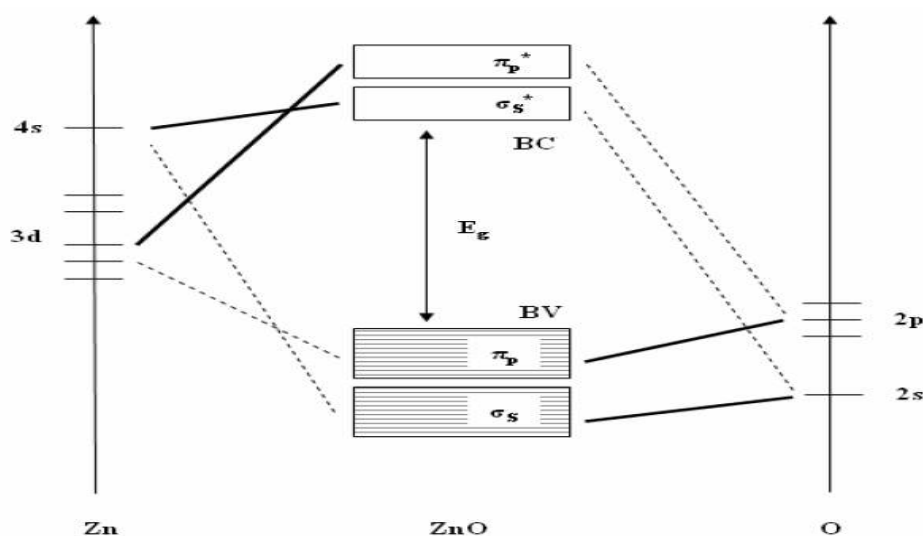


Figure II. 9. Diagramme simplifié de la structure de bandes d'un exemple de TCO (ZnO).

Selon le niveau des orbitales et les différentes interactions possibles, certains oxydes métalliques ne sont pas des semi-conducteurs à grand gap. Par exemple, pour les oxydes composés des éléments de la colonne IV, l'oxyde de silicium SiO_2 est isolant comme l'oxyde de germanium GeO_2 , l'oxyde d'étain SnO_2 est un semi-conducteur et l'oxyde de plomb PbO_2 a un comportement purement métallique.

En ce qui concerne la largeur de la bande interdite, Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre 3,01 et 4,6 eV (tableau II.5). Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode utilisée pour leurs dépôts.

<i>TCO</i>	<i>Gap (eV)</i>
SnO_2	3.6 – 4.2
ZnO	3.2 – 3.3
ITO	4.2
ZTO	>3
TiO_2	3 – 3.2

Tableau II. 5. Largeurs des bandes interdites de quelque TCO [93].

Le gap des TCO peut être direct ou indirect, prenant l'exemple de l'oxyde d'étain SnO_2 , son gap varie entre 3.6 et 4.2eV, ses variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Le gap de l'oxyde d'étain est de type direct. Les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe des vecteurs $\vec{k}$ (Figure II.10) ($\vec{k}$ est le vecteur d'onde). Les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement.

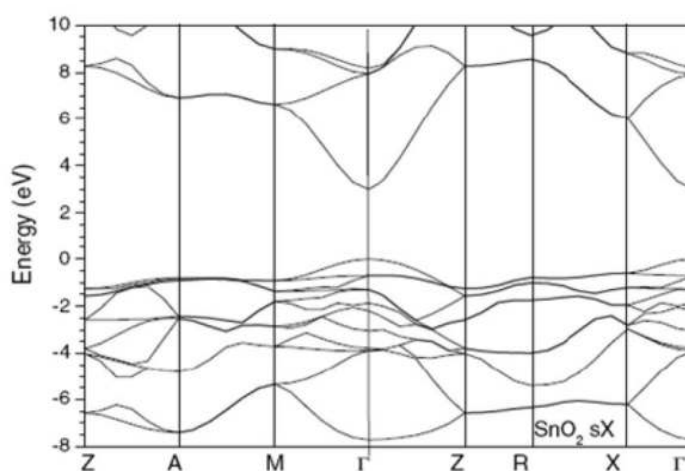


Figure II. 10. Exemples de présentation de la bande interdite : gap de l'oxyde d'étain (Gap direct). [93].

Le dopage des oxydes transparents conducteurs se fait généralement avec des dopants de type n au regard de l'aspect dégénéré n de ce type de matériaux. Le dopage type n se fait par le remplacement des atomes du métal ou de l'oxygène. Un tel dopage dépend de la taille du dopant et de sa solubilité dans le réseau de l'oxyde transparent conducteur. Le dopage de l'oxyde d'étain est possible avec les éléments comme : le fluor (F), l'antimoine (Sb), le niobium (Nb), ainsi que par certains métaux comme : le cuivre (Cu), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni). Quant à l'oxyde de zinc il est dopé généralement par l'aluminium (Al) mais aussi par du gallium (Ga) et de l'indium (In) [93].

Les TCO à l'état intrinsèque sont de type n alors le dopage des TCO de type p reste à l'état de la recherche. Ces dernières années le dopage type p fait partie des études faites sur certains oxydes transparents conducteurs. L'oxyde de zinc dopé p est le TCO le plus étudié pour ce type de dopage. Il est obtenu par substitution de l'oxygène, par l'aluminium-azote $Al-N$ ou par l'azote N [93].

Dans le cas d'un TCO dopé, l'énergie de Fermi déterminant l'état le plus haut occupé, peut être déterminé selon la relation [98] :

$$E_F = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi \cdot n)^{2/3} = \Delta E_g = (E_g^d - E_g^0) \quad \dots\dots\dots (II.16)$$

Avec E_g^0 la valeur du gap du matériau intrinsèque et E_g^d la valeur du gap après dopage soit la valeur extrinsèque. L'état occupé le plus haut en énergie dépend de la concentration de porteurs n . La structure de bande des TCO peut être approximée par une structure de bande parabolique comme le montre la figure II.11.

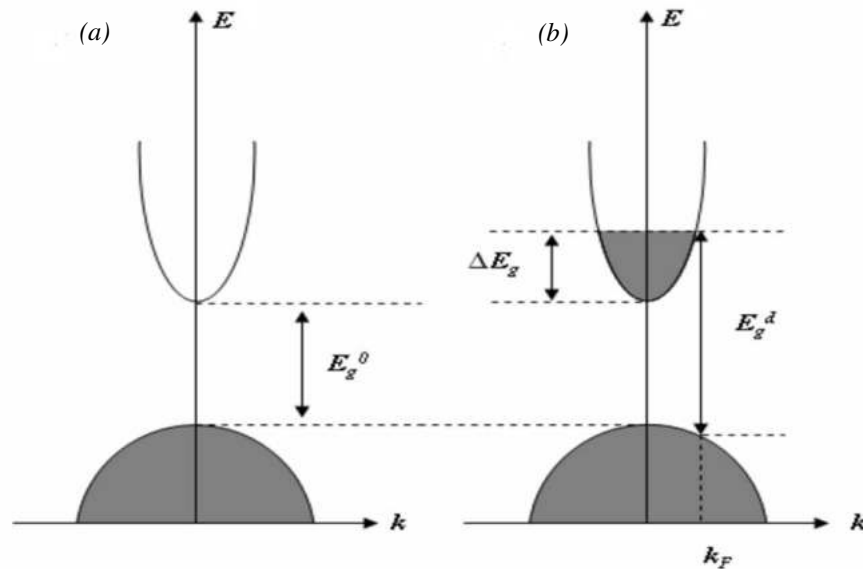


Figure II. 11. Illustration des structures de bandes paraboliques (a) TCO non dopé et (b) TCO dopé. Les parties grisées représentent les états occupés.

II.3.3 L'ITO, le TCO dominant

Du point de vue industriel, l'oxyde d'indium dopé étain ($In_2O_3:Sn$) ou *ITO* est le matériau le plus utilisé dans le domaine des électrodes transparentes. L'*ITO* avec ses défauts et ses insuffisances, continuera de dominer l'industrie des oxydes transparents et conducteurs dans un futur proche selon NanoMarkets [97], (une firme d'analyses d'industrielles). L'utilisation de l'*ITO* peut être hésitante au vu de l'instabilité de son prix d'achat. En conséquence, un regain d'effort est entrepris pour obtenir un conducteur transparent compétitif pouvant égaliser ou surpasser les performances de l'*ITO*. Cependant les analystes de NanoMarkets ne prévoient pas l'arrivée d'un challenger dominant de l'*ITO* sur le marché avant 2020.

En effet l'indium est un élément chimique découvert en 1863 par deux Allemands à l'école des mines de Freiberg : Ferdinand Reich et Theodor Richter. Dans le but d'extraire du thallium d'un alliage métallique de zinc provenant d'une mine de la région, ils effectuèrent un examen spectroscopique à la suite d'une distillation et observèrent une raie bleue-indigo alors inconnue à l'époque [99]. Ils l'identifièrent comme la présence d'un nouvel élément, qu'ils nommèrent *Indium*, mot dérivant du latin *indicum* signifiant bleu, à cause de la couleur de la raie qui avait permis sa découverte. L'isolement de l'indium a été effectué un an après sa découverte en 1864 grâce à divers travaux d'extraction et un demi-kilogramme du métal pur sera montré à l'exposition universelle de Paris en 1867. Relativement mou à température ambiante (sa température de fusion n'est que de $156^\circ C$), il présente un aspect gris clair. S'en suivra une période de « calme avant la tempête » durant plus de 70 ans où aucun intérêt à grande échelle n'avait encore été attribué à l'indium. Ce n'est qu'à l'avènement de la Seconde Guerre Mondiale que ce matériau est vraiment sorti des laboratoires pour être mis en application, notamment dans l'aviation militaire. Son entrée dans le milieu des semi-conducteurs va s'effectuer en 1952 en tant que composant dans des transistors. Concernant les cellules photovoltaïques l'élément indium a été intégré à la couche absorbante des empilements de type *CIGS* (cuivre, indium, gallium et sélénium) à partir de la fin des années 1960 [99]. Au départ l'indium se trouve uniquement sous forme d'alliage métallique (souvent dans les blends de sulfate de zinc, ZnS), d'où sa forme oxydée In_2O_3 peut ensuite être extraite. De cette dernière vont également découler des applications de semi-conducteurs, notamment son utilisation dans les circuits intégrés. Or si cette forme est combinée à l'oxyde d'étain SnO_2 il en ressortira un matériau pouvant former un film conducteur mais aussi transparent dans le visible : l'*ITO*. Une telle propriété, combinée au développement des écrans à cristaux liquides (*LCD*, Liquid Crystal Display) dans le courant des années 1980, a alors discrètement propulsé l'*ITO* dans la vie quotidienne jusqu'à l'omniprésence actuelle des écrans dans lesquels il est immanquablement intégré. Depuis 1992, cette application est

celle qui consomme la plus grosse part de la production mondiale d'indium. De plus l'alliage ternaire d'oxyde d'indium dopé à l'étain est constitué d'environ 90% d'oxyde d'indium pour 10% d'oxyde d'étain. Ceci induit une contribution non négligeable d'indium dans la composition de l'électrode à *ITO*, mais reste actuellement le matériau de référence dans le secteur des électrodes transparentes en raison de ses propriétés remarquables. Il possède une très bonne conductivité avec une résistance surfacique de l'ordre de 30-80 $\Omega/\square$ et une excellente transmittance dans le visible (>90%) [100].

L'implication de l'indium dans cette électrode transparente d'*ITO* n'est pas l'unique raison des recherches pour d'autres matériaux alternatifs. En effet tous les procédés concernés, de l'extraction de l'indium à son dépôt en couche mince d'oxyde dopé à l'étain, sont très coûteux d'un point de vue énergétique et environnemental. L'indium est un métal mineur qui ne se trouve pas sous forme pure à l'état naturel. Il doit être extrait en tant que sous-produit du raffinage de blends provenant de certains minerais, en particulier le zinc, le cuivre et l'étain. Or le rendement reste assez faible, puisque sur une tonne de minerai de zinc, seuls 28 g d'indium seront récupérés [99]. La technique de lixiviation est employée pour obtenir ce métal, en mélangeant de l'acide chlorhydrique ou sulfurique aux fumées et autres résidus du raffinage. Plusieurs étapes sont nécessaires selon la pureté attendue, et étant donné le très faible pourcentage d'indium extrait on peut facilement imaginer la quantité monumentale de solution acide requise pour réaliser cette opération. Une pollution du sol et de l'air peuvent alors avoir lieu, et perdurer sur plusieurs décennies. D'autre part, le recyclage des écrans *LCD* contenant l'*ITO* permet également la récupération de matières premières. Ce recyclage a récemment été étendu aux téléphones portables utilisant le même type d'écrans *LCD*, afin d'augmenter la quantité d'indium réutilisable. Par ailleurs les panneaux photovoltaïques de *CIGS* qui utilisent l'élément indium ont leur propre cycle de récupération, avec des coûts plus élevés que l'extraction des matières pour le moment. Cependant les procédés restent proches de ceux pour l'obtention de l'indium initial, les rendements varient d'une technique à l'autre et il faut compter environ 12 semaines entre le moment de la collecte des « déchets » et l'élaboration de l'indium secondaire ce qui est susceptible d'entraîner des conséquences économiques considérables sur la chaîne de livraison [99]. Et cela vient s'ajouter aux autres aspects économiques concernés par l'élément indium avec un prix qui risque de devenir trop élevé pour que les marchés puissent suivre.

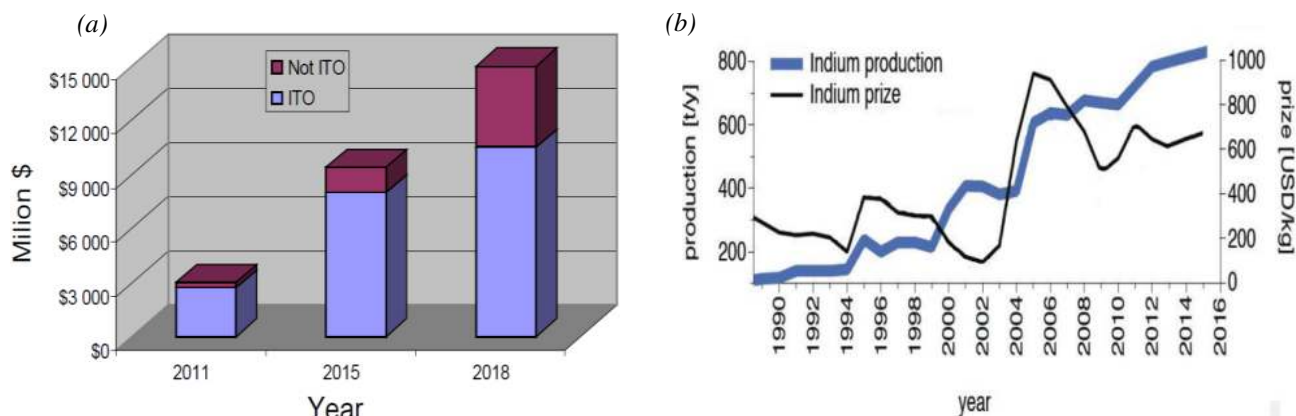


Figure II. 12. (a) Marché des TCO de 2011 à 2018. [100]. (b) Evolution de la production et du prix de l'indium de 1990 à 2016 [101].

Au niveau industriel la méthode la plus répandue pour réaliser des films d'ITO est le dépôt par pulvérisation cathodique (Sputtering) dont le principe est illustré en ANNEXE II-3. La pulvérisation cathodique consiste à appliquer une différence de potentiel entre une cible contenant les matières premières à déposer et le substrat. Un plasma gazeux (le plus souvent d'argon) est alors créé dans le réacteur et les atomes d'argon vont entrer en collision avec la cible qui joue le rôle de cathode. Cela aura pour conséquence de pulvériser les atomes de la cible vers le substrat receveur, formant ainsi une couche mince à la stoechiométrie régie par celle des éléments de la cible mais aussi par la possible présence d'un gaz tel que l'oxygène en plus du gaz porteur du plasma. Cette technologie fonctionnant sous vide rend la fabrication de couches minces d'ITO coûteuse en énergie. De plus, après dépôt, la couche d'ITO doit être recuite à des températures d'environ 400 °C, ce qui est difficilement adaptable aux substrats polymères de type Poly(Téréphtalate d'Éthylène) (PET). Des procédés à température ambiante ont été développés avec toutefois des difficultés à reproduire les performances des films sur verre lors du passage au plastique. Par ailleurs, le dépôt de l'ITO par pulvérisation cathodique sur la couche active est problématique à moins que celle-ci ne soit protégée par une couche appropriée [99]. Par ailleurs, l'ITO en tant que couche mince est une céramique et sa structure peut donc mener à un comportement cassant. Cette propriété s'avère problématique lors d'une utilisation sur des supports souples, dans la mesure où trop de déformations conduisent à une fracture de l'électrode réduisant drastiquement ses propriétés conductrices [99].

En prenant en compte toutes ces limitations, Les recherches actuelles sur les alternatives à l'ITO dans le domaine de l'électronique "bas coût" sont donc en plein développement. Au fur et à mesure des évolutions de l'emploi de l'ITO des problèmes d'origines diverses ont surgi et ont alors poussé les communautés scientifique et technologique à se pencher sur des alternatives.

II.4 Les alternatives à l'ITO

Plusieurs matériaux ont été investis ces dernières années et les principales attentes concernant les films formés sont une haute transparence autour de 90% de transmittance, une faible résistance carrée inférieure à $30 \Omega/\square$, en plus de leur résistance aux contraintes mécaniques. Ils se trouveront divisés en quatre catégories distinctes : Alternatives à l'ITO déposés par voie sèche, les polymères conducteurs, les nanostructures métalliques et les matériaux « carbonés » tels que les nanotubes de carbone et le graphène. Une comparaison purement qualitative sera menée dans cette section.

II.4.1 Alternatives à l'ITO déposés par voie sèche [99]

Malgré les nombreux inconvénients qui viennent d'être énoncés à propos de l'ITO, cette électrode reste la référence absolue et elle a par conséquent inspiré d'autres structures transparentes-conductrices sous forme de couches minces déposées par voie sèche (pulvérisation ou évaporation). Deux types de films sont principalement répertoriés : les oxydes métalliques très semblables à l'ITO, et les tri-couches oxyde/métal/oxyde (ou diélectrique/métal/diélectrique).

L'ITO fait partie de la famille des TCO comme nous l'avons déjà annoncé dans la section précédente, qui comporte d'autres structures relativement similaires comme le FTO (Fluorine Tin Oxide : oxyde d'étain dopé fluor) ou l'AZO (Aluminum-doped Zinc Oxide : oxyde de zinc dopé à l'aluminium). Ces composés, des semi-conducteurs de type *n* pour la plupart, présentent des caractéristiques proches de celles de l'ITO mais présentent l'avantage de ne pas contenir d'indium. Cependant ils possèdent en général un rapport conductivité-transparence moindre. Par ailleurs ils présentent en général une plus grande instabilité face à l'humidité lorsque les couches sont inférieures à 100 nm d'épaisseur. Là encore ils sont souvent déposés par pulvérisation, nécessitant l'utilisation du vide. Par souci de réduire les coûts et d'augmenter la productivité, des recherches pour passer à un dépôt par voie liquide sont également entreprises avec néanmoins le sempiternel problème de la température de recuit qui doit rester au-dessus de 250°C si l'on veut obtenir la bonne phase cristalline. L'utilisation de telles couches sur substrat plastique ne peut donc pas être envisagée, les laissant au stade de potentiels remplaçants pour l'ITO sur substrat de verre. Néanmoins l'intégration de TCO sur substrat plastique a été envisagée via l'empilement de fines couches de TCO et de métaux.

Pour les électrodes tri-couches de type oxyde/métal/oxyde l'idée vient en combinant les propriétés des oxydes métalliques à celles de fines couches métalliques qui restent transparentes, des performances se rapprochant de l'ITO sont également possibles sur substrat flexible. Les électrodes tri-couches sont constituées typiquement d'un empilement oxyde/métal/oxyde avec des épaisseurs de l'ordre de 5 à 40 nm pour l'oxyde et 5 à 15 nm pour le métal. Les procédés de dépôt sont la pulvérisation cathodique ou l'évaporation sous vide.

II.4.2 Les polymères conducteurs

Bien qu'ils soient plutôt utilisés en tant qu'isolant électrique dans les applications quotidiennes, les polymères peuvent devenir conducteurs s'ils présentent la structure chimique adéquate. Cette découverte fut publiée en 1977 [102]. Ces polymères sont rendus conducteurs après un "dopage chimique", c'est-à-dire par une oxydation ou une réduction de la chaîne polymère. Quelques familles se distinguent dans les travaux effectués depuis les années 1980, en particulier celle des polythiophènes. Parmi les composés disponibles, le polymère conducteur le plus emblématique de l'électronique organique est toujours le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au poly(styrène sulfonate) de sodium (*PEDOT:PSS*). En effet, afin de présenter des propriétés de conduction satisfaisantes, le polymère est nécessairement dopé par des espèces de différentes natures (acides sulfoniques essentiellement, mais aussi d'autres composés organiques et inorganiques). En outre, déposés en film mince, ces matériaux sont relativement transparents. Donnant un exemple de travaux récent effectué par Kim et al. font état d'un dépôt multicouches de *PEDOT:PSS* démontrant après traitement une faible résistance carrée ($R_{\square} \approx 65 \Omega/\square$) tout en étant transparent ($T > 80\%$) [96].

Un inconvénient majeur de ce type de matériaux provient de leur stabilité intrinsèque limitée sous différents types de stress (thermique, chimique, UV...) et parfois l'obtention d'une légère teinte bleue. Néanmoins ces composés présentent un intérêt certain : ils sont disponibles dans le commerce et continuent à être très étudiés. Par ailleurs, outre la possibilité d'être utilisé en tant qu'électrode transparente, le *PEDOT:PSS* est un polymère largement présent dans les empilements des cellules solaires organiques en tant que couche de transport de charges.

II.4.3 Les métaux (Les grilles métalliques et les nanofils métallique)

Les métaux en général sont connus pour être parmi les matériaux les plus électriquement conducteurs, ce qui leur attribue par la même occasion un aspect très réfléchissant à la lumière du visible à cause de leur forte densité d'électrons libres. Grâce à la manipulation rendue possible de la matière à l'échelle nanométrique, des recherches ont été entreprises pour obtenir des films transparents à base de métaux qui conserveraient alors leur conductivité. Les voies principales d'utilisation de composés métalliques pour former une électrode transparente sont : la formation d'une grille métallique de dimensions optimisées afin de laisser passer les photons tout en permettant le transport des électrons, ou le dépôt de fines couches de nanoparticules ou de nanofils métalliques (nanowires ou NWs).

L'idée principale d'un réseau en forme de grille réside dans la possibilité de conserver la conductivité du métal, tout en assurant une bonne transparence entre les pistes conductrices de la grille. Un compromis reste à trouver, entre l'épaisseur du métal et les dimensions de la grille (largeur et espacement entre fibres, selon qu'elles sont arrangées en nid d'abeille ou en lignes droites). Cela a mené à de vastes travaux de simulation numérique [99]. Il convient ainsi de pouvoir réaliser un quadrillage avec des lignes conductrices très fines afin d'optimiser au mieux la transmittance du matériau. Par exemple, des bandes d'or de 40 nm d'épaisseur, de 120 nm de large et espacées de 580 nm ont une transmittance moyenne de 81% , alors qu'un film d'or de la même épaisseur non mis en forme conduit à une transmittance de moins de 7% [103]. De la même façon de très bons résultats ont été obtenus avec des pistes en argent espacées de 500 nm ($6,5\Omega/\square$ à $T=91\%$) [104]. Bien que séduisante, cette technique est confrontée à des limitations technologiques significatives. Le procédé est une approche descendante "top-down" qui requiert des procédés de fabrication à très haute résolution.

Une autre approche, qui est les nanostructures métalliques [96], est aussi présente dans la course aux alternatives à l'ITO, avec les nanoparticules et les nanofils métalliques (NWs), à base d'argent, de cuivre ou encore d'or. En effet leur synthèse relativement accessible, couplée aux techniques de dépôt disponibles très variées, ont permis aux NWs métalliques de se faire une place de choix dans la liste des potentiels remplaçants de l'ITO sur le long terme. Les premières publications faisant état de la synthèse de nanofils d'argent et de cuivre, uniquement en tant qu'objet et sans fonctionnalité, datent du début des années 2000, ainsi il a été proposé la synthèse de ces deux types de nanostructures par irradiation ultra-violet, par croissance assistée, par méthodes électrochimiques ou encore par dépôt chimique en phase vapeur. Avec le développement récent des électrodes transparentes flexibles, la fabrication de NWs métalliques a été particulièrement encouragée. Toutes les méthodes citées précédemment offrent un bon contrôle de la morphologie finale des électrodes.

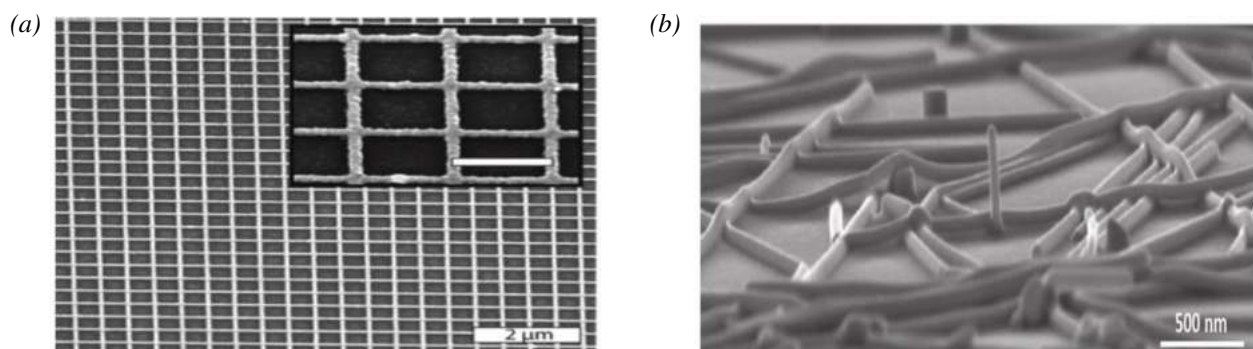


Figure II. 13. (a) Cliché MEB de pistes d'argent réalisées en laboratoire par lithographie à faisceau d'électrons [104]. (b) Image MEB d'un réseau de nanofils d'argent (Ag NWs) [105].

Prenons l'exemple des nanofils d'argent (*Ag NWs*), les *Ag NWs* ont des diamètres compris entre 20 et 100 nm et des longueurs variables selon les méthodes de synthèse (2 - 30 μm). Afin de réaliser des réseaux plus performants la tendance est au développement de nouveaux procédés qui permettent la synthèse de *NWs* de très grandes longueurs. Ainsi, Lee et al. ont rapporté la fabrication de *Ag NWs* de 300 μm de long (diamètres inférieurs à 150 nm [106]).

De façon générale les performances des *NWs* métalliques répondent parfaitement aux attentes exprimées pour suppléer l'*ITO*, avec des résistances carrées nettement inférieures à 100 $\Omega/\square$ pour des transmittances $> 90\%$ [96]. Cependant pour de multiples raisons (faible rendement, coût, complexité du procédé, etc.), les procédés de synthèse des *NWs* métalliques ne s'avèrent pas compatibles avec une production à l'échelle industrielle. D'autres voies de synthèse chimique ont donc été développées afin d'obtenir un matériau à partir de procédés de faibles coûts et entièrement réalisés en solution et ne nécessitant aucune étape fortement consommatrice d'énergie, mais en cette voie de synthèse la stabilité des électrodes de nanofils reste problématique. Cette stabilité commence à être étudiée, toutefois les données ne sont pas encore assez étendues dans le temps pour statuer de façon définitive.

II.4.4 Les matériaux à base de carbone

Etudiés depuis le début des années 1990, les nanotubes de carbone (*NTC*) ont inspiré une nouvelle base d'expérimentations dans divers domaines scientifiques [99]. On distingue deux types de nanotubes : les simple parois et les multi-parois, qui sont représentés en figure II.14. Ces *NTC* peuvent posséder un comportement semi-conducteur ou métallique [107]. Leur application envisagée dans tant d'usages différents vient à la fois de leurs excellentes propriétés électriques, optiques et mécaniques. Malgré ces nombreux avantages, les *NTC* peinent encore à être présents dans des applications commercialisables en raison des impuretés présentes lors de leur fabrication.

Il existe trois techniques principales pour générer de tels systèmes anisotropes en une seule dimension : la décharge par arc électrique sur le graphite (utilisant des températures qui vont au-delà de 1700°C), l'ablation laser du graphite et le dépôt chimique en phase vapeur par décomposition catalytique d'hydrocarbures. Hormis les catalyseurs métalliques nécessaires à la croissance des *NTC*, les matières premières employées sont disponibles en abondance et à bas prix comparé au coût énergétique des techniques de fabrication [108]. En effet il suffit d'une source de graphite ou des solvants carbonés pour réaliser leur transformation en *NTC*.

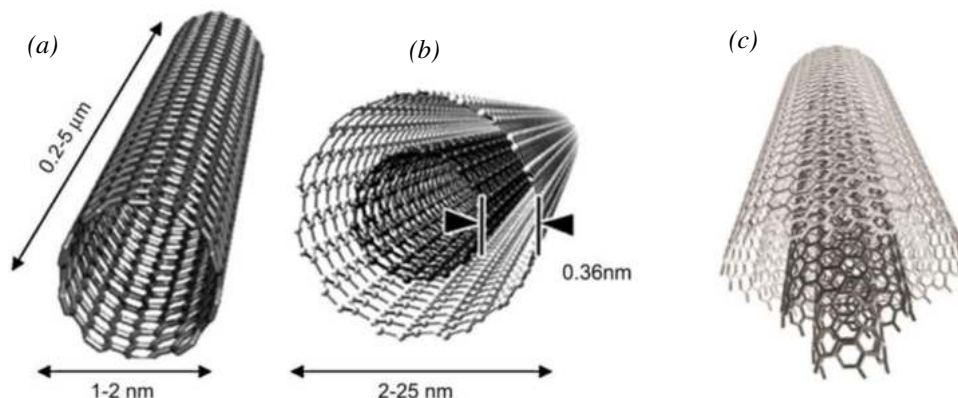


Figure II. 14. Structure des nanotubes de carbone, (a) simple parois (SWNT : Single Walled Nano Tubes), (b) et (c) multi parois (MWNT : Multi Walled Nano Tubes) [109].

Une fois synthétisés, les *NTC*, qui sont de nature hydrophobe, doivent être dispersés afin de créer des encres utilisables pour le dépôt par voie liquide. Pour ce faire un surfactant est souvent utilisé, ou la fonctionnalisation des *NTC* peut avoir lieu pour les introduire dans un milieu aqueux. Après l'optimisation de son dépôt, la couche de *NTC* a été identifiée en tant qu'électrode transparente.

Les films minces à base de *NTC* montrent une bonne transparence, une bonne conductivité électrique et d'excellentes propriétés mécaniques compatibles avec des substrats flexibles. Dans le tableau II.6 nous trouvons quelques exemples d'électrodes à base de nanotubes de carbone simple parois (SWNT) en termes de valeurs de résistivité et de transparence.

<i>Substrat de déposition</i>	<i>Epaisseur (nm)</i>	<i>T (%)</i>	<i>R_□ (Ω/□)</i>
<i>PET</i>	30	85	200
<i>Verre</i>	80	64	60
<i>Verre</i>	40	70	362

Tableau II. 6. Paramètre de quelques électrodes à base de nanotubes de carbones simples parois (SWNT) [110].

Ces électrodes sont déposées généralement par des techniques comme le spin-coating et le spray, à des températures faibles, qui ne dépasse pas les 80°C, ce qui rend ce type d'électrode compatible avec des substrats flexibles.

II.5 Electrode transparente à base de Graphène

Le graphène est inclus dans la rubrique des *NTC* car il n'est que la forme "déroulée" des *SWNT*. Cependant le deuxième chapitre porte sur l'utilisation du graphène comme électrode transparente à cet effet nous avons consacré cette section pour l'utilisation du graphène dans la conception des électrodes transparentes mentionnées *GTE* (Graphene-based Transparent Electrodes).

Dans cette section, nous présentons différents résultats portant sur l'utilisation de graphène comme électrode transparente. Ceci nous permettra d'évaluer les caractéristiques attendues des électrodes transparentes de graphène que nous allons optimiser ultérieurement dans cette thèse. Nous nous intéresserons ainsi aux propriétés de transparence optique, de résistance électrique et à la performance du graphène comme électrode transparente dans des dispositifs complets, puis nous présenterons les concepts reliés au dopage électrostatique et électrochimique du graphène.

II.5.1 Propriétés électriques et optiques d'électrodes transparentes de graphène

Pour avoir une idée sur l'ordre de grandeur des paramètres caractéristique de la *GTE*, nous allons faire un petit aperçu sur des résultats effectuées par des équipes de recherche de renommée. Tout d'abord, des résultats obtenus par A. Reina et al. [72] et par K. Kim et al. [73] sur du graphène multicouche obtenu par croissance *CVD* à partir de nickel ont permis de démontrer que le graphène *CVD* pouvait être utilisé comme une électrode transparente performante. En effet, des mesures de la transmittance T combinées à des mesures de résistance carrée $R_{\square}$ (Désignée aussi par sheet resistance R_{sh}), utilisant la méthode de van der Pauw (ANNEXE I-1), ont montré une résistance carrée de $700 \Omega/\square$ pour une transmittance de 90 % pour une longueur d'onde de 500 nm [72], tandis que des échantillons plus épais (comportant un nombre plus élevé de couches de graphène) ont permis de diminuer la résistance carrée à $300 \Omega/\square$ pour une transmittance de 75 %, également à 500 nm [73]. Cette dernière valeur de résistance de carrée est d'ailleurs 30 fois plus faible que la meilleure valeur mesurée sur des échantillons obtenus par l'assemblage et la réduction chimique de feuillets de graphène oxydé. Ces résultats sur du graphène *CVD* à partir de nickel montrent que les propriétés de transport électrique du graphène *CVD* sont supérieures à celles des films de graphène obtenus chimiquement. Or, tel que mentionné dans le chapitre I, le graphène obtenu à partir de nickel est constitué d'un nombre élevé de couches, ce qui diminue sa transparence optique. L'utilisation de graphène *CVD* à partir de cuivre permet d'améliorer cette propriété. Ainsi, des résultats obtenus par X. Li et al. ont montré qu'il était possible d'utiliser un empilement successif de plusieurs monocouches de graphène *CVD* à partir de cuivre en utilisant la méthode de transfert à base de *PMMA*. Ils ont ainsi mesuré une résistance de carrée passant de 2100 à $350 \Omega/\square$, pour une transmittance à une

longueur d'onde de 550 nm passant de 97% à 90 % lorsque le nombre de monocouches de graphène empilées augmente de 1 à 4 [111]. Ce résultat démontre que l'utilisation de graphène CVD à partir de cuivre permet de réaliser des électrodes ayant une résistance électrique comparable à celle obtenue avec du graphène CVD à partir de nickel, tout en possédant une transparence optique supérieure d'environ 15 %. On retrouve d'ailleurs dans la figure II.15 les résultats de mesures de transmittance et de résistance carrée en fonction du nombre de couches de graphène empilées.

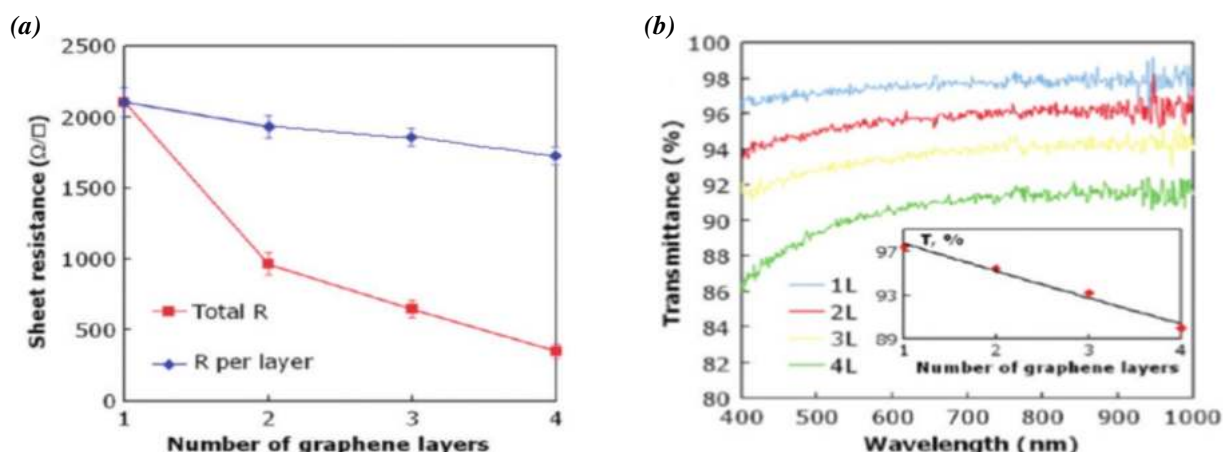


Figure II. 15. Caractéristiques électriques et optiques des électrodes de graphène CVD sur cuivre transféré sur verre. (a) Résistance carrée par couche et résistance carrée totale. (b) transmission optique en fonction de la longueur d'onde, de même que la transmission à 550 nm (encadré) [111].

L'analyse des données de résistance carrée en fonction du nombre de couches de graphène, tel que présenté dans la figure II.15(a), permet également de s'intéresser à la résistance carrée par couche. En effet, on peut supposer que l'empilement de plusieurs couches de graphène ayant chacune une même résistance carrée appelée R_{sh1} résultera en une résistance carrée totale R_{shN} , s'exprimant selon [111] :

$$R_{shN} = R_{sh1} / N \dots\dots\dots (II.17)$$

Où N représente le nombre de couches de graphène. La figure II.15(a) montre que la résistance carrée par couche (courbe en bleu) diminue légèrement, ce qui est attribué par les auteurs à une légère augmentation de la conductivité des films qui se trouve à l'intérieure de l'empilement graphitique par rapport à la première couche de graphène due à des forces de compression lorsque les craques des couches de graphène sont compensées entres elles [112]. La résistance carrée de l'ensemble d'un empilement de plusieurs couches de graphène (figure II.15(a) courbe en rouge) diminue considérablement en augmentant le nombre de couche.

Des mesures sur des échantillons transférés sur des substrats flexibles de PET ont également montré qu'il est possible de courber des échantillons de graphène sans dégrader les propriétés de conduction

électrique à des niveaux supérieurs à ceux des matériaux fréquemment utilisés pour la fabrication de dispositifs électroniques flexibles [111].

Concernant les propriétés de transparence optique, le spectre de transmission optique de la figure II.15(b) montre que l'absorption du graphène est pratiquement constante entre 400 et 1000 nm. De plus, cette figure montre que l'absorption de chaque couche de graphène est très près de la valeur théorique [27], qui prédit que la transmittance diminue avec un ratio de 2.3% par couche de graphène ce qui affecte la GTE, nous devons donc optimiser la transmittance T et la résistance carrée R_{sh} en contrôlant le nombre de couches N .

L'utilisation d'un dopage (détailés ultérieurement) permet également de diminuer R_{sh} à une valeur aussi basse que $30\Omega/\square$ pour un échantillon comportant 4 couches de graphène et transparent à environ 90% [75]. Des prototypes d'écrans tactiles ont également été fabriqués à partir de graphène et ceux-ci sont capables de supporter une contrainte mécanique trois fois plus élevée que ceux fabriqués à base d'ITO, confirmant la haute résistance mécanique des GTEs [75].

En mettant le point sur la littérature des GTEs, nous avons remarqué qu'il y a une multitude de types de GTEs ayant de différentes performances. La diversité dans les valeurs des paramètres de GTEs (R_{sh} et T) revient au différentes méthodes de production du graphène, son dopage, la technique utilisée pour sa déposition et son transfert. Nous avons collecté 35 différents modèles de feuillet de graphène, chaque modèle ayant ces propre performances et conçus pour les applications GTE, nous avons regroupé quelques modèle dans le tableau ANX II-4 (ANNEXE II-4).

La figure II.16 présente une comparaison des deux paramètres clé des GTEs qui sont la transmittance et la résistance carrée pour les deux composants : graphène et ITO [100]. Le graphène atteste une meilleure transmittance pour des valeurs de résistance carrée presque similaire à celles de l'ITO.

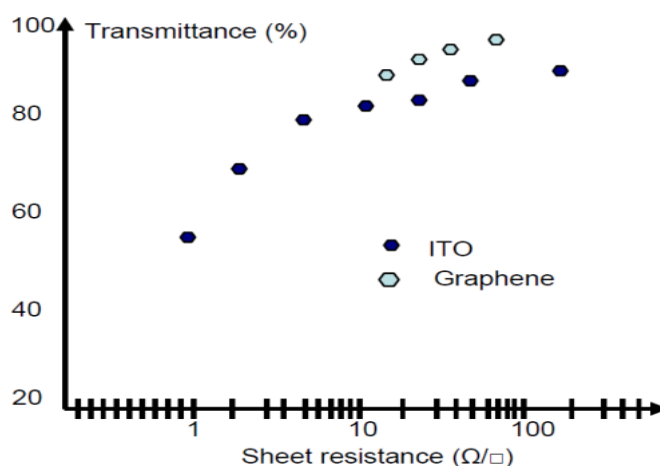


Figure II. 16. Caractéristique de la transmittance en fonction de la résistance carrée pour les deux composants graphène & l'ITO [100].

II.5.2 Efficacité d'injection et travail de sortie du graphène dans une GTE

Quand on évoque le travail de sortie du graphène et de la capacité d'injection d'une GTE, le contact entre la GTE avec la couche active de la cellule solaire nous vient à l'esprit.

Plusieurs contact ont été réalisés, on trouve dans la littérature des cellules PV à base de Si ou encore des cellules PV en couche mince utilisant les éléments III-V ou même encore des cellules organiques. Pour éviter de se perdre dans ce bouquet très varié de cellule PV, nous allons fixer notre objectif sur le contact graphène silicium (G/Si) puisque, comme on l'a déjà évoqué dans l'introduction de ce manuscrit, la filiale silicium est la filiale dominante dans le domaine PV.

Le travail de sortie du graphène est un paramètre important à considérer, puisqu'une différence importante entre le travail de sortie du graphène et du matériau actif utilisé dans un dispositif nuit grandement à l'injection à partir du graphène, ce qui réduit la performance des dispositifs. Concernant le graphène, son travail de sortie intrinsèque est d'environ 4,66 eV [113, 114], une valeur confirmée expérimentalement et par des calculs théoriques. Cette valeur est très près de celle de l'ITO, dont le travail de sortie est de 4,7 eV [115].

Or, ce travail de sortie est relativement faible et cette différence en énergie entrave l'injection directe des porteurs à partir des électrodes en graphène vers la couche active en silicium. Il serait souhaitable de pouvoir moduler le travail de sortie du graphène afin de l'adapter aux matériaux semiconducteurs. Donc il est évident qu'un lien existe entre le travail de sortie du graphène et son niveau de Fermi, de même que la possibilité de modifier le travail de sortie soit par un dopage de type électrostatique ou électrochimique.

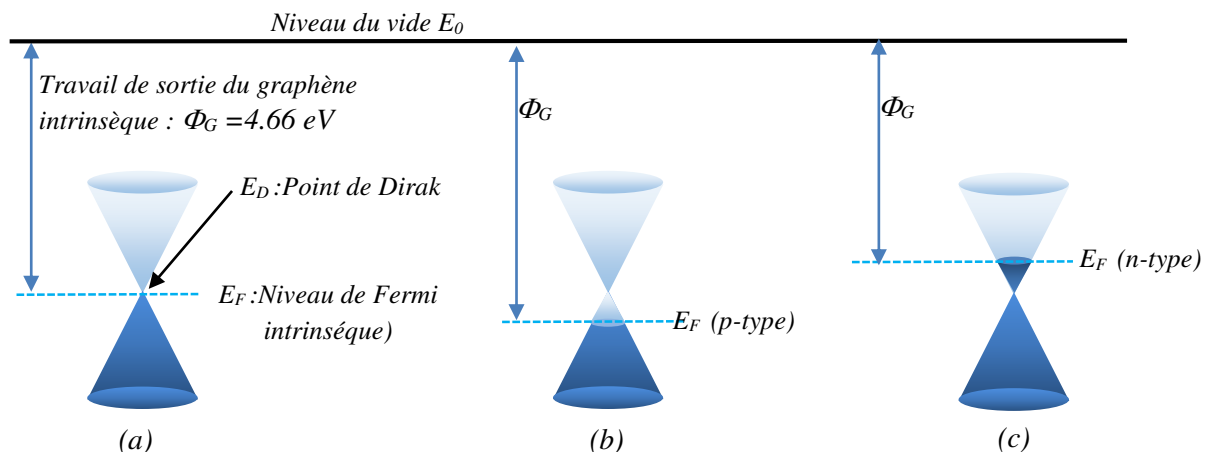


Figure II. 17. Schéma de la structure électronique du graphène et définition du travail de sortie par rapport à la position de son niveau de Fermi E_F et du niveau du vide E_0 pour : (a) Graphène intrinsèque. (b) Graphène type-p. (c) Graphène type-n.

La densité de porteurs n fixe la position du niveau de Fermi E_F , par rapport au point de Dirac. Pour un graphène neutre idéal sans porteurs libres, E_F est situé au point de Dirac, où $n \approx 0$ ($n = 0$ à $T^\circ = 0K$), on parle alors d'un graphène intrinsèque (Figure II.17a). Le graphène devient un conducteur de type n ou p lorsque le niveau de Fermi se déplace au-dessus ou en dessous du point de Dirac et n correspond à un excès d'électrons ou de trous, respectivement (Figure II.17b,c).

La relation entre n et E_F peut être facilement dérivée en considérant que la densité d'états dans le graphène dépend linéairement de l'énergie E comme nous allons le détailler par équations dans le chapitre III. En effet [116] :

$$n = \int f(E) D(E) dE \approx \frac{1}{\pi} \left(\frac{E_F}{\hbar v_F} \right)^2 \dots\dots\dots (II.18)$$

Par définissant $D(E) = \mathcal{N}(E)/A$ avec : $D(E)$ est la densité d'états par surface et énergie, $\mathcal{N}(E)$: est la densité d'états autorisés par volume et énergie, $f(E)$ est la distribution de Fermi-Dirac, A : est l'aire de l'échantillon du graphène sur laquelle le nombre d'états est calculé et v_F est la vitesse de Fermi.

$$E_F = \mp \frac{\hbar}{2\sqrt{\pi}} v_F \sqrt{n} \dots\dots\dots (II.19)$$

(Les signes - et + correspondent respectivement au graphène de type p et n). La position de E_F peut être modifiée expérimentalement soit en dopant chimiquement le graphène par K , Ca , NH_3 , O_2 ou par des molécules organiques, ...etc. [117], soit en induisant un excès de porteurs au moyen d'un champ électrique généré par une polarisation appliquée [113].

Le niveau de Fermi est relié à la densité de porteurs par l'équation II.19 et Puisque le travail de sortie du graphène est directement relié au niveau de Fermi, il est donc possible de le moduler par une modification de la densité de charge du graphène.

II.5.3 Dopages électrostatique et électrochimique du graphène utilisé pour les GTE

Le dopage électrostatique est généralement utilisé pour moduler la conductivité du feuillet du graphène déposé sur oxyde de silicium sur silicium dopé, tel qu'initialement présenté par K. S. Novoselov et al. [23]. En effet, lorsqu'on applique une tension de grille sur un substrat de silicium dopé et recouvert d'oxyde de silicium, une densité de charge n en surface du feuillet du graphène sera créée qui est proportionnelle à la tension de grille appliquée. Et comme nous l'avons déjà évoqué, la densité de porteurs n fixe la position du niveau de Fermi E_F et qui, à son tour, sera proportionnelle à cette tension de grille. Il est possible de retrouver la position du niveau de Fermi et donc du travail de sortie du graphène en fonction de la tension de grille appliquée.

L'utilisation d'un dopage de type chimique permet également de modifier le travail de sortie du graphène. Par exemple, Y. Shi et al. ont immergé des échantillons de graphène dans une solution aqueuse d' $AuCl_3$ pour un temps varié [118]. Ceci laisse des particules d'or à la surface du graphène et une réaction de réduction de ces particules entraîne un dopage de type p du graphène. Des mesures en microscopie à sonde de Kelvin ont montré qu'une augmentation du travail de sortie de $0,5 \text{ eV}$ était possible. Pour le dopage électrochimique un électrolyte est en contact direct avec le graphène et utilisé comme grille (Figure II.18).

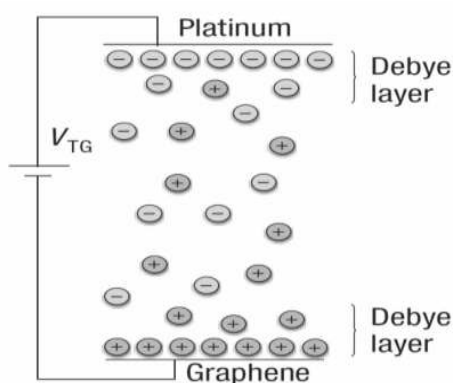


Figure II. 18. Schéma de la formation de la couche de Debye dans un électrolyte. [41].

Dans le cas du dopage électrochimique, on retrouve le lien suivant entre la tension de grille ($V_g - V_{Dirac}$) appliquée à l'électrolyte et la densité de charge n [41] :

$$(V_g - V_{Dirac}) = E_F + \frac{n \cdot e}{C_g} = \hbar \cdot v_F \cdot \sqrt{\pi \cdot n} + \frac{n \cdot e}{C_g} \dots \dots \dots (II.20)$$

Où C_g représente la capacité électrique de la grille électrochimique. Cette relation permet de retrouver la relation entre la tension de grille appliquée et le niveau de Fermi du graphène. De façon générale pour un électrolyte, la capacité surfacique C_g s'exprime de la façon suivante [41] :

$$C_g = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d_d} \dots \dots \dots (II.21)$$

Où ϵ_r est la permittivité relative de l'électrolyte et d_d est l'épaisseur d'une couche appelée couche de Debye formée à l'interface entre le graphène et l'électrolyte. Cette couche de Debye est formée lors de l'application d'un potentiel entre l'électrolyte et le graphène. Il y a alors séparation des charges de l'électrolyte et formation d'une double couche ionique à l'interface graphène-électrolyte. Cette couche de Debye, peut être considérée comme un condensateur plan. L'un des liquides ioniques le plus utilisé est le 1-Butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate ($BMIM-PF_6$), un liquide ionique fréquemment utilisé pour induire des charges dans le graphène.

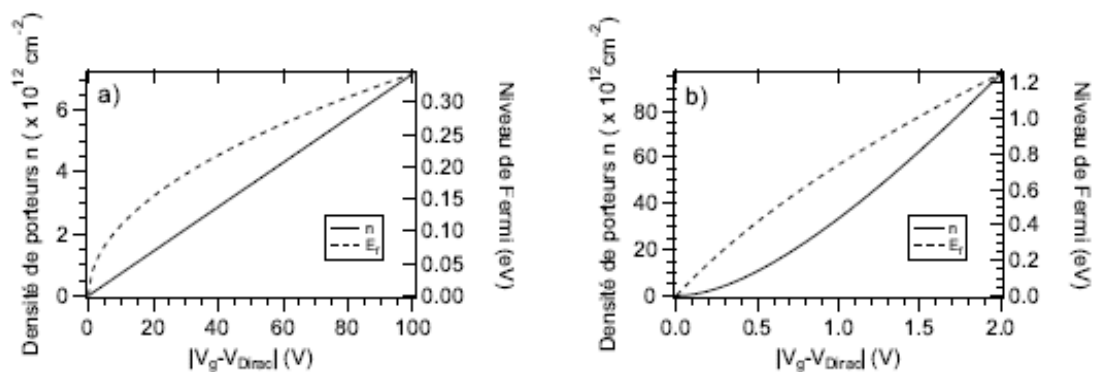


Figure II. 19. Densité de charge et position énergétique du niveau de Fermi pour : (a) un dopage électrostatique, (b) un dopage électrochimique. [71].

On retrouve ainsi dans la figure II.19 la valeur de la densité de charge et du niveau de Fermi en fonction de la tension de grille appliquée dans le cas électrostatique (Figure II.19a) et électrochimique (Figure II. 19b). Ainsi, dans le cas électrostatique, l'application d'une tension de grille de 100 V par rapport au point de Dirac, qui correspond à une valeur près de la tension de claquage de l'oxyde de silicium de 300 nm d'épaisseur [119], résulte en une densité de charge d'environ $7,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, ce qui correspond à un niveau de Fermi de 0,35 eV. Lorsqu'on s'intéresse à du graphène dopé électrochimiquement, l'application d'une différence de potentiel de 2 V par rapport au point de Dirac dans un électrolyte de BMIM-PF6 résulte en une densité de porteurs d'environ $9,6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ pour un niveau de Fermi d'environ 1,25 eV. Il est donc évident que l'utilisation d'une grille électrochimique permet d'atteindre un niveau de dopage supérieur à celui obtenu par une grille électrostatique, tout en utilisant un faible potentiel de grille de 2V.

Dans la figure II.20 nous trouvons un résumé schématique de quelques méthodes utilisées pour le dopage du graphène ainsi que les différentes plages de travail de sortie associé à ces dopages.

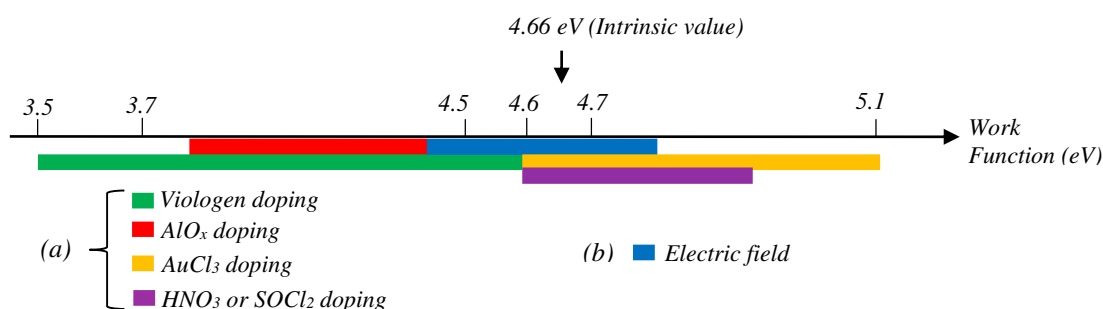


Figure II. 20. Modulation du travail de sortie du graphène en utilisant différentes méthodes de dopages. (a) : Dopage chimique, (b) : Dopage électrostatique [120].

II.6 Conclusion

Nous avons présenté dans ce deuxième chapitre l'état de l'art des électrodes transparentes et conductrices (*TEs*) entrant dans la fabrication des cellules photovoltaïques. Dans un premier temps, il s'avère à travers l'étude des propriétés électriques, optiques et structurales des *TEs* que les *TCO* ont la qualité d'être réalisés en couches minces et peuvent d'être utilisés dans les dispositifs optoélectroniques et surtout dans la réalisation de nouvelles structures dans les cellules solaires photovoltaïques. Ils peuvent ainsi contribuer à l'amélioration des performances des cellules conventionnelles (couches antireflet). Parmi ces *TCO*, l'*ITO* occupe une place prépondérante avec ces performances en conduction et transparence. Mais l'*ITO* a plusieurs inconvénients économiques et pratiques tels que sa fragilité, son instabilité aux procédés plasma et son coût croissant du fait de sa haute teneur en indium sont autant de raisons de rechercher des matériaux alternatifs.

Afin de s'aligner sur les principes du photovoltaïque en *Si*, il est en effet souhaitable de trouver une couche transparente et conductrice répondant à ces critères et que l'*ITO* n'est pas capable de remplir totalement. Diverses catégories de matériaux se positionnent en candidats potentiels : les polymères conducteurs, les nanostructures métalliques (nanoparticules, nanofils) et les nanostructures à base de carbone (nanotubes, graphène). Après confrontation des avantages et inconvénients de chacune de ces alternatives, le graphène ressort comme une des alternatives les plus sérieuses, pour la fabrication d'une électrode transparente souple pouvant être intégrée aux dispositifs *PV* par la suite.

Dans un second temps, nous nous sommes focalisés sur le matériau sujet de cette thèse, le graphène, avec pour objectif de donner le panel le plus complet possible de ses performances en tant qu'électrode, et surtout de les confronter à la référence d'*ITO*. En effet, les électrodes à base de graphène (*GTE*) ont à la fois un couple transmittance/résistance carrée avoisinant à celui de l'*ITO* (typiquement quelques dizaines d'Ohm/carré et $T > 90\%$). Le travail de sortie du graphène utilisé dans les *GTE* est modulable en utilisant des dopages, ce qui est un avantage important pour ce nouveau matériau. Il existe d'autres paramètres qui influencent les performances des *GTEs* que nous avons confronté lors de la recherche bibliographique tels que l'adhésion mécanique (conductivité conservée après plusieurs centaines de flexions), la stabilité vis-à-vis des contraintes thermiques, la rugosité, et bien d'autres paramètres. Ces paramètres ne sont pas pris en considération dans le cas de l'étude de notre *GTE*, et donc ne sont pas étudiés dans ce manuscrit.

Il a pu être constaté que la littérature consacrée à l'utilisation du graphène comme *TE* et très récente. C'est donc un sujet en plein essor qui suscite de plus en plus d'intérêt.

CHAPITRE III

CELLULE SOLAIRE A STRUCTURE SCHOTTKY INTEGRANT GRAPHENE

III-1- Introduction

III-2- Energie photovoltaïque

III-2-1 Rayonnement solaire

III-2-2 Principe de la conversion photovoltaïque

III-2-3 Différentes générations de cellules photovoltaïques

III-2-4 Limite théorique et pertes en rendement

III-3- Contact Schottky

III-3-1 Structure idéale du contact Schottky

III-3-2 Structure réelle du contact Schottky

III-3-3 Emission thermo-ionique et caractéristique I-V du contact Schottky

III-4- Application du contact Schottky dans le solaire photovoltaïques

III-5- Cellule solaire graphène/semiconducteur

III-5-1 Aspects expérimentaux de la jonction graphène/semiconducteur

III-5-2 Modulation de la jonction graphène/semiconducteur

III-5-3 Cellule solaire graphène/n-Si

III-6- Conclusion

III.1 Introduction

Les cellules solaires sont devenues très populaires au cours des dernières décennies comme source d'énergie électrique, en raison de l'énorme énergie solaire reçue par la terre à partir du soleil. Pour augmenter le rendement de ces cellules Les dispositifs *PV* actuels nécessitent des matières premières de haute qualité et des techniques de traitement assez coûteuses. L'amélioration du rendement et la réduction des coûts sont poursuivies sans relâche pour promouvoir l'utilisation des cellules solaires. Dans ce contexte, le graphène est considéré principalement comme *TE* cherchant depuis longtemps à remplacer l'électrode onéreuse à base d'*ITO* comme il a été précisé précédemment. L'utilisation du graphène dans le domaine *PV* ne se limite pas uniquement aux *TEs* couramment utilisée à l'injection ou la collecte de charges, mais peut aussi être intégré dans la couche active de la cellule réalisant ainsi une cellule solaire à contact Schottky. Donc ce chapitre est dédié à l'étude de l'intégration du graphène dans les cellules solaire en silicium réalisant ainsi un contact graphène/silicium qui est un contact de type Schottky. L'enjeu de ce chapitre n'est pas de s'inscrire dans la course au rendement de conversion dans le photovoltaïque mais plutôt d'étudier les propriétés de l'interfaces graphène/silicium et son impact sur le fonctionnement des cellules en silicium.

Le présent chapitre est une introduction aux cellules solaire à base de graphène qui permet dans une première partie de présenter le principe de la conversion *PV* ainsi un passage sur les différentes générations de cellules *PV* et l'évolution de leurs rendements au cours des dernières années. Nous n'allons pas entrer dans les détails de la physique des semi-conducteurs car de nombreux auteurs illustres l'ont déjà entrepris avec succès. Nous allons juste dans la première partie et de façon succincte et brève décrire l'effet photovoltaïque et les perspectives de la filière photovoltaïque. Dans la seconde partie nous décrirons l'interface graphène/semi-conducteur (*G/S*), tout d'abord, nous commençons par un rappel de la jonction Schottky métal/semi-conducteur (*M/S*) et de certaines propriétés pertinentes du graphène pour définir le langage et le formalisme qui seront utilisés dans la suite du document. Ensuite, nous nous concentrons sur la jonction *G/S* en examinant les résultats expérimentaux les plus significatifs et les modèles théoriques proposés à ce jour. Enfin, nous présentons l'application de ce genre d'interface pour les cellules solaires.

III.2 Energie photovoltaïque

L'énergie photovoltaïque est obtenue en exposant à la lumière un capteur appelé cellule solaire ou photopile. Il s'agit d'un phénomène physique dit "effet photovoltaïque". La découverte de ce dernier est attribuée à Edmond Becquerel en 1839 [121]. Nous allons commencer par la description du rayonnement solaire puis la conversion de cette énergie en énergie électrique.

III.2.1 Rayonnement solaire

Un faisceau lumineux est un déplacement de petits corps porteur d'énergie appelés photons, la lumière est décrite également comme une onde électromagnétique dont la longueur d'onde s'étend de l'ultraviolet ($0.2 \mu\text{m}$) à l'infrarouge lointain ($3 \mu\text{m}$) [122]. On utilise la notion *AM* pour Air Mass afin de caractériser le spectre solaire en termes d'énergie émise.

L'intégration de l'irradiance sur la totalité du spectre permet d'obtenir la puissance (en W/m^2) fournie par le rayonnement solaire. Le spectre solaire dans l'espace correspond à la notion *AM0* il est de l'ordre de 1350W/m^2 . En traversant les couches de l'atmosphère, la lumière sera affectée, le flux énergétique incident sur la surface de la terre sera moins élevé (varie de 0 à 1000W/m^2) et le spectre n'est plus continu. Ainsi la notion *AM1* correspond au spectre solaire reçu sur terre à l'équateur quand le soleil est au zénith avec une valeur de 1000W/m^2 . Les modifications du spectre sont dues à : la diffusion, la réflexion et l'absorption par les particules présentes dans l'atmosphère (Ozone, oxygène, eau, etc.). Le rayon lumineux est alors variable (Dépend de la position géographique, de l'altitude et des conditions climatiques) et n'est pas homogène sur toute la surface de la terre. Pour tenir compte de ces différences, la notion *AM* est calculé selon l'expression [123]:

$$AM \approx 1 / \cos \varphi \dots\dots\dots (III.1)$$

Où l'angle φ est l'angle entre le rayonnement solaire et le plan vertical (le Zénith).

Les conditions standards de qualification des modules photovoltaïques, appelées condition *STC* (*Standard Test Conditions*) sont : un spectre *AM1.5* ($\varphi = 48.2^\circ$) sous un éclairement de 1000W/m^2 et une température de 25°C [122]. Les constructeurs de panneaux solaires spécifient les performances de leur matériel dans les conditions *STC*. Le nombre "1.5" indique que le parcours de la lumière dans l'atmosphère est 1.5 fois supérieur au parcours le plus court du soleil, c'est-à-dire lorsqu'il est au zénith. Parfois on trouve la notion *AM1.5G*, *G* signifie spectre Global incluant le spectre Direct et le spectre Diffus).

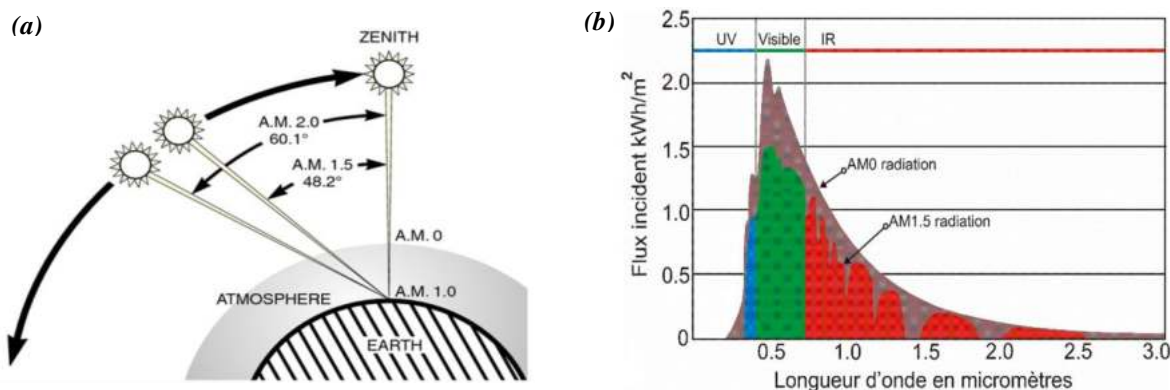


Figure III. 1. (a) Représentation de la notion Air Masse des rayons solaires. (b) Spectres Solaires en plusieurs conditions de AM. (Source NREL Solar Spectrum).

III.2.2 Principe de la conversion photovoltaïque

La conversion photovoltaïque consiste en la transformation de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Cette transformation est possible par l'utilisation d'un semiconducteur, dont l'efficacité de conversion dépend de son coefficient d'absorption (fonction de la longueur d'onde), et de la largeur de sa bande interdite (E_g). Cette largeur de bande interdite correspond à l'énergie séparant le haut de la bande de valence du bas de la bande de conduction ($E_g = E_C - E_V$).

Le principe de fonctionnement des cellules solaires repose sur l'interaction lumière-matière dans les semiconducteurs [123,124]. En effet, lorsqu'un matériau semiconducteur est exposé à la lumière, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite E_g sont absorbés créant ainsi des paires électron-trou par le passage des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction (figure III.2a). Le rôle principal d'une cellule photovoltaïque est de réduire ces recombinaisons et donc de forcer les électrons et les trous à se diriger chacun vers une face opposée du matériau. Ainsi, il apparaîtra une différence de potentiels, donnant lieu à un photocourant.

Le fait de créer des paires électron-trou ne suffit pas car celles-ci peuvent se recombiner naturellement provoquant uniquement de l'énergie thermique. Il faut séparer les charges pour qu'elles puissent circuler sans se recombiner. L'une des solutions couramment utilisées, pour extraire sélectivement les électrons et les trous est de créer un champ électrique permanent dans le matériau au moyen d'une jonction entre une couche de semiconducteur dopée p avec des éléments chimiques accepteur d'électrons (tels que le bore), et une autre couche dopée n avec des éléments donneurs d'électrons (tels que le phosphore), création de la jonction pn .

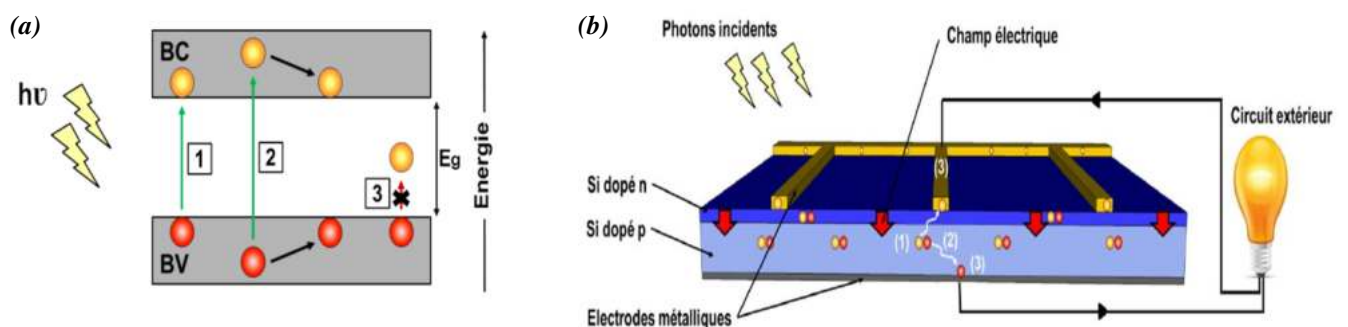


Figure III. 2. (a) Schéma de principe des différents processus d'absorption d'un photon par un semiconducteur. 1 : l'énergie du photon est supérieure et proche de E_g , mène à la création d'une paire électron-trou. 2 : l'énergie du photon est très supérieure à E_g , une paire électron-trou est également créée l'excédent d'énergie est cédé au réseau cristallin par thermalisation sous forme de chaleur. 3 : l'énergie du photon est inférieure à E_g , aucune paire électron-trou n'est créée. (b) Schéma de principe d'une cellule PV en silicium. (1) Création d'une paire électron-trou. (2) Séparation des paires électron-trou grâce au champ électrique et diffusion des charges à travers le semiconducteur. (3) Collecte des charges par le circuit extérieur.

La mise en contact d'un semiconducteur dopé p et d'un semiconducteur dopé n fait apparaître un phénomène de diffusion dans la jonction [125]. Les électrons majoritaires dans la couche n diffusent vers le côté p et les trous majoritaires dans la couche p diffusent vers le côté n . A la jonction, les porteurs de charge (électrons et trous) se recombinent créant une zone dépourvue de porteurs mobiles, appelée zone de charge d'espace (ZCE). Il apparaît alors une différence de potentiels et donc un champ électrique orienté de la région n vers p (Figure III.2a).

Lorsqu'on éclaire la jonction, des paires électron-trou sont ensuite créées par le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Le champ électrique interne créé dans la ZCE va séparer spatialement les porteurs photogénérés : les électrons sont dirigés vers la couche n appelée émetteur et les trous vers la couche p appelée base, créant ainsi un courant électrique continu entre les électrodes métalliques déposés de part et d'autre de la structure (Figure III.2b). La circulation des charges se fait alors dans le circuit extérieur et un courant électrique est créé.

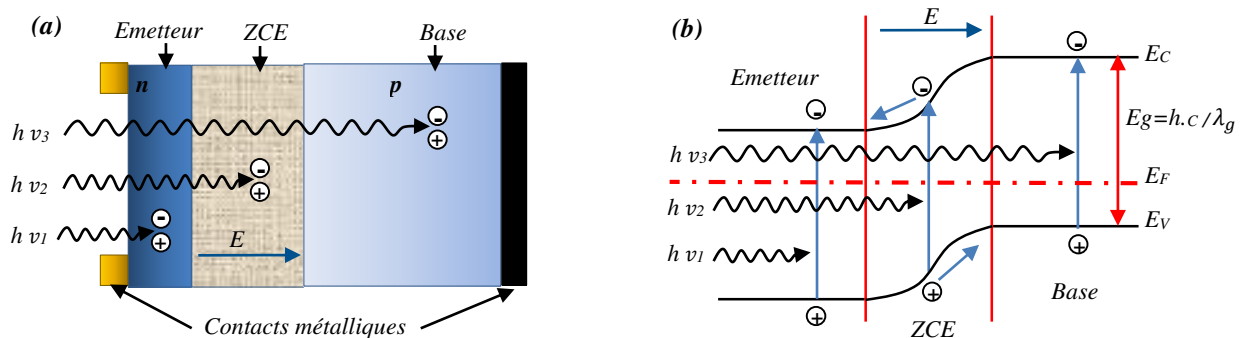


Figure III. 3. Schéma de principe d'une cellule PV en silicium. (a) Structure de la cellule. (b) diagramme de bandes associés.

Le fonctionnement d'une cellule PV repose donc sur trois étapes :

- L'absorption de lumière par le semiconducteur menant à la formation de paires électron-trou.
- La séparation de ces paires dans une zone de fort champ électrique.
- La diffusion et la collecte des charges via les contacts métalliques.

III.2.3 Différentes générations de cellules PV

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique fut observée pour la première fois par le physicien E. Becquerel en 1839. Il faudra cependant attendre 1930 pour voir apparaître les premières cellules PV expérimentales à base d'oxyde cuivreux puis de sélénium. En 1954 les premières cellules à base de silicium sont conçues [126].

Dans les cellules PV les semi-conducteurs sont constitués d'atomes individuels liés entre eux dans une structure régulière et périodique pour former un arrangement en vertu duquel chaque atome est entouré de 8 électrons. Les atomes dans un semi-conducteur font partie soit du groupe IV de la classification périodique (Figure III.4a), ou d'une combinaison du groupe III et du groupe V (appelé semi-conducteurs III-V), ou des combinaisons du groupe II et du groupe VI (Appelés semi-conducteurs II-VI).

Plusieurs générations de cellules sont à distinguer. Les cellules dites de première génération sont à base de plaquettes ($150\text{-}300\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur) de silicium monocristallin ou polycristallin et consistent en la formation d'une jonction *pn*. Leur rendement est typiquement de l'ordre de 20%.

Les cellules PV de deuxième génération sont, quant à elles, constituées de couches minces de matériaux. Cette génération englobe les cellules réalisées à partir de silicium amorphe ou de tellure de cadmium (*CdTe*) ou encore des cellules de Cuivre (Indium/Galium) Sélénium (*CIGS*). Ces cellules de deuxième génération présentent plusieurs avantages puisqu'elles nécessitent un volume moins important de matériau que les cellules de première génération et que la finesse des couches permet de réaliser des modules flexibles. Cependant, à l'heure actuelle, les rendements de ces cellules de deuxième génération sont inférieurs à ceux de la première, et certaines cellules utilisent des éléments rares à la surface de la terre ce qui compromet leur déploiement à grande échelle.

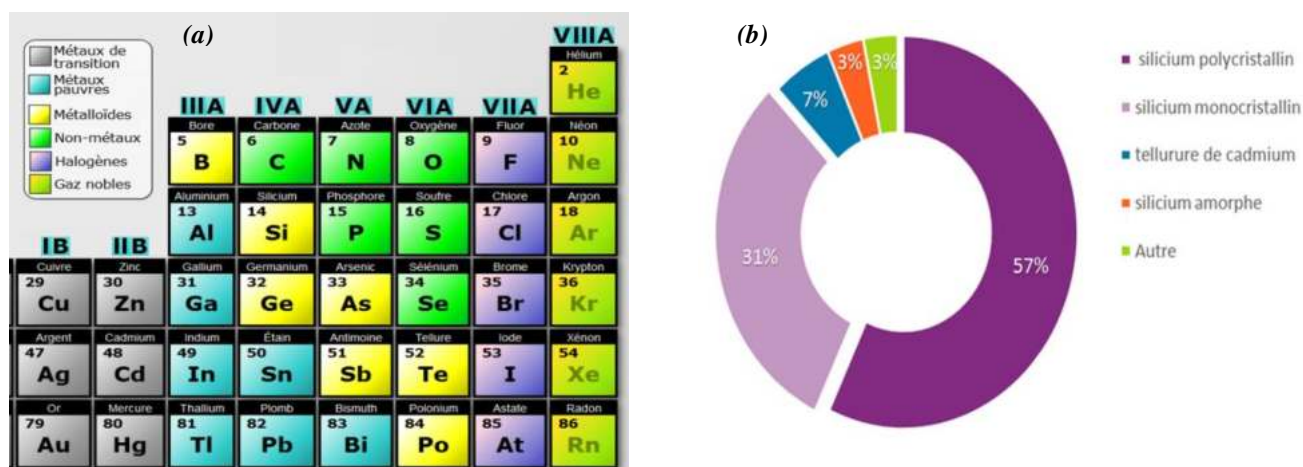


Figure III. 4. (a) Aperçu sur la classification périodique de quelques éléments. (b) Parts de marché des différentes technologies solaires (Mise à jour 2015) [127].

Les cellules de troisième génération ont pour objectif d'améliorer significativement les rendements des modules. Pour ce faire différentes pistes sont actuellement étudiées comme les cellules à multi-jonctions dont le principe consiste à empiler plusieurs matériaux possédant des largeurs de bande interdite différentes, chacune optimisée pour une partie différente du spectre solaire (cellule GaIn/GaInS/Ge par exemple). L'émergence des nanotechnologies ouvrent de nouvelles possibilités dans le domaine du photovoltaïque. Les futures cellules pourraient ainsi contenir des nanomatériaux (*NTCs*, graphène, nanoparticules semiconductrices, etc) dans le but d'améliorer leurs performances. C'est dans cette rubrique que nous pouvons trouver des chantiers en plein essors tel que les cellules solaires *Grätzel* (utilisant des colorants en pigments photosensibles), les cellule solaire *pérovskite* ou les cellules solaires à boîtes quantiques (les boîtes quantiques sont des nanocristaux semi-conducteurs mesurant moins de 10 nm). La conception de ces cellules nécessite de relever de nombreux défis tels que l'intégration à moindre coût de ces nanostructures ainsi que la compréhension des mécanismes de dissociation et de transport des charges impactés par les nano-objets.

La figure III.5 [128] présente les évolutions des rendements des différentes filières *PV*. Nous pouvons observer qu'à ce jour, les plus hauts rendements sont obtenus avec les cellules (*III-V*) multijonction sous concentrateur (miroir parabolique ou lentilles Fresnel), tandis que les plus faibles rendements sont obtenus avec les cellules solaires organiques (plus de détails en ANNEXE III.1).

Les progrès qui viennent d'année en année enrichir la scène *PV* sont dus aux problèmes rencontrés dans chaque filière. Par exemple, pour la filière silicium cristallin, qui représente 90% du marché du photovoltaïque, la diminution des pertes liée à la découpe des cellules est un grand challenge en soi qui est en plus assortie d'un souhait en même temps de réduire l'épaisseur de chaque cellule pour économiser la matière première.

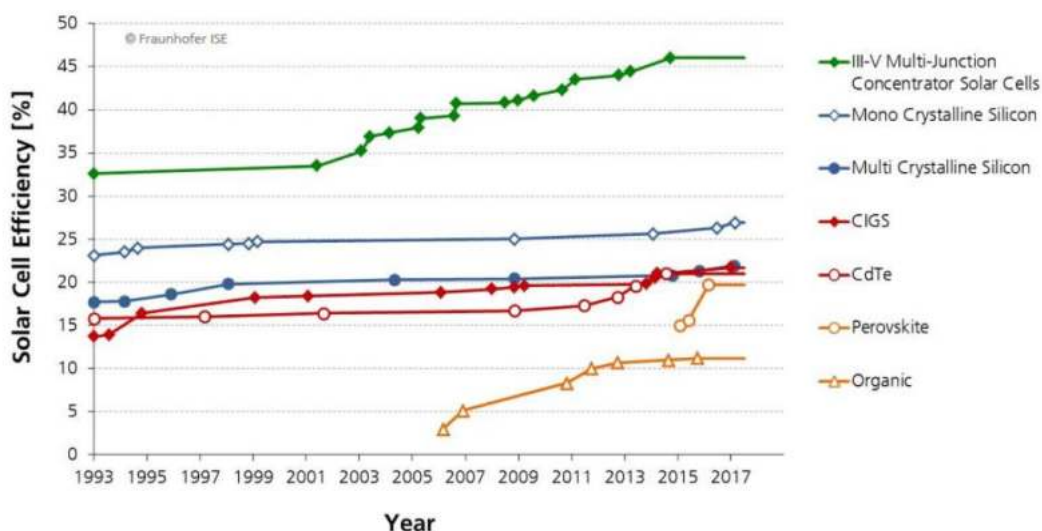


Figure III. 5. Évolution en laboratoire du rendement des cellules photovoltaïques [128].

Cependant, le rendement de la filière silicium cristallin simple jonction est théoriquement limité à 29% [4] (Limite théorique et pertes en rendement seront développés dans la section suivante). Pour trouver des cellules à haut rendement, les recherches se sont tournées vers les cellules multi-jonctions dont le développement a été motivé en priorité par les applications spatiales en ajoutant à ce genre d'application des concentrateurs solaires. Toutefois, ces cellules sont encore trop chères pour concurrencer le marché photovoltaïque terrestre. A côté, on trouve une filière en pleine essor basée sur les technologies couche mince. Le principe est de convertir le plus de photons possibles en électricité en utilisant le moins de matériau réactif possible. L'intérêt de cette filière est la réduction du coût de fabrication grâce à une réduction de matière première. Contrairement aux filières *Si*, cette technologie ne nécessite ni de découpes ni de post-assemblage des cellules pour aboutir à un module. Ici, les matériaux photovoltaïques sont directement déposés sur substrat par le biais de plasma sous différents processus, ce qui permet de produire directement un module, mais le rendement de ces cellules reste loin de celui de la technologie du silicium cristallin qui reste la "star" du PV.

Le tableau ci-dessous, nous laisse découvrir quelles caractéristiques des cellules photovoltaïques possédant les meilleurs rendements, ou la plus faible épaisseur. Les principaux inconvénients propres à chaque technologie sont également rappelés.

<i>Technologie</i>	<i>Abréviation</i>	<i>Génération</i>	<i>Rendement Record (%)</i>	<i>Epaisseur (μm)</i>	<i>Flexibilité</i>	<i>Inconvénients majeurs</i>
<i>Silicium monocristallin</i>	<i>mc-Si</i>	<i>1</i>	<i>25.0</i>	<i>200-350</i>	<i>Non</i>	<i>Poids-Rigidité</i>
<i>Silicium polycristallin</i>	<i>pc-Si</i>	<i>1</i>	<i>20.4</i>	<i>200-350</i>	<i>Non</i>	<i>Poids-Rigidité</i>
<i>Silicium amorphe</i>	<i>a-Si</i>	<i>2</i>	<i>13.4</i>	<i>1</i>	<i>Oui</i>	<i>Rendement</i>
<i>Tellurure de cadmium</i>	<i>CdTe</i>	<i>2</i>	<i>18.3</i>	<i>2-8</i>	<i>Oui</i>	<i>Eléments toxiques et rares</i>
<i>Cuivre-Indium Gallium-Sélénium</i>	<i>CIGS</i>	<i>2</i>	<i>20.4</i>	<i>1-2</i>	<i>Oui</i>	<i>Eléments rares</i>
<i>Cuivre-Zinc Etain-Soufre-Sélénium</i>	<i>CZTS</i>	<i>2</i>	<i>11.1</i>	<i>1.5</i>	<i>Oui</i>	<i>Rendement</i>
<i>Organique</i>	<i>OPV</i>	<i>2</i>	<i>11.1</i>	<i>0.1</i>	<i>Oui</i>	<i>Fatigue non maîtrisée</i>
<i>Concentration solaire</i>	<i>CSP</i>	<i>3</i>	<i>37.8</i>	<i>-</i>	<i>Non</i>	<i>Doit suivre le soleil</i>
<i>Grätzel</i>	<i>DSC/DSSC</i>	<i>3</i>	<i>15.0</i>	<i>1</i>	<i>Oui</i>	<i>Rendement</i>
<i>Boites quantiques</i>	<i>QDSC</i>	<i>3</i>	<i>7</i>	<i>1.5</i>	<i>Oui</i>	<i>Rendement</i>

Tableau III. 1. Récapitulatif des principales caractéristiques et performances des cellules photovoltaïques les plus citées en littérature- Mise à jour 2015 (Source NREL).

III.2.4 Limite théorique et pertes en rendement

Le rendement des cellules photovoltaïques est limité, hors considérations technologiques, par les différentes propriétés physiques/électroniques intrinsèques des matériaux semi-conducteurs sélectionnés pour la fabrication des cellules PV. A partir de ces différentes caractéristiques, il est possible de calculer une valeur théorique maximale du rendement de conversion associé à une cellule solaire fabriquée avec un semi-conducteur avec un gap donné. La figure III.6 représente donc la limite maximale du rendement de conversion photovoltaïque en fonction de la valeur du gap du matériau constitutif de la cellule [129].

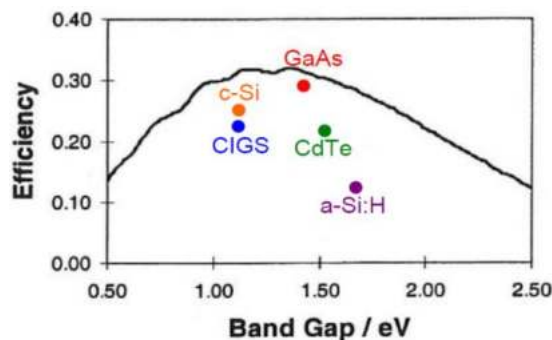


Figure III. 6. Limite maximale du rendement d'une cellule photovoltaïque à une seule jonction en fonction de l'énergie de gap du matériau absorbeur [129] ; les positions des énergies de gap des principaux matériaux utilisés pour le solaire photovoltaïque sont données (Record de laboratoire).

Dans le cas du silicium, Schokley et Queisser [130] sont, les premiers, à démontrer la limite maximale de 30% pour le rendement d'une cellule photovoltaïque. Cette limite a par la suite été à plusieurs reprises affinée, les derniers travaux de Richter ont fixé une limite supérieure de 29,4% [131]. Pour dépasser cette limite, des concepts de cellules à multijonctions sont alors nés, consistant à superposer plusieurs matériaux de gap différents chargés de convertir une partie spécifique du spectre solaire avec le maximum d'efficacité. Cependant, ces concepts de troisième génération sont encore trop coûteux pour des applications terrestres compétitives.

On ne peut pas aborder le rendement de la cellule solaire sans évoquer les problèmes de recombinaison qui sont liés d'une façon impérative avec la durée de vie des porteurs de charges. Le terme de durée de vie dans les semi-conducteurs désigne le temps que prennent les porteurs de charge avant d'être recombinés dans le substrat. Pour évaluer la qualité du matériau des cellules solaires, la longueur de diffusion L_d des porteurs de charge, s'exprimant en général en μm , est utilisée à la place de la durée de vie car elle décrit mieux les phénomènes de transport de charges qui donnent naissance au photocourant. Elle correspond à la distance moyenne que les porteurs peuvent parcourir avant d'être recombinés dans le substrat. L_d dépend essentiellement de la qualité du matériau utilisé ainsi que de la mobilité μ du type de porteur concerné.

$$L_d = \sqrt{D_{n,p} \cdot \tau} = \sqrt{\frac{k T^\circ}{e} \cdot \mu_{n,p} \cdot \tau} \dots\dots\dots(III.2)$$

Avec : L_d : longueur de diffusion.

$D_{n,p}$: coefficient de diffusion des électrons ou des trous ($cm^2.s^{-1}$).

k : constante de Boltzmann.

T° : température en Kelvin.

e : charge électronique.

τ : durée de vie des porteurs dans le matériau (s).

$\mu_{n,p}$: mobilité des porteurs (électrons ou trous) ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$).

La recombinaison est définie comme le mécanisme inverse de la génération. Elle engage une perte d'énergie, les porteurs en excès disparaissent en rétablissant leur équilibre thermodynamique. Les mécanismes de recombinaison possibles sont :

- La recombinaison radiative ou «bande à bande».
- La recombinaison *SRH* (Schokley- Read -Hall).
- La recombinaison Auger.
- La recombinaison en surface.

La recombinaison radiative ou «bande à bande» est un mécanisme qui domine dans les semi-conducteurs purs, dotés d'une structure à gap direct tel que le *GaAs*. Un électron de la bande de conduction se recombine avec un trou dans la bande de valence. L'énergie du photon émis correspondra à l'énergie du gap de la bande interdite du matériau. Ce phénomène est négligeable pour les cellules solaires en silicium dotés d'une structure à gap indirect.

A l'inverse du premier mécanisme, La recombinaison *SRH* se produit dans les semi-conducteurs à gap indirect comme le silicium. Ce mécanisme introduit une étape dans la transition entre les bandes de conduction et de valence sous forme d'un piège situé à un niveau dans la bande interdite.

La recombinaison Auger est le mécanisme qui intervient lors d'une forte concentration de porteurs libres. L'énergie libérée par la recombinaison transfère un électron à niveau supérieur de la bande de conduction, ou un trou à un niveau plus profond de la bande de valence.

La surface d'un semi-conducteur, où on peut trouver de nombreux niveaux électroniques (états de surface), constitue souvent un site privilégié pour la recombinaison appelée recombinaison en surface ou superficielle. La qualité d'une surface est généralement donnée par la valeur de la vitesse de recombinaison de surface (contrairement à la durée de vie pour le volume). La relation entre les performances des cellules et les effets de recombinaison en volume et en surface peut être décrite par la durée de vie effective τ_{eff} , définie par [132] :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{2 S_{eff}}{t_{Si}} \dots\dots\dots(III.3)$$

Où τ_{bulk} est la durée de vie volumique, S_{eff} est les vitesses de recombinaison effectives à la surface de la cellule et t_{Si} est son épaisseur. Il est clair d'après l'équation III.3 que, lorsque l'épaisseur des cellules diminue, la recombinaison de surface tend à dominer sur la recombinaison en volume et par la suite nous pourrions déterminer la durée de vie effective. Ainsi, si la recombinaison de surface est élevée, les avantages de performance de la réduction de l'épaisseur des cellules ne seront pas réalisés.

La réduction de l'épaisseur des cellules solaires a été l'un des domaines de recherche les plus actifs. Bien que ce travail soit principalement motivé par le désir de réduire l'épaisseur du silicium et par conséquent les coûts de la cellule solaire, il peut y avoir des avantages en termes de performances en réduisant le volume de silicium dans lequel les porteurs peuvent se recombinaison. Cela est particulièrement vrai pour les cellules dont le mécanisme de recombinaison dominant est la recombinaison en volume plutôt que la recombinaison de surface. Une manière de supprimer la recombinaison de surface consiste à utiliser la passivation à hétérojonction, exemple de cette application est la dépose d'une fine couche de l'oxyde de silicium SiO_2 sur la couche active du Si . Les valeurs de S_{eff} peuvent être réduites d'une manière considérable (de 200 à 50 cm/s) [132, 133].

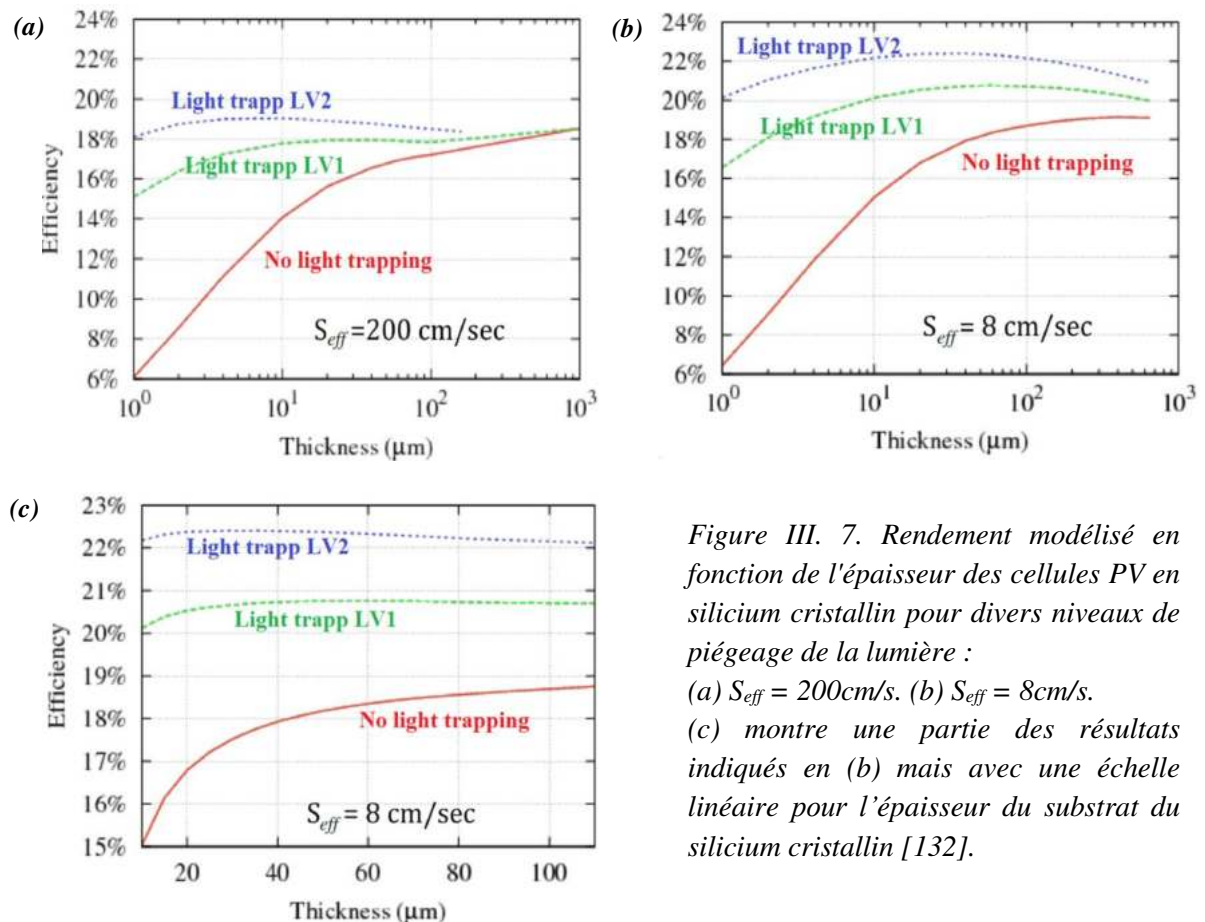


Figure III. 7. Rendement modélisé en fonction de l'épaisseur des cellules PV en silicium cristallin pour divers niveaux de piégeage de la lumière :

(a) $S_{eff} = 200 \text{ cm/s}$. (b) $S_{eff} = 8 \text{ cm/s}$.

(c) montre une partie des résultats indiqués en (b) mais avec une échelle linéaire pour l'épaisseur du substrat du silicium cristallin [132].

III.3 Contact Schottky

Les propriétés extraordinaires du graphène, la couche bidimensionnelle d'atomes de carbone sp^2 , en ont fait de lui le matériau le plus étudié de la dernière décennie [23]. C'est un excellent matériau pour les dispositifs électroniques en raison de ses propriétés en matière de conductivité électrique, mobilité de charges, module d'élasticité et transmission optique (voir tableau I.1).

La jonction graphène-semi-conducteur (G/S) (désignée ci-après par : jonction G/S ou GSJ) est le premier dispositif à étudier afin de comprendre le mécanisme de l'insertion du graphène dans une cellule solaire hybride : graphène/semi-conducteur. La GSJ offre une excellente occasion d'étudier la physique à l'interface d'un matériau $3D$ et un matériau $2D$, ainsi qu'entre un système à bande interdite nulle et un système à bande interdite définie, et peut constituer une plate-forme pratique pour étudier les propriétés électroniques et les mécanismes de transport. Pour établir un point de départ pour l'étude de l'interface G/S , rappelons que ce contact est de type Schottky sachant que le graphène est considéré comme un semi-métal avec une densité d'états nulle au point de Dirac comme c'est détaillé dans le premier chapitre. A cet effet le comportement courant-tension ($I-V$) d'un contact G/S peut être décrit de manière approximative par l'équation bien connue de la diode Schottky idéale, les détails des caractéristiques mesurées nécessitent souvent des modifications de la théorie thermoïnique standard et la prise en compte d'effets supplémentaires.

En ce qui concerne les diodes métal/semi-conducteur conventionnelles, la qualité de l'interface affecte considérablement les propriétés de la jonction. Les impuretés et les défauts peuvent modifier considérablement la courbe $I(V)$. En outre, il existe des effets importants, qui proviennent de la structure de bande particulière et de la densité d'états du graphène et de sa nature bidimensionnelle. La faible densité d'états proche du point de neutralité rend le niveau de Fermi de graphène extrêmement sensible à la quantité de porteurs injectés dans ou à partir du semi-conducteur. La position du niveau de Fermi affecte la hauteur de la barrière de Schottky (SBH), qui à son tour contrôle la relation courant-tension. Ces caractéristiques rendent le courant de la jonction G/S réglable de plusieurs manières et peuvent être exploitées de manière pratique dans des applications pratiques.

III.3.1 Structure idéal du contact Schottky

Le contact entre un métal et un semi-conducteur peut donner lieu à deux dispositifs : le contact ohmique ou le contact redresseur (également appelée contact Schottky). Les jonctions ohmiques sont généralement formées avec des semi-conducteurs fortement dopés. Dans une jonction ohmique idéale, le courant I varie linéairement avec la tension appliquée V et le rapport V/I est la somme de la résistance de contact R_c et de la résistance en série R_s : $V/I = R_c + R_s$ (R_s est la résistance globale des deux matériaux de la jonction). Plus la résistance de contact est faible, meilleure est la qualité du contact ohmique. Les jonctions ohmiques à faible R_c sont essentielles pour la performance des dispositifs à semi-conducteurs.

En revanche, les jonctions Schottky idéales agissent comme une diode parfaite avec un courant élevé et une très faible résistance de contact dans un sens (le sens dit direct de la diode) et un courant négligeable ou une résistance infinie dans le sens opposé (sens inverse). Les jonctions Schottky sont généralement formées avec des semi-conducteurs légèrement dopés. En pratique, les jonctions métal/semi-conducteur (M/S) sont fabriquées par évaporation ou pulvérisation cathodique d'un métal sur la surface nettoyée d'une tranche de semi-conducteur. Les véritables jonctions M/S ne sont pas parfaitement ohmiques ni parfaitement redresseuse. Une bonne approximation de l'un des deux cas idéaux ne peut être obtenue qu'avec un choix approprié des matériaux métalliques et semi-conducteurs et avec un soin particulier lors du processus de la fabrication. Dans cette section, nous examinons la jonction Schottky métal/semi-conducteur dans le but d'introduire les concepts physiques et le formalisme qui seront ultérieurement adaptés à la *GSJ*.

Le concept des cellules solaires à hétérojonction M/S repose sur le contact redresseur qui s'établit entre le métal et le semiconducteur. Dans le domaine de la conversion *PV*, Le métal est généralement représenté par un *TCO*. Anderson et Kent ont étudié la première cellule solaire à hétérojonction du type Schottky SnO_2-Si en 1975 [93].

Les cellules solaires à hétérojonction présentent l'intérêt d'avoir un rapport entre le rendement physique et le rendement économique meilleur que celui des cellules solaires conventionnelles à homojonction $p-n$. Ceci, par le fait que lors de la fabrication de ce type de cellules, l'étape de la diffusion de dopants dans le silicium pour réaliser la jonction est éliminée. Aussi, elles peuvent être réalisées par des techniques de fabrication faciles à mettre en œuvre par exemple l'adaptation à l'utilisation des couches minces et aussi les températures de fabrication sont basses.

Lors de l'étude de l'association d'un métal avec un semiconducteur il est courant de référencer les bandes d'énergie par rapport au niveau du vide noté E_0 . On rappelle que le travail de sortie, noté $\Phi = e \cdot \phi$, est l'énergie séparant le niveau du vide du niveau de Fermi (Φ est une énergie et ϕ est un potentiel).

$$\Phi = e \cdot \phi = E_0 - E_F \dots \dots \dots (III.4)$$

On définit le travail de sortie du métal Φ_M par l'énergie nécessaire pour faire éjecter du métal un électron depuis son niveau d'énergie de Fermi E_{FM} . De même, le travail de sortie du semiconducteur Φ_S est défini comme étant l'énergie qu'il faut fournir pour faire extraire un électron depuis son niveau d'énergie de Fermi E_{FS} .

En fonction du dopage du semiconducteur et des valeurs des travaux de sortie des deux matériaux, le contact métal-semiconducteur peut être de type redresseur ou ohmique :

▪ ***Le contact redresseur :***

Ce type de contact est obtenu lorsqu'une zone désertée en porteurs majoritaires de largeur w apparaît du côté semiconducteur.

- Si le semiconducteur est de type n : le travail de sortie du métal doit être supérieur à celui du semiconducteur.
- Si le semiconducteur est de type p : le travail de sortie du métal doit être inférieur à celui du semiconducteur.

▪ ***Le contact ohmique :***

Ce contact est établi lors de l'apparition d'une zone d'accumulation des porteurs majoritaires du côté semiconducteur. Les conditions portées sur le travail de sortie du métal et le dopage du semiconducteur sont :

- Le semiconducteur est de type n : le travail de sortie du métal est inférieur à celui du semiconducteur.
- Le semiconducteur est de type p : le travail de sortie du métal est supérieur à celui du Semiconducteur.

La figure III.8 présente le modèle de Schottky de la jonction M/S et quelques grandeurs pertinentes. Nous supposons ici qu'un contact est établi entre le métal et le semi-conducteur, nous prenons généralement un substrat de type n comme exemple ; Pour les semi-conducteurs de type p , tout fonctionne de la même manière, les électrons étant remplacés par des trous et la courbe est inversé.

En référence à la figure III.8, le niveau de vide ou l'énergie des électrons libres, E_0 , qui est un niveau de référence pratique pour l'énergie, correspond à l'état d'énergie des électrons à énergie cinétique nulle en dehors du matériau, soit le métal ou le semi-conducteur. E_0 , comme toutes les autres énergies dans ce contexte, est exprimé en eV .

L'énergie de Fermi dans un métal E_{FM} représente l'état d'énergie le plus élevé occupé par des électrons (Figure III.8a). Dans un semi-conducteur non dégénéré, L'énergie de Fermi E_{FS} se situe dans l'intervalle entre les bandes de valence et la bande de conduction (Figure III.8b).

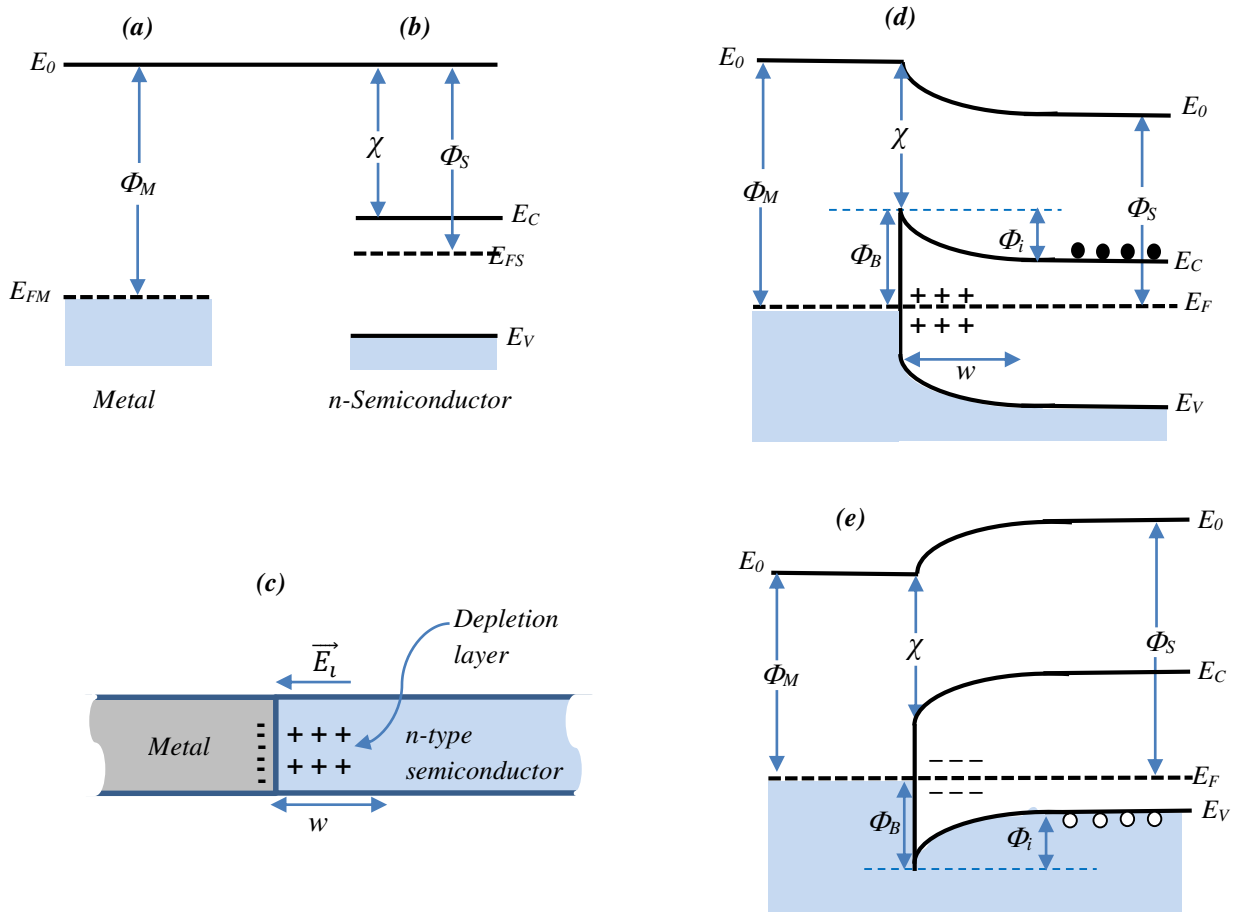


Figure III. 8. Diagramme des bandes d'énergie d'un contact métal/semi-conducteur redresseur. (a) Travail de sortie Φ_M et énergie de Fermi E_{FM} du métal. (b) Travail de sortie Φ_S et affinité électronique χ du semi-conducteur et structure de bande avec une bande interdite entre E_C et E_V et énergie de Fermi E_{FS} . (c) Charge électrique au niveau de la jonction métal/semi-conducteur (MS): la charge négative est à la surface du métal, tandis que la charge positive constituée entièrement de donneurs ionisés immobiles s'étend sur une distance w à l'intérieur du semi-conducteur créant la zone d'appauvrissement (zone de déplétion). (d) Diagramme de bande idéale de la jonction M/S. Φ_i est la barrière d'énergie au flux d'électrons (cercles plein noirs) du semi-conducteur au métal, tandis que Φ_B est la hauteur de barrière de Schottky (SBH) pour le flux d'électrons dans le sens opposé. w est l'extension de la couche d'appauvrissement et correspond à la partie courbée des bandes d'énergie. e) Diagramme de bande idéale de jonction d'un métal avec un semi-conducteur de type p, (les cercles vides représentent des trous).

Dans un semi-conducteur Le niveau de Fermi n'étant pas une valeur constante, il varie en fonction du dopage. Donc le travail de sortie dans un semiconducteur n'est un paramètre fixe comparant avec le travail de sortie dans un métal qui lui, ne change pas. On a recours à une entité constante qui peut être utilisée pour caractériser un matériau semi-conducteur. Cette entité est *l'affinité électronique* du semiconducteur et est notée (χ) qui est exprimé comme suit :

$$\chi = E_0 - E_C \dots\dots\dots(III.5)$$

(Exemples d'affinité électronique : 4,05 eV pour Si ; 4,07eV pour le GaAs ; 4,0eV pour le Ge).

Lorsque le métal et le semi-conducteur sont en contact, il s'établit un échange de charges pour que le système trouve un équilibre thermodynamique. Comme on l'a déjà précisé, si nous cherchons à établir un contact redresseur dans cette structure, prenant l'exemple le cas ou $\Phi_M > \Phi_S$, donc le semi-conducteur doit être de type n . Un transfert de charge se produit jusqu'à ce que les niveaux de Fermi des deux structures s'alignent. Et puisque le niveau de Fermi du semi-conducteur de type n est supérieure au niveau de Fermi du métal, au contact la disparité d'énergie moyenne provoque le transfert d'électrons du semi-conducteur au métal. Le transfert de charge entraîne la formation d'une couche à l'interface semi-conductrice appauvrie en porteurs de charge libres, appelée couche ou zone d'appauvrissement (appelée aussi zone désertique ou zone de déplétion, similaire à la zone de charge d'espace ZCE dans une jonction $p-n$ ordinaire). Sur la figure III.8(c), une telle couche d'ions positifs à une largeur de w est représentée sur la figure III.8(d) à la région avec les bandes courbées vers le haut. La formation d'une région d'appauvrissement dans le semi-conducteur est une condition nécessaire à la réalisation d'une jonction de redressement Schottky.

Si le contact entre le métal et le semi-conducteur de type ohmique, cela entraînerait une injection d'électrons du métal vers le semi-conducteur. Aucune couche d'appauvrissement ne sera formée dans ce cas, puisque le métal peut être considéré comme un réservoir d'électrons infini et que la jonction serait ohmique.

Lorsqu'une zone désertique est formée dans le semi-conducteur (accumulation de charge positives due au passage des électrons du semiconducteur vers le métal), l'effet miroir des charges est produit dans le métal donc il y a l'apparition d'une très mince couche de charge de signe opposé à la surface du métal (Figure III.8c). Ces deux couches de charge opposée, qui constituent la jonction métal/semi-conducteur (MSJ) ressemblant en quelque sorte à un condensateur, donnent lieu à un champ électrique $\vec{E}_i$ et à une barrière de potentiel ϕ_i tel que :

$$\phi_i = \Phi_i / e \dots\dots\dots(III.6)$$

ϕ_i exprimé en V, Φ_i exprimé en eV, e désigne la valeur absolue de la charge de l'électron.

Φ_i est la barrière d'énergie dans le semiconducteur, elle empêche la diffusion des électrons du semi-conducteur vers le métal, obtenue comme suit :

$$\Phi_i = \Phi_M - \Phi_S = \Phi_M - \chi - (E_C - E_F) \dots\dots\dots (III.7)$$

La caractéristique la plus importante du diagramme d'énergie M/S à l'équilibre, comme le montre la figure III.8(d) pour le semi-conducteur de type n , est l'apparition d'une barrière d'énergie à l'interface métal/semi-conducteur : Φ_B , appelée barrière de Schottky (SB). Φ_B est la barrière d'énergie contre le flux d'électrons du métal vers le semi-conducteur de type n et joue un rôle similaire à celui de Φ_i .

Φ_B est appelée aussi hauteur de barrière de Schottky (SBH) et peut être liée au travail de sortie du métal et à l'affinité des électrons du semi-conducteur, comme indiqué sur la figure III.8(d) :

$$\Phi_B = \Phi_M - \chi \dots\dots\dots (III.8)$$

L'équation III.8 est connue sous le nom de relation Schottky–Mott. Φ_M et χ sont tous les deux des paramètres de la structure M/S et ne peuvent pas être modifiés par un dopage ou par application d'une tension de polarisation à cette structure, donc le SBH est également un paramètre fixe.

Une barrière similaire, pour l'écoulement des trous du métal au semi-conducteur, est formée au niveau de la jonction Métal/Semiconducteur type p lorsque $\Phi_M < \Phi_S$, comme le montre la figure III.8(e). Dans ce cas la relation Schottky/Mott d'une MSJ avec un substrat semiconducteur de type p peut s'écrire comme suit :

$$\Phi_B = E_g - (\Phi_M - \chi) \dots\dots\dots (III.9)$$

Et

$$\Phi_i = \Phi_S - \Phi_M = \chi + (E_C - E_F) - \Phi_M \dots\dots\dots (III.10)$$

Avec :

$$E_g = E_C - E_V \dots\dots\dots (III.11)$$

La barrière de Schottky est la caractéristique la plus importante d'une jonction de redressement M/S . Selon les relations Schottky-Mott (III.8) et (III.9), la SBH est contrôlable par le choix des matériaux et elle est indépendant du niveau de dopage du semi-conducteur. Une SBH plus grande améliore les caractéristiques de redressement, est généralement obtenu avec des métaux à travail de sortie élevé associé à des semi-conducteurs de type n ou des métaux à travail de sortie faible associé à des semi-conducteurs de type p .

III.3.2 Structure réel du contact Schottky

Le modèle de Schottky simple néglige certains effets qui se produisent entre les deux matériaux qui forment l'hétérojonction métal/semi-conducteur. En effet La surface du semi-conducteur contient des états de surface (ou d'interface), dues par des atomes étrangers liés à la surface, des défauts cristallins ou des impuretés. En règle générale, il existe une mince couche interfaciale qui n'est ni un semi-conducteur ni un métal. Les cristaux de silicium, par exemple, sont généralement recouverts d'une couche mince d'oxyde ($10\text{-}20\text{ \AA}$) appelé oxyde natif, même après l'attaque chimique ou le clivage dans des conditions atmosphériques. Par conséquent, le dépôt d'un métal sur la surface de silicium laisse une couche interfaciale vitreuse à la jonction. Bien que les électrons puissent la traverser, cette couche mince peut affecter les propriétés de la jonction et, plus important encore, rendre la *SBH* sensible à une polarisation en tension de la structure *M/S*, comme nous l'expliquerons dans la suite. Les états d'interface contenus dans la bande interdite du semi-conducteur à l'interface avec le métal, sont des états d'énergie qui peuvent entraîner des charges à l'interface *M/S*. ce mince intervalle, composé de quelques couches atomiques, entre le métal et le semi-conducteur est généralement supprimée dans le dessin des diagrammes de bande de la jonction Schottky métal/semi-conducteur. Par conséquent, le traitement approprié de la *MSJ* réelle nécessite la prise en compte d'un espace physique à l'interface. De plus, cette couche peut contenir des impuretés et des états d'interface ajoutés qui induise un champ électrique dans l'espace extra-mince entre le métal et le semi-conducteur. Une image réaliste de la structure de bande d'une jonction métal/semi-conducteur de type *n*, comprenant les états de surface de couche mince et de type accepteur mentionnés, est représentée sur la figure III.9(a). Dans ce cas, le champ électrique dans la couche d'espace est supporté par une charge négative sur la surface métallique qui, avec la charge négative des états de surfaces accepteurs occupés, reflète la charge positive de la couche d'appauvrissement dans le semi-conducteur. La figure III.9(b) montre que la couche d'espacement et les états d'interface génèrent une *SBH* inférieur à celle de Schottky – Mott de la valeur $\Delta\Phi$:

$$\Phi_B = \Phi_M - \chi - \Delta\Phi \dots \dots \dots (III.12)$$

Lorsque des états de surface de type accepteur et donneur sont présents, la charge nette à la surface du semi-conducteur n'est nulle que lorsque le niveau de Fermi coïncide avec Φ_0 appelé niveau neutre (Figure III.9b). Le niveau neutre est le niveau qui est supérieur à E_V et qui sépare les états de type donneurs et accepteurs : au-dessus de Φ_0 les états sont de type accepteur et en dessous les états sont de type donneur. Par conséquent, lorsque le niveau de Fermi coïncide avec le niveau neutre, la charge d'interface est nulle.

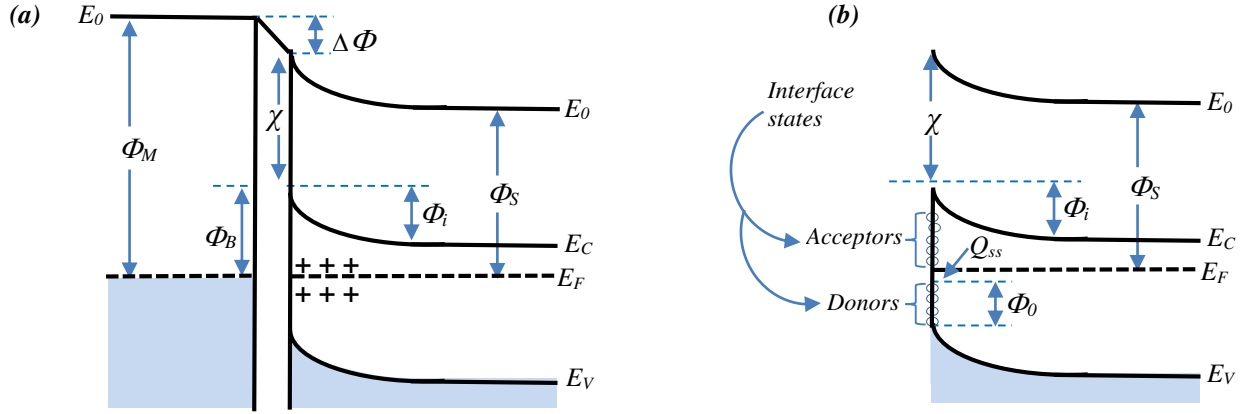


Figure III. 9. (a) Structure de bande d'une jonction métal/semi-conducteur réel à l'équilibre. Une fine couche interfaciale électriquement transparente, qui permet la tunnelisation électronique, garantit la continuité des niveaux d'électrons libres et subit une chute de tension de $\Delta\Phi/e$. (b) États accepteurs et donneurs à la surface du semi-conducteur séparés par le niveau neutre Φ_0 . Une charge d'interface se produit lorsque Φ_0 et E_F ne coïncident pas.

Dans toute autre condition, il y a une charge localisée à la surface du silicium qui peut affecter la *SBH*, comme expliqué ci-dessus. Le niveau d'énergie neutre a également tendance à coïncider le niveau de Fermi du semi-conducteur à la surface avant la formation du contact métallique. Lorsque le niveau de Fermi est éloigné du point neutre, une charge apparaît à l'interface (cette charge est négative dans l'exemple de la figure III.9(b) où le niveau de Fermi s'est déplacé au-dessus du niveau neutre, remplissant certains états de type accepteur). Connaissant la densité des états d'interface D_{it} [(états/cm².eV)], sous certaines hypothèses simplificatrices, il est possible d'évaluer $\Delta\Phi$ dans équation. III.12 et exprimer la *SBH* comme [125] :

$$\Phi_B = c_2 (\Phi_M - \chi) + (1 - c_2)(E_g - \Phi_0) = c_2 \Phi_M + c_3 \dots \dots \dots (III.13)$$

$$\text{Où :} \quad c_2 = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_i + e^2 \delta D_{it}}, \quad \text{et} \quad c_3 = (1 - c_2)(E_g - \Phi_0) - c_2 \chi$$

c_2 et c_1 sont des paramètres caractérisant les propriétés de la couche interfacial, ε_i et δ sont la constante diélectrique (permittivité) et l'épaisseur de la couche mince interfaciale [125].

Selon l'équation III.13, si la densité des états d'interface est très élevée, $D_{it} \rightarrow \infty$ et $c_2 \rightarrow 0$, alors :

$$\Phi_B = E_g - \Phi_0 \dots \dots \dots (III.14)$$

Ce qui signifie que le niveau de Fermi à l'interface est fixé par les états de surface à la valeur Φ_0 au-dessus de E_V et que la *SBH* est indépendant du travail de sortie du métal, étant complètement déterminé par les propriétés du semi-conducteur.

En revanche, lorsque $D_{it} \rightarrow 0$, équation III.13 est réduit à l'équation Schottky – Mott. (III.8).

Dans l'équation III.13, pour un semi-conducteur donné, les paramètres c_2 et c_3 peuvent être obtenus expérimentalement en fabriquant des jonctions avec des métaux de différentes valeurs de Φ_M , et en mesurant le Φ_B correspondant ; alors le Φ_0 et le D_{it} qui caractérisent les propriétés interfaciales du semi-conducteur sont donnés par :

$$\Phi_0 = E_g - e \frac{c_2 \chi + c_3}{1 - c_2} \dots\dots\dots (III.15)$$

$$Et \quad D_{it} = \frac{(1 - c_2) \epsilon_i}{c_2 \delta e^2} \dots\dots\dots (III.16)$$

Un autre effet qui abaisse la *SBH* par rapport à la prédiction de la relation Schottky–Mott est ce qu'on appelle "*effet Schottky*". On effet la *SBH* peut être affectée par une tension appliqué à la *MSJ*, et un abaissement $\Delta\Phi_B$ est observé à cause de l'effet miroir des charges produites dans le métal par les électrons dans le semiconducteur. L'étude statistique montre que lorsqu'une charge est au voisinage d'un métal parfait, une charge miroir de même nature mais de signe opposé est créé à l'intérieur du métal à une distance égale à la distance qui sépare la surface du conducteur de la charge initiale. Par conséquent, la charge du semiconducteur est attirée par le métal ce qui abaisse la barrière de potentiel Φ_B . Cet abaissement est appelé l'effet Schottky définit par la formule suivante [125] :

$$\Delta\Phi_B = \sqrt{\frac{e^3 \cdot |\vec{E}_{max}|}{4 \pi \epsilon_s}} \dots\dots\dots (III.17)$$

Où $\vec{E}_{max}$ est le champ électrique maximal appliqué à la jonction *M/S* et ϵ_s est la permittivité du semiconducteur [125]. Si une tension de polarisation V est appliquée à la jonction *M/S*, $\vec{E}_{max}$ est liée à la tension de polarisation V par la relation :

$$|\vec{E}_{max}| = \sqrt{\frac{2 e \mathcal{N}}{\epsilon_s} (\phi_i - V - kT^\circ/e)} \dots\dots\dots (III.18)$$

Où $\mathcal{N}$ est la densité de dopage par volume, l'effet Schottky traduit par l'équation III.17 introduit une dépendance du *SBH* à la tension appliquée. On note également que l'équation III.17 et l'équation III.18 font dépendre également la *SBH* du niveau de dopage du substrat. Cette dépendance permet un ajustement de la *SBH* par le contrôle de $\mathcal{N}$, qui est pratiquement effectué par implantation ionique dans une couche mince (~ 10 nm ou moins) sur la surface semi-conductrice.

III.3.3 Emission thermo-ionique et caractéristique I - V du contact Schottky

À la différence d'une jonction p - n , le transport de courant dans une jonction M/S est principalement dû aux porteurs majoritaires, c'est-à-dire aux électrons pour le type n ou aux trous pour les semi-conducteurs de type p . Avec les semi-conducteurs modérément dopés qui sont utilisés pour fabriquer les diodes Schottky (la concentration typique du dopant est de $N \leq 5.10^{+17} \text{ cm}^{-3}$), l'émission d'électrons (ou trous) excités thermiquement du semi-conducteur au métal sur la barrière de potentiel ϕ_i , appelé émission thermo-ionique : TE , est le processus dominant contribuant au courant de la MSJ (Figure III.10a). En conséquence, les caractéristiques I - V des jonctions Schottky (Figure III.10c) sont reproduites assez précisément en utilisant la théorie de l'émission thermo-ionique. D'autres mécanismes de conduction sont l'émission de champ thermo-ionique (Thermionic field emission : TFE) ou l'émission de champ (Field emission : FE), qui comprennent le percement d'un tunnel à travers la barrière (Figure. III.10a). La contribution relative du mécanisme de conduction dépend du dopage N dans le semi-conducteur ainsi que l'énergie thermique kT° et un paramètre de tunnelisation E_{00} [134] donné par :

$$E_{00} = \frac{e h}{4 \pi} \sqrt{\frac{N}{\epsilon_s m^*}} \dots\dots\dots(III.19)$$

Nous avons les conditions suivantes [134] :

$$\begin{aligned} E_{00}/kT^\circ &\leq 0.2, \\ 0.2 < E_{00}/kT^\circ &\leq 5 \quad \dots\dots\dots(III.20) \\ E_{00}/kT^\circ &> 5 \end{aligned}$$

Ces conditions catégorisent le mécanisme dominant comme TE , TFE ou FE respectivement. Selon l'équation III.20, à température ambiante, des substrats en Si de type n avec $N \leq 3.10^{+17} \text{ cm}^{-3}$ rentrent dans la première catégorie, tandis que le TFE devient important dans la plage de dopage : $3.10^{+17} \text{ cm}^{-3} < N < 2.10^{+20} \text{ cm}^{-3}$; et FE prend le relais pour un dopage plus lourd [134].

D'autres mécanismes pouvant contribuer au courant du contact M/S sont la génération/recombinaison dans la région de charge spatiale, la diffusion d'électrons dans la région d'épuisement ou l'injection de trous du métal qui diffusent dans le semi-conducteur et se recombinent dans la région neutre. De plus, il peut y avoir un courant de fuite de bord dû à un champ électrique élevé à la périphérie du contact métallique ou un courant d'interface dû à des pièges à l'interface M/S .

La plupart des dispositifs dont nous traiterons l'étude de la jonction graphène/semi-conducteur, ayant $N \leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, entrent dans la première catégorie. Par conséquent, nous ne considérons dans ce travail que l'émission thermo-ionique.

Les figures III.10(d) et (e) montrent les diagrammes de bande d'énergie lorsqu'une tension de polarisation positive (directe) ou négative (inverse) V est appliquée au métal par rapport à un semi-conducteur de type n (Figure III.10b). La tension V affecte la largeur de la zone d'appauvrissement qui est rétrécie (élargie) par la polarisation direct (inverse) selon la formule :

$$w = \sqrt{\frac{2 \varepsilon_s}{e N} (\phi_i - V - kT^\circ/e)} \quad \dots\dots\dots (III.21)$$

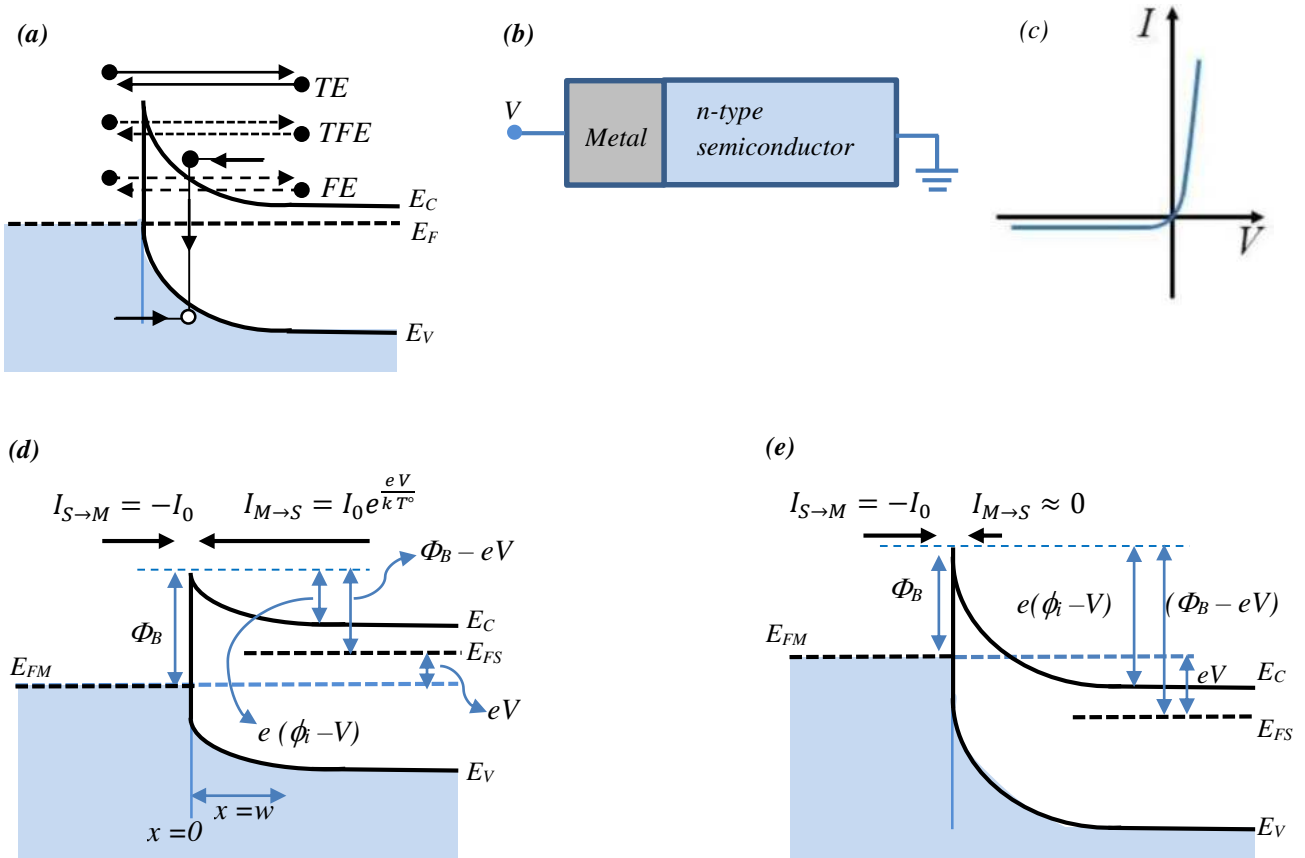


Figure III. 10. (a) Principaux processus de transport à travers une jonction Schottky M/S: TE = émission thermoionique, TFE = émission de champ thermoionique, FE = émission de champ et recombinaison électron-trou. (b) Schéma de polarisation avec une tension V de la MSJ. (c) Caractéristique I - V idéale d'une jonction Schottky redresseuse. (d) Diagrammes de bande de la jonction Schottky idéale métal/ n - semiconducteur en polarisation directe ($V > 0$): la barrière pour le transfert d'électrons du semi-conducteur vers le métal est réduite. (e) Diagrammes de bande en polarisation inverse ($V < 0$): la barrière pour le transfert d'électrons du semi-conducteur vers le métal est augmentée. La barrière de Schottky n'est pas affectée par la polarisation. Les flèches associées aux courants en (d) et (e) indiquent la direction du flux d'électrons.

Où ϕ_i est la barrière de potentiel. Pour $le\ kT^\circ/e \approx 26\ mV$ à température ambiante est souvent négligé [125]. Dans la polarisation inverse (directe), l'énergie de Fermi du semi-conducteur E_{FS} se déplace vers le bas (vers le haut) par rapport à celle du métal E_{FM} , permettant une augmentation (diminution) de la barrière de potentiel ($\phi_i - V$).

À l'interface, le travail de sortie du métal est indépendant de la tension de polarisation en raison de la haute densité des états du métal au niveau de Fermi. E_{FM} n'est pratiquement pas affecté par la polarisation et est fixé à un niveau Φ_M par rapport au niveau du vide E_0 . Ceci peut être facilement compris étant donné que la densité d'électrons par volume est donnée par :

$$n = \int f(E) \mathcal{N}(E) dE \dots\dots\dots (III.22)$$

Où $\mathcal{N}(E)$ [états/(cm²eV)] est la densité d'états autorisés par volume et énergie, et $f(E)$ est la distribution de Fermi-Dirac donnée par :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/kT^\circ}} \dots\dots\dots (III.23)$$

Rappelons que la densité des électrons n et celle des trous p sont reliés au niveau d'énergie de fermi :

$$n = N_c e^{-(E_C-E_{FS})/kT^\circ} \dots\dots\dots (III.24)$$

$$p = N_v e^{-(E_{FS}-E_V)/kT^\circ} \dots\dots\dots (III.25)$$

Où : $N_c = 2(2\pi m_e^* kT^\circ/h^2)^{3/2}$ et $N_v = 2(2\pi kT^\circ m_h^*/h^2)^{3/2}$, sont les densités effectives d'états dans la bande de conduction et de valence, et m_e^* et m_h^* sont respectivement les masses effectives d'électrons et de trous.

En utilisant l'équation III.22, la variation δn de la densité d'électrons résultant de l'échange de charges avec le semi-conducteur en raison de l'élargissement/rétrécissement induit par la polarisation de la zone d'appauvrissement correspond à une petite variation du niveau de Fermi du métal δE_{FM} , exprimée comme :

$$\delta n = \int \frac{\partial f(E)}{\partial E_{FM}} \delta E_{FM} \mathcal{N}(E) dE \dots\dots\dots (III.26)$$

Des simplifications de calcul [135] aboutissent à l'approximation suivante :

$$\delta n \approx \delta E_{FM} \mathcal{N}(E_{FM}) \dots\dots\dots (III.27)$$

Considérons que $\mathcal{N}(E_{FM}) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_{FM}}$ [135], remplaçant cette valeur dans l'équation précédente, nous aurons :

$$\frac{\delta n}{n} \approx \frac{3}{2} \frac{\delta E_{FM}}{E_{FM}} \dots\dots\dots (III.28)$$

Dans un métal $n \approx 10^{22} - 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, et le $\delta n/n$ réalisable par l'échange de charges avec un semi-conducteur (où la densité de charge est la concentration de dopage N qui est de l'ordre de grandeur inférieur à n dans le métal) est pratiquement nulle tout comme $\delta E_{FM}/E_{FM}$. Dans un semi-conducteur, la densité des états d'électrons dans la bande de conduction est donnée par :

$$N(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m^*)^{3/2} \sqrt{E - E_C} \text{ Pour } E > E_C \dots\dots\dots (III.29)$$

Cette densité est nulle pour $E \leq E_C$. Puisqu'à la fonction de Fermi passe rapidement à zéro pour $E > E_F$, seule la $N(E)$ avec $E \approx E_C$ contribue à l'équation III.22. Cela signifie que le maximum de $N(E_{FM})$ de l'équation III.27 doit être remplacé par la faible valeur $N(E \approx E_C)$ donné par l'équation. III.29, et qu'une variation δn des électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur nécessite un changement non négligeable de l'énergie de Fermi, δE_{FS} , par rapport à E_C . Par conséquent, la position du niveau de Fermi du semi-conducteur est modifiée par la polarisation de tension. Ces considérations sont importantes pour la compréhension de certaines caractéristiques spécifiques de la jonction graphène/semiconducteur, où différemment d'un métal, le niveau de Fermi de graphène dépendra de la polarisation.

En référence à la figure III.10(d), la théorie de l'émission thermo-ionique suppose que l'énergie de Fermi dans le semi-conducteur est plate jusqu'à $x=0$. Ensuite, selon l'équation. III.24, la densité électronique à $x=0$ peut être exprimée comme :

$$n = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{k T^o}} = N_C e^{-\frac{\Phi_B - e V}{k T^o}} \dots\dots\dots (III.30)$$

Le courant $I_{M \rightarrow S}$ dû aux déplacement des électrons du semi-conducteur vers le métal dans une *MSJ* à surface A , est donné par la relation suivante [136] :

$$I_{M \rightarrow S} = A \frac{4 \pi e m^* k^2}{h^3} T^{o2} e^{-\frac{\Phi_B - e V}{k T^o}} \dots\dots\dots (III.31)$$

Selon l'équation III.31, $I_{M \rightarrow S}$ dépend de la *SBH*, mais est indépendante de la forme de la barrière. Cependant, elle dépend fortement de la polarisation de tension appliquée, étant augmentée (diminuée) exponentiellement par un V positif (négatif).

Le courant total à travers la jonction peut être obtenu en ajoutant à $I_{M \rightarrow S}$ le courant $I_{S \rightarrow M}$ correspondant au flux d'électrons du métal vers le semi-conducteur (les trous, qui pour le semi-conducteur de type n de notre exemple sont des porteurs minoritaires, donnent une contribution négligeable au courant de jonction; nous négligeons également ici d'autres contributions comme la génération/recombinaison électron-trou dans la couche de déplétion du semi-conducteur).

À polarisation nulle, il n'y a pas de flux net de courant : le courant d'électrons du semi-conducteur au métal est équilibré par le courant dans la direction opposée :

$$\text{À } V=0 \Rightarrow I_{M \rightarrow S} + I_{S \rightarrow M} = 0 \dots\dots\dots (III.32)$$

$$I_{M \rightarrow S}|_{V=0} = -I_{S \rightarrow M} = -A \frac{4 \pi e m^* k^2}{h^3} T^{\circ 2} e^{-\frac{\phi_B}{k T^{\circ}}} \dots\dots\dots (III.33)$$

$$A^* = 4 \pi e m^* k^2 / h^3 \dots\dots\dots (III.34)$$

A^* est connue sous le nom de constante de Richardson ($\approx 112 \text{ Acm}^{-2} \text{K}^{-2}$ pour le $n\text{-Si}$ et $\approx 32 \text{ Acm}^{-2} \text{K}^{-2}$ pour le $p\text{-Si}$).

Étant donné que l'application d'une polarisation ne modifie pas le niveau de Fermi du métal, ϕ_B n'est pas affecté par une polarisation, tout comme le flux d'électrons du semi-conducteur vers le métal $I_{S \rightarrow M}$.

Enfin, en sommant l'équation III.31 et l'équation III.33, on obtient le courant total de la jonction avec la polarisation de tension appliquée V :

$$I = I_{S \rightarrow M} + I_{M \rightarrow S} = I_0 \left(e^{\frac{eV}{k T^{\circ}}} - 1 \right) \dots\dots\dots (III.35)$$

I_0 est le courant de saturation défini comme :

$$I_0 = A A^* T^{\circ 2} e^{-\frac{\phi_B}{k T^{\circ}}} \dots\dots\dots (III.36)$$

Le courant de saturation I_0 est une figure de mérite importante, plus elle est basse, meilleure est la diode de Schottky. I_0 dépend fortement de la température et de la SBH : même une petite variation $\delta \phi_B$ peut avoir des effets observables sur I_0 .

L'équation III.35 est l'équation de diode Schottky idéale, qui est valable à la fois en polarisation directe et inverse, et décrit le comportement qualitatif de la courbe I - V d'une jonction redresseuse M/S (Figure III.10c). En conséquence, en polarisation directe, le courant est dominé par $I_{M \rightarrow S}$ et augmente exponentiellement avec la tension V , tandis que pour $V < 0$ le courant est presque constant et est donné par $I_{S \rightarrow M} = -I_0$ ($I_{M \rightarrow S}$ est presque nul étant donné que la barrière au flux d'électrons du semi-conducteur vers le métal est $(\phi_i - eV) > \phi_B$).

Des écarts par rapport au comportement des structures Schottky idéal sont souvent observés dans des structures réelles. En polarisation directe, l'allure du courant peut être mieux reproduite en insérant un paramètre dans l'exponentielle de l'équation III.36 appelé facteur d'idéalité η . De plus, à des

courants plus élevés, une résistance série R_S , qui inclut les résistances des différents contacts du semi-conducteur et du métal, devient importante car elle abaisse la tension efficace appliquée à la jonction :

$$V_{eff} = V - R_S I \dots\dots\dots(III.37)$$

L'équation. III.35 peut alors être réécrit comme suit :

$$I = I_0 \left(e^{\frac{e(V-R_S I)}{\eta k T^o}} - 1 \right) \dots\dots\dots(III.38)$$

Passant maintenant à l'interprétation des paramètres : facteur d'idéalité η , barrière de Schottky Φ_B et résistance série R_S :

Lorsque le courant I est tracé sur une échelle semi-logarithmique, la caractéristique I - V de l'équation III.38 en polarisation directe (et pour $V > kT^o/e$ et $V > R_S I$) correspond à la droite suivante :

$$\ln I = \ln I_0 + \frac{e}{\eta k T^o} V \dots\dots\dots(III.39)$$

L'intersection de la pente et l'axe des ordonnées peuvent être utilisées pour estimer respectivement η et I_0 . Le I_0 est obtenu en extrapolant la caractéristique I - V directe à $V=0$, appelé courant de saturation à polarisation nulle (zero bias : ZB). De même, à partir de l'équation III.36, un tracé de $\ln(I_0 / T^{o2})$ par rapport à $(1/T^o)$, connu sous le nom de tracé de Richardson, est une droite dont l'intersection de sa pente et l'axe des ordonnées permettent d'évaluer respectivement Φ_B et A^* :

$$\ln(I_0 / T^{o2}) = \ln(A A^*) \left(- \frac{\Phi_B}{k^o} \right) \cdot \frac{1}{T^o} \dots\dots\dots(III.40)$$

La SBH de l'équation III.40 est obtenue en utilisant le courant de saturation à ZB et le désigner comme la hauteur de barrière Schottky à polarisation nulle.

Enfin, la résistance série R_S , qui devient importante à fort courant, peut être évaluée comme suit [137] : En polarisation direct, et pour V suffisamment élevé pour négliger le « $-I$ » de l'équation III.38, en prenant le logarithme de l'équation III.38, cette dernière peut s'écrire :

$$V = \frac{\eta k T}{e} \ln \frac{I}{I_0} + R_S I \dots\dots\dots(III.41)$$

En dérivant par rapport à I et utilisant l'égalité $dI/I = d(\ln I)$, donne :

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = \frac{\eta k T^o}{e} + R_S I \dots\dots\dots(III.42)$$

Dans le tracé de $\frac{dV}{d(\ln I)}$ par rapport à I , l'intersection de la pente avec l'axe des ordonnées permet d'évaluer η et R_S .

Une polarisation de tension à travers la *MSJ* est capable de moduler la largeur de la région d'appauvrissement w (équation III.21) et de changer la charge positive et négative située à la jonction, ainsi cette jonction se comporte comme un condensateur.

La charge Q_s présente dans la zone de la couche d'appauvrissement *ZCE* dans le semi-conducteur peut facilement être évaluée à l'aide de l'équation [138] :

$$Q_s = e N w = \sqrt{2 e \varepsilon_s N (\phi_i - V - kT^\circ/e)} \dots\dots\dots(III.43)$$

Lorsque la *MSJ* subit une variation en tension δV , la jonction présente un comportement capacitif avec une capacité par unité de surface exprimée par :

$$C = \frac{\delta Q}{\delta V} = \sqrt{\frac{e \varepsilon_s N}{2(\phi_i - V - kT^\circ/e)}} = \frac{\varepsilon_s}{w} \dots\dots\dots(III.44)$$

Un tracé de $(1/C^2)$ en fonction de la tension inverse V est suggéré et donne une ligne droite, l'intersection avec les axes nous laisse déduire $(\phi_i - kT^\circ/e)$ et par la suite calculer le (ϕ_i) , et aussi la pente $(\frac{2}{e \varepsilon_s N})$.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(\phi_i - kT^\circ/e)}{e \varepsilon_s N} - \frac{2}{e \varepsilon_s N} V \dots\dots\dots(III.45)$$

En se référant à la figure III.8(d), la mesure de ϕ_i peut être utilisée pour estimer la hauteur de la barrière Schottky comme suit :

$$\Phi_B = e\phi_i + E_C - E_F = e\phi_i + kT^\circ \ln\left(\frac{N_C}{N}\right) \dots\dots\dots(III.46)$$

Si le dopage du silicim est du type n alors $N = N_D$, l'équation III.46 peut s'écrire comme suit :

$$\Phi_B = e\phi_i + kT^\circ \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right) \dots\dots\dots(III.47)$$

Pour exprimer le $(E_C - E_F)$ nous avons utilisé l'équation III.24 en supposant que la densité de charge est égale à la densité du dopage $n \approx N$, avec N obtenu par exemple à partir de la pente de la courbe $\frac{1}{C^2} = f(V)$. La linéarité du tracé $\frac{1}{C^2} = f(V)$ indique que l'interface *M/S* serait de bonne qualité, sans couche d'interface accidentelle et avec une faible densité d'états de surface [138].

III.4 Application du contact Schottky dans le solaire photovoltaïque

Les paires électron-trou générées dans la couche d'appauvrissement du semi-conducteur sont séparées par le champ électrique interne. Dans une jonction Schottky de type métal/n-Semiconducteur, les électrons sont dirigés vers le semi-conducteur le rendant plus négatif, tandis que les trous sont déplacés vers le métal le rendant plus positif. En raison de cette séparation de charges lors de l'illumination de cette jonction, une tension V_{OC} , en condition de circuit ouvert, apparaît à travers le dispositif avec l'extrémité métallique positive et l'extrémité semi-conductrice négative. En condition de court-circuit, un courant I_{SC} circule.

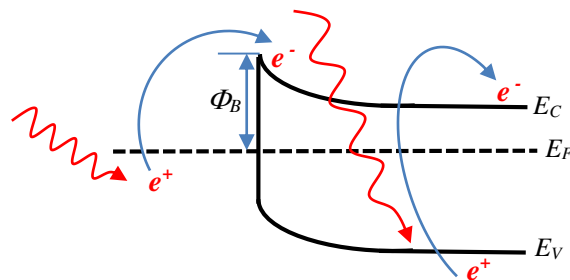


Figure III. 11. Structure métal semiconducteur sous illumination.

La densité de photocourant J_{ph} d'une cellule solaire peut être exprimée comme :

$$J_{ph} = \int e T(\lambda) \Phi_{in}(\lambda) (1 - e^{-\alpha(\lambda)w}) d\lambda \dots \dots \dots (III.48)$$

Où λ est la longueur d'onde de rayonnement, $\alpha(\lambda)$ est le coefficient d'absorption optique du semi-conducteur, $\Phi_{in}(\lambda)$ est le flux de photons incident à la longueur d'onde λ , $T(\lambda)$ est le coefficient de transmission du film métallique et w est la largeur de la couche d'appauvrissement [125].

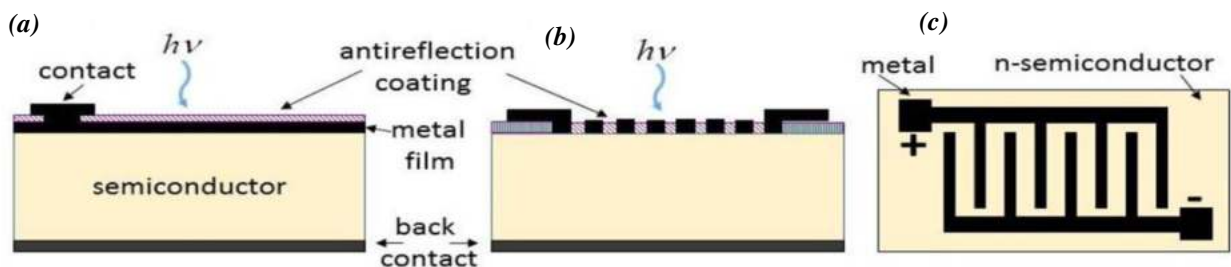


Figure III. 12. Schéma des photodiodes à barrière Schottky. (a) Vue latérale d'une diode Schottky avec un film métallique mince semi-transparent et un revêtement antireflet. (b) Vue latérale d'une diode Schottky à réseau réalisée avec une grille métallique. (c) Vue de dessus d'une structure d'électrode interdigitée correspondant à une paire de photodiodes Schottky. L'électrode positive (négative) forme une diode polarisée en sens direct (inverse) avec le semi-conducteur de type n.

Le circuit équivalent généralisé d'une cellule solaire Schottky est le même que celui d'une cellule *PV* à jonction *p-n* traditionnel. Le principe de l'effet photovoltaïque n'est autre que celui d'une diode, ainsi lorsque l'on éclaire la jonction *M/S*, la cellule étant chargée par une résistance R_{ch} , on observe l'apparition d'un courant I traversant cette charge, et une tension V aux bornes de cette charge [139]. Le circuit équivalent de la cellule solaire Schottky est représenté sur la figure III.13(a). Il comprend les paramètres suivants :

- Une résistance de shunt R_P qui prend en compte toutes les pertes résistives parallèles à travers le dispositif photovoltaïque, y compris le courant de fuite.
- Une résistance série R_S qui correspond aux résistances de contact, et de connexion et c'est la même résistance qui apparait en équation III.38.
- Un courant direct I_D à travers la jonction *M/S*.
- Un courant photogénéré I_{ph} obtenu en intégrant l'équation III.48

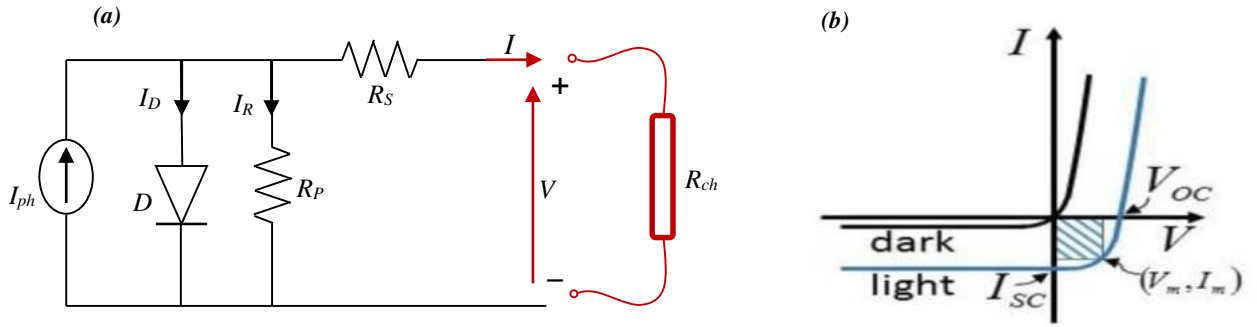


Figure III. 13. (a) Circuit Equivalent de la cellule solaire Schottky. (b) Caractéristique I-V de la diode Schottky à l'obscurité et sous illumination [139].

A partir de ce modèle, il est simple d'écrire l'équation *I-V* de la cellule photovoltaïque :

$$I = I_0 \left(e^{\frac{e(V-R_S I)}{\eta k T^\circ}} - 1 \right) + \frac{V-R_S I}{R_P} - I_{ph} \dots \dots \dots (III.49)$$

I_{SC} et V_{OC} peuvent être obtenus à partir de l'équation III.49 : Pour $V = 0$ et $I = 0$, respectivement.

Lorsque $R_S \rightarrow 0$ et $R_P \rightarrow \infty$, des expressions simples sont obtenues :

$$I_{SC} \approx -I_{ph} \dots \dots \dots (III.50)$$

$$V_{OC} \approx \frac{\eta k T^\circ}{e} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_0} + 1 \right) \approx \frac{\eta k T^\circ}{e} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_0} \right) \dots \dots \dots (III.51)$$

Remplacer I_0 par l'équation III.36, ce qui montre que V_{OC} augmente proportionnellement avec Φ_B :

$$V_{OC} \approx \frac{\eta k T^\circ}{e} \ln \left(\frac{I_{ph}}{A A^* T^{\circ 2}} \right) + \frac{\eta}{e} \Phi_B \dots \dots \dots (III.52)$$

Une autre formule très utile pour la valeur de V_{OC} mettant sa dépendance en fonction de l'épaisseur de la cellule solaire t_{Si} ainsi que la concentration des porteur de charge N_D (cas du silicium dopé n : $N=N_D$) et leur durée de vie effective τ_{eff} [132,133] :

$$V_{OC} = \frac{\eta k T^\circ}{e} \ln \left(\frac{I_{ph} \cdot N_D \cdot \tau_{eff}}{e \cdot n_i^2 \cdot t_{Si}} \right) \dots \dots \dots (III.53)$$

La caractéristique I - V de la jonction Schottky sous éclairage est représentée sur la figure III.13(b). La puissance maximale délivrée par la cellule solaire $P_m = I_m V_m$ correspond à l'aire maximale du rectangle formé par la courbe I - V avec les axes I et V dans le quadrant qui est ombré sur la figure III.13(b). Un facteur typique de mérite d'une cellule solaire est le facteur de remplissage (Fill Factor) FF donné par :

$$FF = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{SC} \cdot V_{OC}} \dots \dots \dots (III.54)$$

Le FF représente la proximité de la courbe I - V avec la forme rectangulaire idéale ($FF = 100\%$). Les valeurs FF typiques sont comprises entre 70% et 85% selon la structure du dispositif.

Un autre paramètre à définir est le rendement de la cellule solaire η . Ce paramètre clé est défini comme le rapport de la puissance de sortie maximale à l'énergie solaire d'entrée, aux conditions STC .

$$\eta = \frac{I_m \cdot V_m}{P_{in}} = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{in}} \dots \dots \dots (III.55)$$

P_{in} est la puissance lumineuse reçue par la cellule Schottky donné par : $P_{in} = G \cdot S$. Avec G est l'éclairement solaire (l'irradiation) et S est la surface de la cellule solaire. Les paramètres I_{SC} , V_{OC} , η et FF sont désignés par facteurs de qualité de la cellule solaire. Pour les cellules solaires en couches minces nous exploitant la courbe J - V au lieu de I - V en utilisant la densité de charge $J[A/cm^2]$ à la place du courant $I[A]$, de même pour I_0 , I_{ph} , I_{SC} et I_m sont remplacés par J_0 , J_{ph} , J_{SC} et J_m respectivement.

Par rapport aux cellules p - n avec des rendements allant de 16-18% pour le pc - Si , de 19-21% pour le mc - Si (poussé jusqu'à 25% pour les cellules de laboratoire), les cellules Schottky ont un rendement inférieur en raison de la valeur du V_{OC} limité, avec des valeurs typiques d'environ 12-16% [140].

D'après la discussion ci-dessus, il est clair qu'une cellule solaire Schottky peut être obtenue en remplaçant l'électrode métallique par du graphène. Le graphène, pour sa haute transparence ($T(\lambda)$ élevé), sa faible réflexion, sa grande capacité de transport de courant (c.-à-d. R_s faible) et sa SBH modulable peut servir simultanément d'électrode transparente et de revêtement antireflet ainsi que de couche active pour la séparation des paires électrons-trous. Les électrodes métalliques en couches minces à base de Cu , Ag , Pd ou Au sont les électrodes les plus courantes dans les cellules solaires M/S . Cependant, par rapport au graphène, ils ont des propriétés optiques et mécaniques moindre et une résistance carrée plus élevée et nécessitent un processus de dépôt sous vide plus compliqué.

Les contacts métalliques sérigraphiés bon marché peuvent être utilisés avec des cellules solaires au silicium p - n et c'est l'une des principales raisons pour lesquelles les cellules p - n restent dominantes sur leurs homologues Schottky, qui nécessitent une grille métallique évaporée à haute température. Cependant, le remplacement des métaux par du graphène CVD , qui peut être transféré sur le semi-conducteur à moindre coût et à température ambiante, peut booster le développement des cellules solaires Schottky.

III.5 Cellule solaire graphène/semiconducteur

Dans cette section, nous passons en revue quelques recherches expérimentales importantes sur les propriétés de la jonction Schottky G/S . Deux schémas simplifiés d'une GSJ sont illustrés sur la figure III.14. Le côté supérieur du substrat semi-conducteur est recouvert d'une couche isolante (généralement SiO_2) qui est façonnée et gravée afin de créer une couche de passivation pour la surface du silicium. Le graphène est déposé le long du bord de l'isolant et couvre aussi le semi-conducteur. La partie du graphène sur le semi-conducteur forme la GSJ , tandis que la partie sur l'oxyde est mise en contact par un métal. Le métal est déposé par gravure chimique, après le graphène (Figure III.14a), ou avant le graphène (Figure III.14b). Un soin particulier doit être pris pour nettoyer la surface du semi-conducteur afin d'obtenir un bon rapport de l'interface G/S . Les substrats en Si sont généralement traités avec une solution d'oxyde juste avant le dépôt de graphène. La plupart des dispositifs rapportés utilisent du graphène synthétisé par *CVD* sur un substrat métallique tel que le nickel ou le cuivre.

Pour fabriquer des dispositifs G/S d'une zone donnée, une litho-configuration peut être effectuée après le dépôt de graphène et le transfert de *PMMA*. Enfin la partie de graphène sur l'isolant et la surface supérieure du substrat sont mises en contact par un métal. Dans certaines applications, le métal est déposé et modelé sur le substrat avant le transfert de graphène. Dans ce cas, le graphène adhère sur le métal ainsi que sur le substrat semi-conducteur par les forces de van-der-Waals. Dans des meilleurs dispositifs, un contact ohmique de faible résistance se forme avec le métal. Les mesures électriques sont effectuées en appliquant une polarisation (positive pour le semi-conducteur de type n ou négative pour le semi-conducteur de type p) au contact du graphène par rapport au substrat.

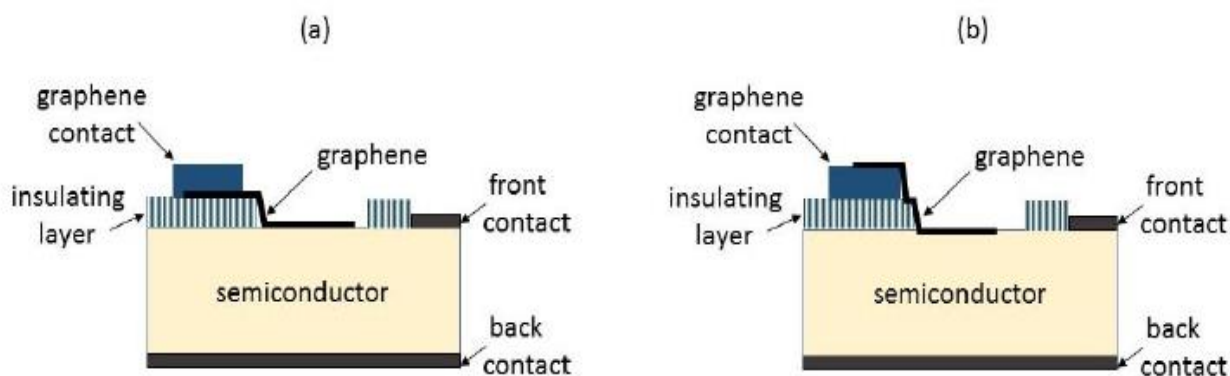


Figure III. 14. Schéma de principe d'un contact Schottky G/S . La couche isolante sur le dessus du substrat est gravée pour former une fenêtre et permettre au graphène d'entrer en contact avec le semi-conducteur. L'adhésion du graphène se fait par les forces de van-der-Waals. Des contacts ohmiques sont formés à l'arrière ou à l'avant du semi-conducteur. (a) Contact métallique déposé sur du graphène. (b) Graphène déposé sur contact métallique.

III.5.1 Exemples expérimentaux de la jonction graphène/semiconducteur

La formation de barrières Schottky graphite/semi-conducteur a été signalée pour la première fois en 2009 par S. Tongay et al. [141]. *HOPG* a été utilisé sur du *Si*, *GaAs* et *4H-SiC*. Les substrats ont été soigneusement nettoyés pour éliminer toute impureté, ensuite des contacts ohmiques ont été réalisés sur le substrat. Trois techniques différentes ont été utilisées pour fabriquer des jonctions *HOPG*/semiconducteur :

- *HOPG* à contact par pression (spring loaded bulk *HOPG*).
- L'adhérence de van der Waals des flocons *HOPG* clivés (van der Waals adherence of cleaved *HOPG* flakes).
- *HOPG* "peinture" (Paint method).

Dans la première technique, des flocons de *HOPG* relativement gros ($\sim 1 \text{ mm}^2$) étaient pressés délicatement sur le substrat; dans la deuxième technique, des feuilles *HOPG* exfoliées mécaniquement ($\sim 0,5 \text{ mm}^2$) ont été déposées sur les substrats semi-conducteurs et, une adhérence au substrat par l'effet de l'attraction de van der Waals; dans la technique de peinture, les flocons de graphite ont été traités aux ultrasons dans du 2-butoxyéthyle et de l'acétate d'octyle, "peints" sur le substrat et séchés à l'air. Ces trois techniques ont permis la fabrication de dispositifs ayant des caractéristiques courant-tension similaires. L'expérience a démontré que le contact graphite/semi-conducteur a un comportement de redressement.

La figure III.15(a)-(c) extraites de [141] représente la caractéristique de polarisation directe qui est déjà décrite dans la section "Emission thermo-ionique" et ajustée par l'équation III.38. Les *SBH* à *ZB* ont été extraits de l'équation III.40 avec des mesures dans la plage de température 250K à 300K (Figure III.15d), ce qui a donné les résultats : 0,40 eV pour *Si*, 0,60 eV pour *GaAs* et 1,15 eV pour *4H-SiC*. Des valeurs légèrement plus élevées ont été estimées à travers la relation de la capacité en fonction de la tension (*C-V*) en utilisant les équations. III.45 et III.46. La linéarité de $1/C^2 = f(V)$ (Figure. III.15e) permis d'utiliser la relation Schottky-Mott de l'équation III.8 pour estimer un travail de sortie du *HOPG* qui est compris dans la plage de 4,4 eV à 4,8 eV. Les facteurs d'idéalité des dispositifs fabriqués avec les flocons clivés ($1,12 \leq \eta \leq 1,50$) se sont avérés être généralement plus petits que ceux des échantillons préparés par les méthodes de peinture et de contact par pression qui peuvent atteindre la valeur de 2,0 cm^2 .

Étant donné que la couche la plus externe de l'électrode *HOPG* est une seule feuille de graphène, S. Tongay et al. [141] ont correctement prédit que la jonction *G/S* formerait une barrière Schottky et manifesterait un comportement de redressement similaire.

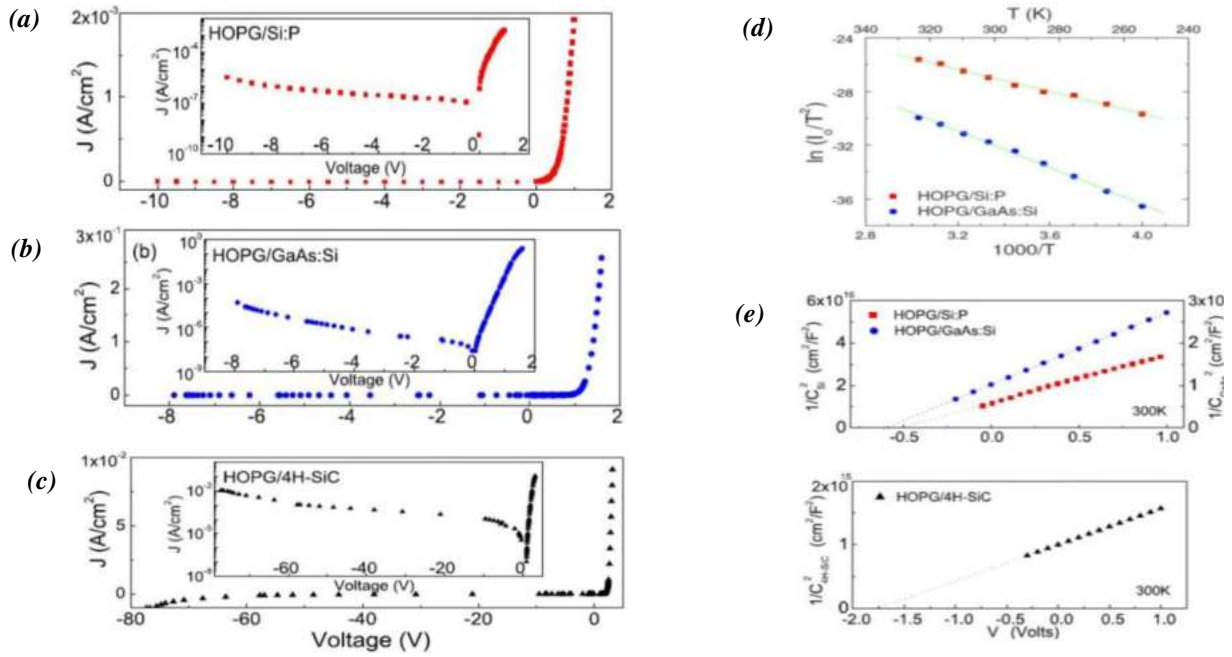


Figure III. 15. Tracés de la fonction $J(V)$ à température ambiante pour les jonctions : (a) graphite/ n -Si, (b) graphite/ n -GaAs et (c) graphite/ n -4H-SiC obtenues par la méthode "peinture". Encarts : tracés $J=f(V)$ sur des axes semi-logarithmiques. (d) Tracé de $\ln I_0/T^2 = f(1/T^0)$ (mis à l'échelle par un facteur de 1000) pour T^0 de 250 K à 330 K pour les jonctions en (a) et (b). (e) Tracé de $1/C^2$ mesurée en fonction de la polarisation inverse à température ambiante, montrant un comportement linéaire [141].

C.-C. Chen. et al. [142] ont étudié les caractéristiques I - V des "flakes" de graphène exfoliés, constitués principalement de graphène bicouche et de quelques couches, sur le n -Si et le p -Si. Leurs dispositifs ont été fabriqués avec des feuillets de graphène déposés d'un côté au-dessus d'un empilement $Si/SiO_2/Si_3N_4/Cr/Au$ et de l'autre côté sur du Si nu, comme le montre la figure III.16. L'or a formé un contact ohmique avec le graphène, la résistance de contact mesurée avec une méthode des quatre pointes (ANNEXE II-1) était de $212 \cdot 10^{-6} \Omega/\square$, tandis que le contact graphène-silicium (G/Si) comprenait une barrière Schottky et présentait un comportement de redressement. Il est intéressant de noter que la résistance de contact entre le silicium et le graphène a été estimée à $74 \cdot 10^{-6} \Omega/cm^2$. La plus faible résistance de contact indique que l'énergie de liaison de l'interface G/Si est légèrement supérieure à celle de l'interface G/Au . Un soin particulier a été apporté au nettoyage et à la passivation de la surface du Si avant le dépôt du graphène. SiO_2 a d'abord été gravé par voie humide, puis rincé dans de l'eau désionisée et séché à $120^\circ C$. Dans ce dispositif, le graphène était bicouche. La figure III.16(d) montre la courbe I - V lorsqu'un laser de $30 mW/cm^2$ est focalisé uniformément sur le graphène. L'augmentation du courant et l'apparition d'une tension en circuit ouvert démontrent la photoexcitation des porteurs de charge et la génération de photocourants. Grâce à la transparence optique de la mince couche de graphène, la lumière laser incidente devrait être absorbée dans le substrat de Si, où elle génère le photocourant observé.

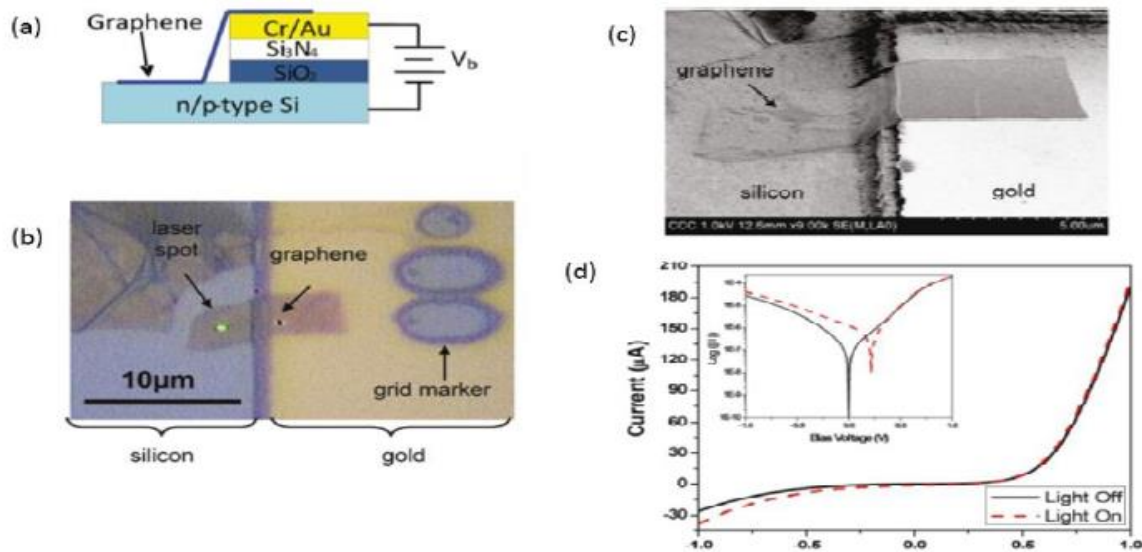


Figure III. 16. jonction Schottky graphène/Si de la Référence. [142]. (a) Diagramme schématique. (b) Image optique du graphène bicouche sur contact Si et Cr/Au. Le spot laser de longueur d'onde d'environ $0,5 \mu\text{m}$ de diamètre à 532 nm a été utilisé pour des mesures de photocourants résolues spatialement. (c) Image SEM du graphène bicouche sur contact Si et Cr/Au. (d) Caractéristique I - V à température ambiante de la jonction Schottky bicouche graphène/ n -Si avec et sans éclairage uniforme du feuillet de graphène par un laser de 30 mW (l'encart montre le courant sur une échelle logarithmique).

La caractéristique I - V à l'obscurité a été interprétée dans le cadre de la théorie de Schottky par l'équation III.36. D'après un ajustement des caractéristiques directes, les facteurs d'idéalité de plusieurs dispositifs ont été localisés dans la plage de $4,89$ à $7,69$ pour le n -Si à température ambiante. Ces valeurs élevées suggèrent un interface plus au moins infecté. Aucune dépendance du facteur d'idéalité sur le nombre de couches de graphène n'a été trouvée. En utilisant l'équation III.36, la SBH a été estimée à $0,41 \text{ eV}$ en moyenne pour les dispositifs graphène bicouche/ n -Si à 300 K .

Plusieurs études ont été réalisées confirment le comportement de redressement similaire pour les jonctions graphène/Si expliquant la méthode de fabrication de la cellule à base de graphène depuis la synthétisation du graphène à la fabrication de la cellule solaire graphène/Si ainsi que les méthodes de calcul des paramètres qui la caractérisent.

Un résumé de la SBH et du facteur d'idéalité des jonctions Schottky fabriquées avec du graphène sur divers substrats est présenté dans le tableau ANX III-2. Typiquement, les substrats utilisés sont légèrement dopés. Pour un semi-conducteur donné, le tableau montre une variabilité substantielle, indiquant que les propriétés de la jonction G/S dépendent toujours fortement de la technique de fabrication et varient d'un échantillon à l'autre. En outre, différentes techniques de mesure et parfois différents modèles sont utilisés pour extraire la SBH , ce qui rend la comparaison directe des résultats publiés souvent dénuée de sens. Une normalisation de la fabrication et de la mesure est encore loin d'être réalisée.

III.5.2 Modulation de la jonction graphène/semi-conducteur

Une première tentative de modulation de la jonction G/S a été réalisée par S. Tongay et al. [143] qui ont proposé une simple modification de la théorie des émissions thermoïoniques pour inclure la dépendance mentionnée du niveau de Fermi du graphène E_F à la tension de polarisation et expliquer l'augmentation du courant de saturation inverse. Dans les diodes métal/semi-conducteur, le niveau de Fermi du métal reste constant lors de l'application d'une polarisation due à la densité élevée des états du métal. Lorsque le métal est remplacé par du graphène, un échange de charges entre le graphène 2D, avec sa densité d'états limitée, et le semi-conducteur 3D induit un décalage du niveau de Fermi du graphène.

Pour montrer comment cela fonctionne, considérons une jonction graphène/semi-conducteur de type n et supposons qu'à ZB le niveau de Fermi du graphène est au point Dirac (Figure III.17a). En polarisation directe, E_F se déplace vers le bas car la charge négative en graphène requise pour refléter la charge positive de la couche d'appauvrissement du semi-conducteur est réduite (Figure III.17b). Cet effet est faible puisqu'une faible polarisation directe est généralement appliquée. En polarisation inverse, la couche d'appauvrissement du semi-conducteur augmente sensiblement, tout comme la charge négative dans le graphène. Cela déplace le niveau de Fermi vers le haut (Figure III.17c). La variation du niveau de Fermi du graphène (et donc de son travail de sortie Φ_G) modifie la SBH. Comme le montre la figure III.17, Φ_B est légèrement augmenté en polarisation directe et diminué en polarisation inverse. La diminution de Φ_B en polarisation inverse provoque la dépendance en V du courant inverse I_0 .

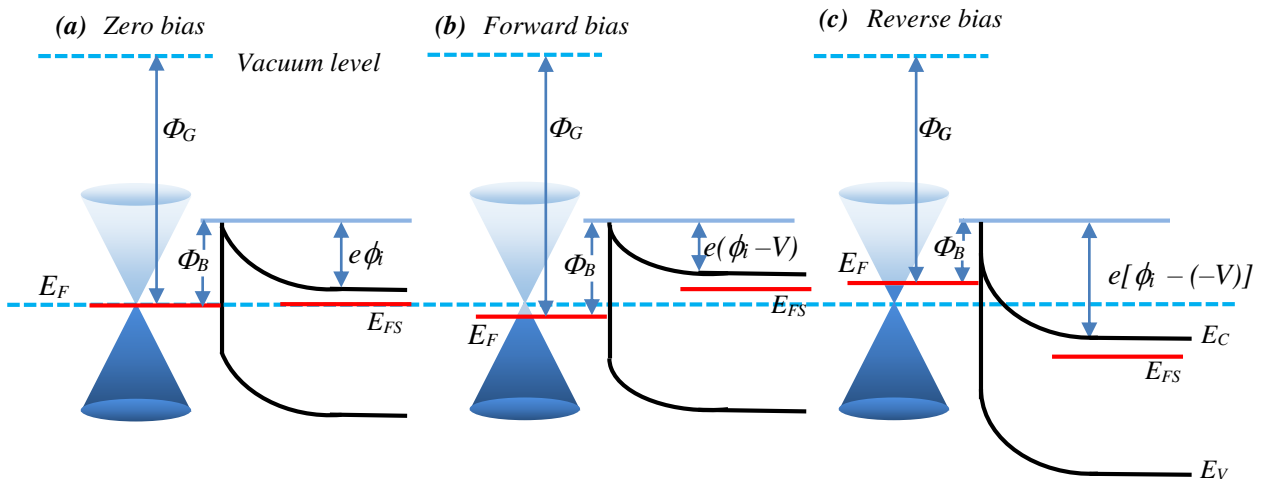


Figure III. 17. Diagrammes de bande d'une jonction G/S idéale avec (a) sans polarisation, (b) polarisation directe et (c) polarisation inverse. En polarisation directe le changement du niveau de Fermi du graphène est généralement négligeable (exagéré sur l'image). En revanche, le décalage de niveau de Fermi peut être considérable pour une polarisation inverse, car de plus en plus de charges sont induites dans le graphène pour refléter la charge immobile de la couche de déplétion semi-conductrice.

III.5.3 Exemples de cellules solaires *graphène/n-Si*

Dans cette section, nous nous concentrons sur des applications spécifiques de la jonction *G/S* en tant que générateur d'énergie photovoltaïque. Les photons absorbés dans la couche de déplétion des semi-conducteurs génèrent des paires *e-h* qui sont séparées par le champ électrique et peuvent être collectées au niveau du graphène et du semi-conducteur, générant ainsi de l'énergie. En plus de la transparence élevée et de la conductivité électrique contrôlable, le graphène a un travail de sortie qui peut être réglable, et donc permet d'avoir les caractéristiques de la *GSJ* comme souhaité pour optimiser la cellule solaire. Les techniques développées pour le contact *G/Si* peuvent être appliquées à d'autres semi-conducteurs (comme *GaAs*, *CdSe*, etc.) avec des propriétés optiques améliorées.

Une des premières études sur la jonction Schottky *G/n-Si* pour les cellules solaires a été rapportée par X. Li et al. [144] avec des dispositifs consistant en un film conforme et continu de feuilles de graphène enduit sur un substrat à motifs *n-Si/SiO₂* avec des contacts en *Au* (Figure III.18a).

Les feuilles de graphène étaient formées de graphène monocouche, bicouche et multicouches. Le film de graphène a servi d'électrode transparente et couche antireflet pour la lumière (la réflexion a été réduite de ~70% dans la région visible et de ~80% dans le proche *IR*) ainsi que de couche active pour la séparation *e-h* et le transport des trous.

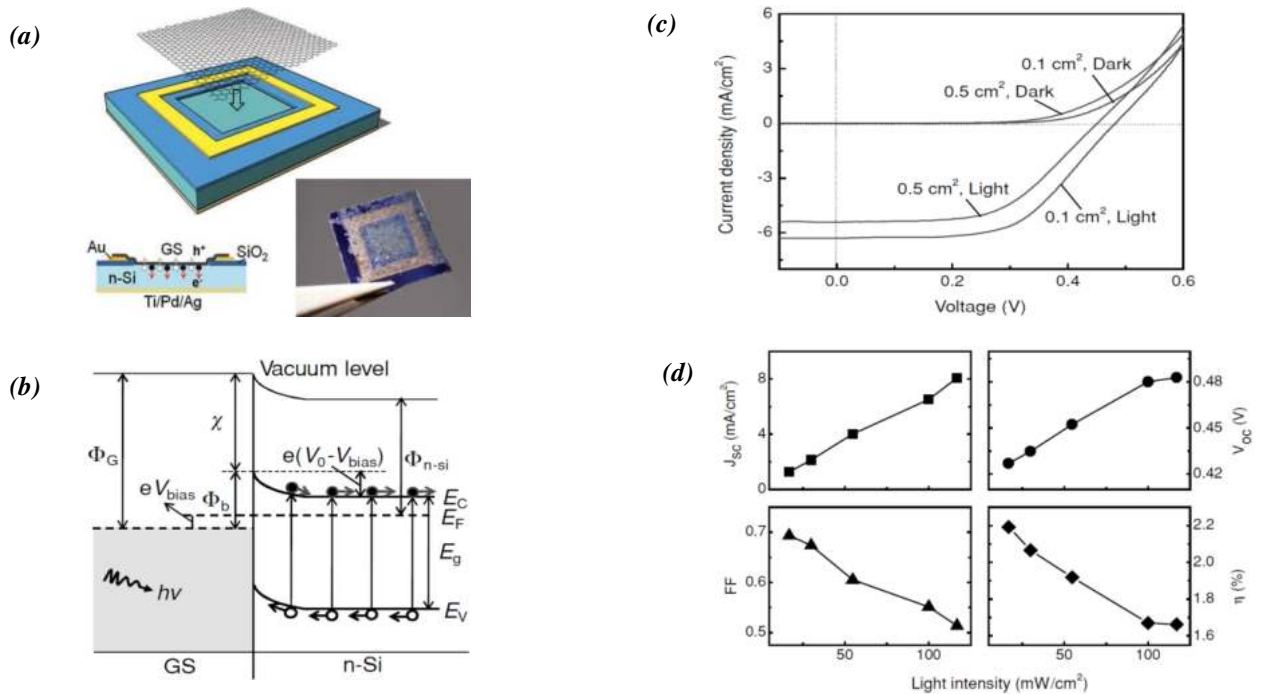


Figure III. 18. Cellule solaire avec des films de graphène sur *n-Si*. (a) Disposition et photographie de la cellule. (b) Diagramme énergétique de la jonction Schottky *G/n-Si* avec une polarisation en direct sous éclairage. (c) Courbes *J-V* de deux dispositifs (0,1 cm² et 0,5 cm²) de cellules solaires éclairées à une lumière équivalente à AM1,5. (d) Paramètres des cellules solaires (J_{sc} , V_{oc} , FF et η) en fonction de l'intensité lumineuse pour la cellule solaire *G/n-Si* 0,1 cm² [144].

Le champ intégré responsable de la séparation des charges photogénérées a été estimé correspondre à une barrière $\Phi_i=0.55-0.75$ eV. La structure de bande correspondante est représentée sur la figure III.18(b). La barrière Schottky à ZB a été estimée entre 0,75eV et 0,8eV. Les propriétés photovoltaïques de la cellule ont été caractérisées à un éclairement à AM1,5 (Figure III.18c), donnant une tension en circuit ouvert $V_{OC} = 0,42-0,48V$, une densité du courant en court-circuit $J_{SC}=4-6,5mAcm^{-2}$ et un FF de 45%-56%, ce qui correspond à un rendement $\eta=1-1,7\%$ (Figure III.18d). V_{OC} et J_{SC} dépendent linéairement de l'intensité lumineuse incidente sur la cellule, ce qui correspond à une augmentation systématique des porteurs photogénérés. La référence [144] a également rapporté la combinaison réussie de séries et de parallèles des cellules pour multiplier V_{OC} et J_{SC} respectivement, vérifiant ainsi la faisabilité des réseaux de panneaux solaires.

Des cellules solaires à couche unique $G/n-Si$ avec un rendement plus élevé ont été rapportées par X. Miao et al. [145]. Ces cellules présentaient un rendement de $\sim 1,9\%$ sous un éclairage AM1,5, qui a été augmenté jusqu'à 8,6% avec un dopage chimique par le bis(trifluorométhanesulfonyl) amide (TFSA), $((CF_3SO_2)_2NH)$. Le TFSA, qui présente l'avantage de la stabilité environnementale en raison de sa nature hydrophobe, fournit au graphène un dopage p , réduisant ainsi sa résistance carrée et augmentant son travail de sortie, sans modifier ses propriétés optiques. Le résultat est une augmentation de V_{OC} , J_{SC} , FF et η qui résulte d'une augmentation de la SBH et de Φ_i ainsi la résistance série R_s est réduite.

Les dispositifs ont été fabriqués en transférant du graphène CVD produit par croissance sur des feuilles de Cu sur des substrats Si/SiO_2 avec des contacts Au/Cr (Figure III.19a et b). Le traitement comprenait une exposition de Si nu à l'air ambiant, jusqu'à 2h, pour profiter de la passivation de l'oxygène des liaisons pendantes qui réduit les états de surface et améliore les performances des cellules, comme indiqué pour les cellules MIS conventionnelles [146]. Le dopage du graphène a été fait par du TFSA.

La figure III.19(c) montre les courbes $I-V$ des cellules solaires sans et avec dopage TSFA. La barrière de Schottky à ZB, obtenue à partir de l'équation III.36 et l'équation III.38 est augmentée d'environ 0,1eV par dopage TFSA (de 0,79 eV à 0,89 eV). Le dopage diminue le niveau Fermi du graphène et augmente la SBH et la barrière d'énergie, Φ_i (Figure III.19e et f). Un Φ_i plus grand élargisse la zone d'appauvrissement et par la suite permette une collecte plus efficace de la charge photogénérée. En outre, selon l'équation III.52, l'augmentation de la SBH se traduit par un V_{OC} plus grand qui est bénéfique pour le rendement de la cellule solaire.

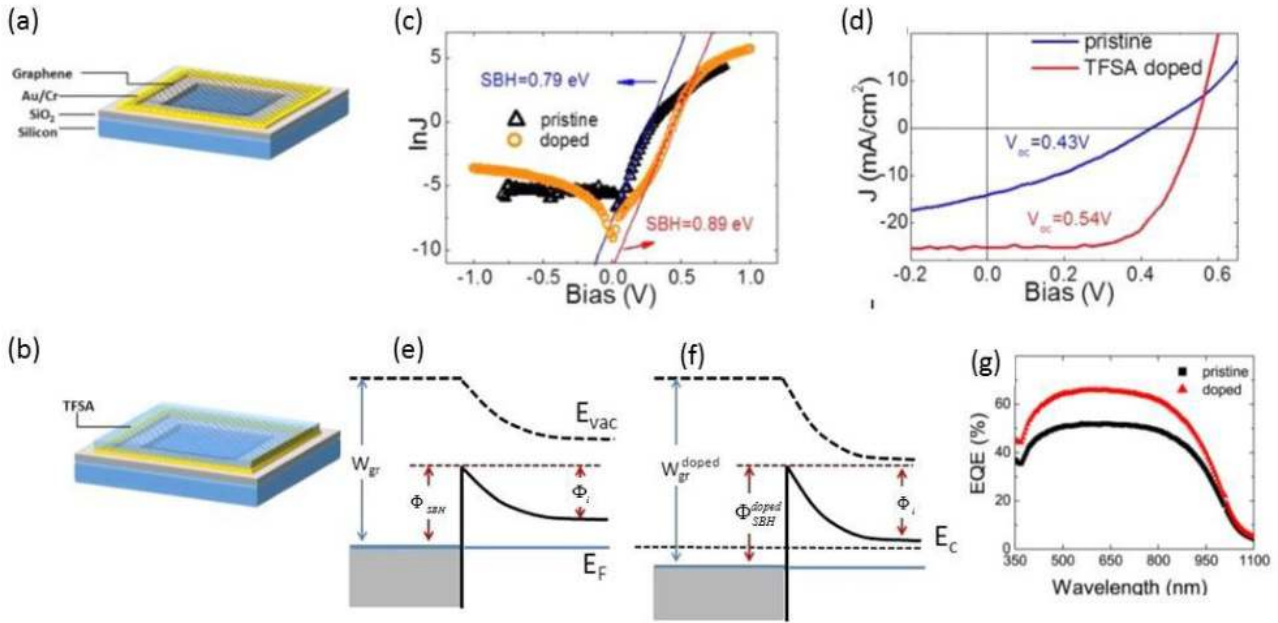


Figure III. 19. Cellule solaire graphène/n-Si. (a) sans TFSA et (b) avec TFSA. (c) Caractéristiques J-V d'une cellule solaire sans dopage et avec dopage. (d) Zoom sur les caractéristiques J-V. Diagramme de bande à l'interface G/n-Si, (e) avant dopage du graphène, et (f) après dopage du graphène. (g) Efficacité quantique externe (EQE) vs longueur d'onde. [145].

La figure III.19(d) montre également une augmentation de J_{sc} pour un dispositif dopé et un FF plus élevé, ce qui peut être partiellement attribué à l'amélioration de la conductivité électrique du graphène et à la réduction associée des pertes ohmiques. Le rendement η est augmenté par dopage de 1,9% à 8,6%. Les cellules dopées présentent également une diminution du facteur d'idéalité (de 1,6–2,0 à 1,3–1,5). Enfin, la figure III.19(g) montre l'efficacité quantique externe l' EQE avant et après dopage. L'approche du dopage pour améliorer le rendement η a été poursuivie dans plusieurs autres travaux. Certains d'entre eux utilisent de l'acide nitrique (HNO_3) pour son effet dopant chimique sur le graphène. Dans la référence [147] des dispositifs G/Si ont été préparé. Ces cellules ont donné un rendement η de $\sim 3\%$ qui, après dopage HNO_3 , a été poussé à 6,1%. HNO_3 est également utilisé pour doper le graphène dans la référence [148] et référence [149] pour les dispositifs constitués de films de graphène sur du Silicium.

Bien que le dopage soit une méthode intéressante pour améliorer l'efficacité des cellules, son impact est limité par le rendement de la jonction de départ. Pour cette raison, il est hautement souhaitable que la configuration de jonction la plus idéale soit d'abord établie en optimisant les paramètres clés comme la transmittance optique et la résistance carrée des feuilles de graphène, avant le dopage.

Un effort systématique de quantification de l'impact de la sheet résistance et de la transmittance optique sur le rendement η des cellules solaires à base de graphène a été réalisé par X. An et al. [150].

En variant le nombre de couches de graphène, ils ont étudié les effets de la transmittance optique et de la sheet résistance de graphène sur V_{OC} , J_{SC} , FF et η , et grâce à l'optimisation de la cellule, ils ont atteint un rendement $\eta > 3\%$ sans aucun dopage. De plus, ils ont dopé le graphène via des solutions d'acide 1-pyrène-carboxylique (PCA) dissous dans du méthanol et de la poudre d' $AuCl_3$ dissous dans du nitrométane pour atteindre un rendement η maximum de $\sim 7,5\%$.

Pour pousser le rendement η des cellules solaires GSJ au-delà du seuil de 10% pour la commercialisation, E. Shi et al. [151] ont proposé d'ajouter une couche antireflet sur le graphène. De cette manière, ils ont réalisé des cellules avec un rendement allant jusqu'à environ 15% , un chiffre compétitif avec les meilleures cellules en $CNT-Si$. E. Shi et al. [151] a déposé un film mince ($50-80\text{ nm}$ d'épaisseur) en enduisant par centrifugation une solution colloïdale contenant des nanoparticules de TiO_2 ($3-5\text{ nm}$) sur toute la surface du graphène, un schéma du dispositif est montré dans l'encart de la figure III.20(a). Le graphène avait été synthétisé par CVD sur Cu et transféré sur la surface nettoyée à l'éthanol d'un substrat en $n-Si$. Le but était d'augmenter l'absorption de la lumière en minimisant la réflexion de la surface de Si poli, en essayant d'améliorer l'action antireflet limitée du graphène sur le Si . Le choix du TiO_2 , par rapport à d'autres matériaux, a été déterminé par son indice de réfraction, sa large bande interdite et la production facile d'une couche de revêtement mince et uniforme. La figure III.20(a) montre le spectre de réflexion de la lumière du dispositif avant et après le revêtement de TiO_2 . Une réflectance relativement élevée de près de 40% sur la gamme de longueurs d'onde de $400-1100\text{ nm}$ est initialement observée. Après le revêtement, la réflectance de la lumière dans la même gamme de longueurs d'onde est considérablement réduite, avec un creux d'environ 20% dans la région visible ($500-800\text{ nm}$). Ce résultat est la preuve qu'un indice de réfraction et une épaisseur de film appropriés peuvent fortement inhiber la lumière réfléchie de la surface du substrat de Si .

La figure III.20(b) montre comment la caractéristique $J-V$ de la cellule G/Si , obtenue immédiatement après la gravure de la couche d'oxyde, peut être améliorée avec le dopage HNO_3 et encore améliorée avec la couche TiO_2 . Le dopage HNO_3 augmente le V_{OC} et le FF , tandis que le revêtement TiO_2 améliore principalement J_{SC} : les effets combinés augmentent le rendement de la cellule. Après dopage, la cellule avait une efficacité de $\sim 10\%$, qui a été améliorée à $\sim 14,5\%$ par l'ajout de la couche de revêtement. La cellule finale TiO_2-G/Si avait $V_{OC} = 0,60V$, $J_{SC} = 32,5\text{ mA/cm}^2$ et FF de 73% . La figure III.20(c) montre qu'un EQE jusqu'à 90% est atteint avec l'utilisation de la couche de TiO_2 .

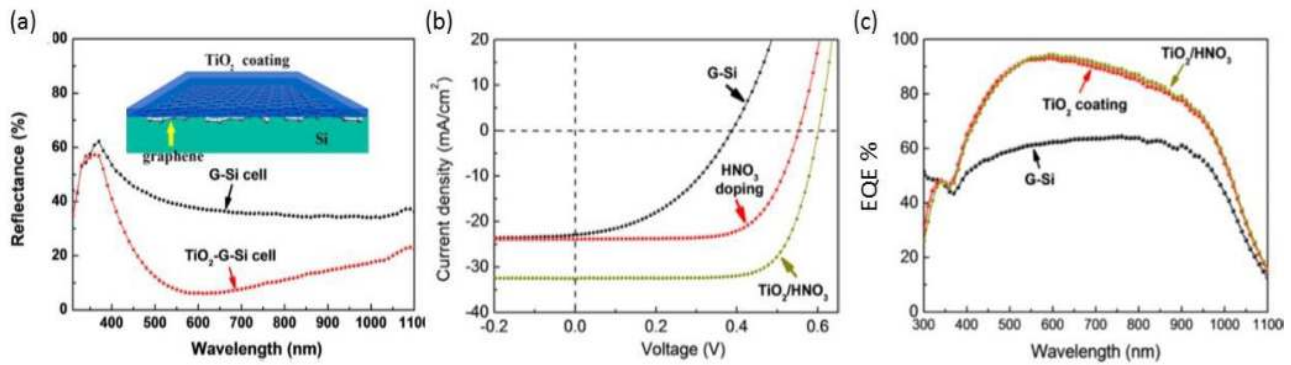


Figure III. 20. (a) Spectres de réflexion de la lumière d'une cellule solaire G/Si avant (noir) et après (rouge) le revêtement du colloïde TiO_2 . L'encart montre une disposition de la cellule G/Si recouvert d'une fine couche d'une solution colloïdale TiO_2 . (b) Caractéristique J-V du dispositif G/Si avant dopage (noir), après dopage au HNO_3 (rouge) et avec l'ajout supplémentaire d'une couche antireflet TiO_2 (vert). (c) EQE en fonction de la longueur d'onde pour le dispositif G/Si avant et après dopage et ajout de la couche TiO_2 [151].

Y. Song et al. dans la référence [152] ont étudié l'effet de l'oxyde natif à l'interface G/Si et ont déduit que le l'ajustement de l'épaisseur de l'oxyde peut augmenter la tension en circuit ouvert et par la suite le rendement η de 10,0% à 12,4%. De plus, avec l'ajout d'une couche antireflet TiO_2 , comme dans la référence [151], ils ont atteint un rendement η de 15,6%, qui est le plus haut rendement signalé pour les cellules solaires graphène/silicium jusqu'à présent.

Le tableau ci-dessous, nous laisse découvrir le résumé de l'ingéniering de conception des cellules solaire Schottky graphène/Si ainsi les valeurs de leurs rendements, étudiées par différents groupes de recherche au cours des dix dernières années à ce jour.

Méthode de conception	Structure de la cellule	Rendement η (%)	Année
Original	Graphene/n-Si	1.65	2010
Chemical doping	HNO_3 /graphene/n-Si	4.35	2011
	SOCl_2 /graphene/n-Si	5.95	2013
	TFSA/graphene/n-Si	8.6	2012
	Au NPs/graphene/n-Si	7.34	2014
Nanoparticule doping	Pt NPs/graphene/n-Si	10.02	2016
	4 Layer graphene/n-Si	1.48	2014
Light trapping	SOCl_2 /graphene/SiNW array	2.86	2011
	HNO_3 /graphene/SiPA	3.55	2011
	AuCl_3 /graphene/SiHA	10.40	2013
	HNO_3 / TiO_2 /graphene/n-Si	14.5	2013
Antireflection layer	PMMA/bilayer graphene/CNWS/Si	8.9	2016
	HNO_3 /PMMA/graphene/n-Si	13.34	2016
	MgF_2 /ZnS/graphene/n-Si	14.60	2018
	Graphene/ SiO_2 /n-Si	12.40	2015
Interface engineering	HNO_3 /4 Layer graphene/P3HT/CH3-Si	10.56	2013
	Au NPs/ HNO_3 /graphene/h-BN/n-Si	10.93	2016

Tableau III. 2. Résumé des différentes méthodes de conception et des valeurs des rendements η (%) des cellules solaires graphène/Silicium SJSC [153].

III.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons revu le principe de base de l'effet photovoltaïque, l'état de l'art des cellules solaires, les différentes filières photovoltaïques, et les propriétés des matériaux utilisés comme absorbeurs dans la fabrication des cellules solaires. Une attention particulière a été donnée au contact Schottky qui est illustré par une hétérojonction entre un système $2D$, et un système $3D$ avec une bande interdite et une densité d'états élevée. Le prototype de cette jonction était du graphène sur silicium. Les variations dans le niveau de Fermi du graphène sont strictement liées aux changements de la SBH formée avec le semi-conducteur. L'ajustement du niveau de Fermi du graphène, et donc de la SBH , peut se faire électriquement au moyen d'une tension de polarisation ou à travers un dopage chimique avec exposition du graphène à un agent dopant. Par conséquent, dans une jonction G/S , la SBH devient une quantité contrôlable.

Le tableau ANX III-2, résumant la SBH à polarisation nulle, montre qu'il existe une gamme assez large de valeurs de la SBH pour un semi-conducteur donné. La majeure partie de la variabilité de la SBH est due à la méthode de préparation du graphène, au traitement du substrat semi-conducteur, au transfert de graphène et à la technique de formation de la jonction. La plupart des jonctions G/S dont nous avons discuté ont été obtenues par transfert de graphène CVD sur silicium : cependant, les détails de la fabrication, comme la synthèse du graphène, le traitement de la surface semi-conductrice et les techniques d'adhésion, étaient différents dans chaque cas, et la fabrication d'une hétérojonction G/Si est encore loin d'être standardisée.

Du point de vue de la modélisation, le transport dans la jonction G/S a été principalement interprété dans le cadre de la théorie thermo-ionique standard de la jonction M/S . Nous avons vu comment la possibilité unique de modulation du SBH offerte par le système G/S a ouvert la voie à plusieurs applications. Les cellules solaires basées sur les jonctions G/S ont déjà atteint une efficacité ($\sim 15\%$) compétitive par rapport aux cellules M/S et $p-n$ microcristallines, bien que leur capacité de fabrication à grande échelle soit encore très étendue. Malgré cela, le graphène reste prometteur en tant qu'électrode conductrice transparente qui peut être intégrée aux technologies existantes du silicium photovoltaïque pour remplacer l'oxyde d'indium-étain transparent ou l'oxyde d'étain dopé au fluor.

D'un point de vue pratique, En conclusion, nous avons essayé de montrer les résultats impressionnants obtenus en quelques années de recherche pour différents groupes de recherches. Ces résultats sont encourageants pour envisager des dispositifs photovoltaïques à base de G/Si pour arriver sur le marché dans les prochaines années.

CHAPITRE IV

MODELISATION D'UNE GTE AVEC RESEAUX DE NEURONES ARTIFICIELS

IV-1- Introduction

IV-2- Aperçu sur la théorie des réseaux de neurones

IV-2-1 Modélisation mathématique du neurone biologique

IV-2-2 Architecture des réseaux de neurones

IV-2-3 Processus d'apprentissage

IV-2-4 perceptron multicouche MLP

IV-3- Conception d'un modèle-ANN pour la caractérisation d'une GTE

IV-3-1 Collecte d'une base de données

IV-3-2 Choix de l'architecture du réseau de neurones

IV-3-3 Phase d'apprentissage du réseau de neurones

IV-4- Mesure de la performance du modèle-ANN sur la base de test

IV-5- Prediction du comportement de la GTE avec le modèle ANN

IV-6- Conclusion

IV.1 Introduction

Pour optimiser les caractéristiques de la feuille de graphène utilisée comme électrodes transparentes pour les cellules solaires, de nombreuses études expérimentales ont été réalisées, pour cela plusieurs paramètres ont été étudiés : le nombre de couches de graphène, la résistivité, la transmittance, l'état du dopage... ; L'enjeu est de trouver la recombinaison adéquate de ces paramètres qui nous donne une meilleur performance pour la *GTE*.

Nous n'avons pas eu la chance, malheureusement, de réaliser notre propre prototype de *GTE* et de faire des tests sur son implantation aux cellules solaires *Si*, pour cela nous avons eu recours aux méthodes de simulations et de modélisation afin de pouvoir réaliser une caractérisation appropriée du comportement de la *GTE* au sein d'une cellule solaire *Si*.

Les méthodes de simulation sont très divers réparties sur deux principaux axes : nous trouvons les méthodes classiques analytiques et numériques, et les méthodes de modélisation basé sur l'intelligence artificielle (*AI*) telles que la logique floue (Fuzzy logic), algorithmes génétiques et réseaux de neurones artificiels (Artificial Neural Network *ANN*). Ces dernières années les chercheurs du *PV* se penche beaucoup plus sur la modélisation intelligente, cet approche est logique si l'on devait considérer la dépendance des systèmes *PV* aux diverses variations de l'environnement.

Dans ce chapitre, nous proposons un modèle de simulation basé sur l'intelligence artificielle et spécifiquement les réseaux de neurones artificiels (*ANN*) qui est le *modèle-ANN*. Par conséquent, pour parvenir à une caractérisation appropriée du comportement d'une *GTE*, le modèle-*ANN* a été conçu pour optimiser différents paramètres de la *GTE*, en contrôlant le nombre de couches de graphène, l'ajustement du travail de sortie du graphène, et déduire la transmittance et la résistivité appropriées afin d'avoir un ajustement complet pour ces paramètres. A cet effet, ce chapitre est organisé sur deux sections : tout d'abord une première section qui est consacrée à la théorie des *ANN* ainsi que la présentation de la structure du réseau de neurones artificiels utilisés pour obtenir le comportement de notre *GTE*. Dans la seconde section une présentation de la méthodologie utilisée dans notre modélisation avec réseaux de neurones, en précisant la base de données utilisée dans notre apprentissage, l'architecture du réseau de neurones et le type d'apprentissage choisis. Par la suite les performances du modèle-*ANN* sont déduites tel que l'influence des paramètres d'entrées sur la transmittance et la résistance carrée de notre *GTE*, les résultats obtenus avec cette méthode sont bien expliquées ainsi qu'une comparaison avec les données expérimentales est effectuée. A la fin de ce chapitre des conclusions en été bien exposée afin de faire un tracé pour le chapitre d'après qui portera sur l'application de cette *GTE* au sein d'une cellule solaire *Si*.

IV.2 Aperçu sur la théorie des réseaux de neurones

Chez les êtres vivants la reconnaissance de forme, le traitement de signal, l'apprentissage, la mémorisation,...sont autant de tâches remplies quotidiennement d'une manière naturelle, c'est à partir de l'hypothèse que le comportement intelligent émerge de la structure et comportement des éléments de base du cerveau que les réseaux de neurones artificiels se sont développés. Il est donc aisé de comprendre l'intérêt marqué par l'ingénieur au neurone biologique. Sans prétendre copier le cerveau, il entend s'inspirer de l'architecture et des fonctions du système nerveux. Sachant que le cerveau se compose d'environ 10^{12} neurones interconnectés entre eux, avec 1000 à 10000 synapses par neurone. Les neurones ne sont pas tous identiques et ils n'ont pas le même comportement.

Dans cette section nous nous intéressons aux principes fondamentaux qui sont nécessaires à la compréhension du fonctionnement des réseaux de neurones artificiel, cette section théorique de ce chapitre est issue en grande partie des références [154] et [155]. Un réseau de neurone est une implémentation artificielle des mécanismes de base observés dans le cerveau, entre neurone, dendrites et synapses. Chaque réseau est constitué par un ensemble d'unités élémentaires interconnectées fonctionnant en parallèle. Chaque élément est capable de réaliser quelques calculs élémentaires selon l'information reçus.

L'introduction des réseaux de neurones dans le domaine des sciences de l'ingénieur a été une des évolutions les plus marquées. Tout a commencé en 1943, lorsque Mc. Culloch et W. Pitts ont inventé le premier "neurone artificiel", qui n'était qu'un produit scalaire d'un vecteur d'entrées, et un vecteur de poids, suivi d'un élément à seuil [155]. Les réseaux de neurones constituent aujourd'hui un véritable outil pour la résolution de plusieurs problèmes où les méthodes classiques ont montré leurs limites. L'optimisation des systèmes non linéaires a été parmi les applications pour lesquelles les réseaux de neurones ont été utilisés, notamment, après l'apparition de la rétro-propagation. C'est dans ce contexte qu'on va utiliser cette technique de l'intelligence artificielle, pour optimiser un système *PV*.

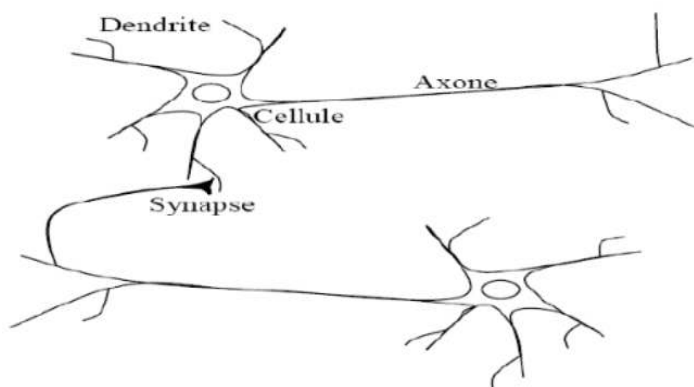


Figure IV. 1. Neurone biologique.

IV.2.1 Modélisation mathématique du neurone biologique

Le modèle mathématique d'un neurone artificiel est illustré par la figure IV.2. Un neurone est essentiellement constitué d'un intégrateur qui effectue la somme pondérée de ses entrées. Le résultat n de cette somme est ensuite transformé par une fonction de transfert f (ou fonction d'activation) qui produit la sortie D du neurone. Les R entrées du neurone correspondent au vecteur $P=[P_1 \ P_2 \ P_R]$, alors que $W=[W_{1,1} \ W_{1,2} \dots \ W_{1,R}]$ représente le vecteur des poids du neurone (pondération).

La sortie n de l'intégrateur est donnée par l'équation suivante [154,155]:

$$n = \sum_{j=1}^R W_{1,j} \cdot P_j - b = W_{1,1} \cdot P_1 + W_{1,2} \cdot P_2 + \dots + W_{1,R} \cdot P_R - b \quad \text{.....(IV.1)}$$

$$D = f(n) = f\left(\sum_{j=1}^R W_{1,j} \cdot P_j - b\right) \quad \text{.....(IV.2)}$$

$$\text{Que l'on peut aussi écrire sous forme matricielle : } n = W^T \cdot P - b \quad \text{.....(IV.3)}$$

$$D = f(n) = f(W^T \cdot P - b) \quad \text{.....(IV.4)}$$

$$W = \begin{bmatrix} W_{1,1} & W_{1,2} & \dots & W_{1,R} \\ W_{2,1} & W_{2,2} & \dots & W_{2,R} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ W_{S,1} & W_{S,2} & \dots & W_{S,R} \end{bmatrix} \text{ et } P = [P_1 \ P_2 \ \dots \ P_R]^T \quad \text{.....(IV.5)}$$

Les dimensions matricielles sont : $P: R \times 1$ et $W: S \times R$; Dans le cas d'un neurone simple, cette matrice possède la dimension $1 \times R$. Le seuil d'activation du neurone b s'appelle aussi Le biais du neurone. Le résultat n s'appelle aussi le niveau d'activation du neurone. Lorsque le niveau d'activation atteint ou dépasse le seuil b , alors l'argument de f devient positif (ou nul). Sinon, il est négatif.

S : le nombre de neurones d'une même couche.

i : le premier indice (rangée) désigne toujours le numéro de neurone sur la couche.

j : le deuxième indice (colonne) spécifie le numéro de l'entrée.

En ce qui concerne La fonction d'activation, elle définit l'état du neurone en fonction de son entrée totale. Elle présente la relation qui lie l'ensemble des potentiels d'activation et décision du neurone. Le tableau ANX IV-1 donne quelques fonctions d'activations les plus utilisées.

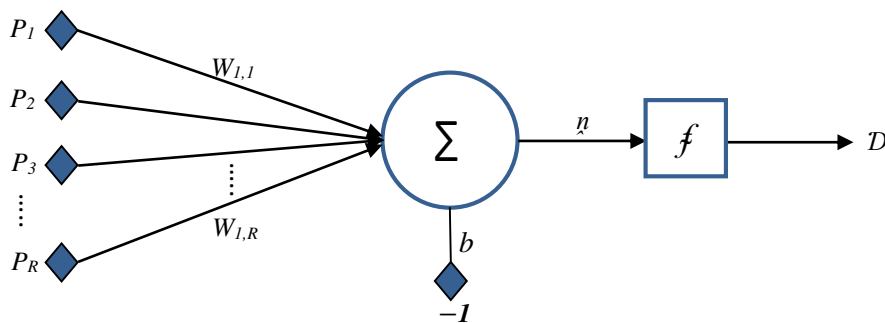


Figure IV. 2. Modèle d'un neurone artificiel.

IV.2.2 Architecture des réseaux de neurones

Les connexions entre les neurones qui composent le réseau décrivent la « topologie » du modèle. Le plus souvent, cette topologie fait apparaître une certaine régularité de l'arrangement des neurones ; cependant, celui-ci peut être quelconque [154,155]. On peut distinguer deux familles de réseaux de neurones : les *ANN* non bouclés ou statiques et les *ANN* bouclés ou dynamiques.

▪ *ANN* statique (Réseaux de neurones non bouclés)

L'exemple le plus simple de réseau de neurones statique est donné par le *ANN* multicouche, chaque couche contenant un ou plusieurs neurones. On place ensuite bout à bout plusieurs couches et l'on connecte les neurones de deux couches adjacentes. Les entrées des neurones de la deuxième couche sont en fait les sorties des neurones de la couche amont. Les neurones de la première couche sont reliés au monde extérieur et reçoivent le vecteur d'entrée. Ils calculent alors leurs sorties qui sont transmises aux neurones de la seconde couche qui calculent eux aussi leurs sorties et ainsi de suite de couche en couche jusqu'à celle de sortie. Il peut y avoir une ou plusieurs sorties à un réseau de neurones. Les couches extérieures du réseau sont appelées respectivement couches d'entrée et de sortie ; les couches intermédiaires sont appelées couches cachées.

Pour le réseau à connexion locales c'est aussi un réseau multicouche, mais les neurones d'une couche amont ne sont pas connectés à tous les neurones de la couche aval. Nous avons donc, dans ce type de réseau de neurones, un nombre de connexions moins important que dans le cas du réseau de neurones multicouche classique.

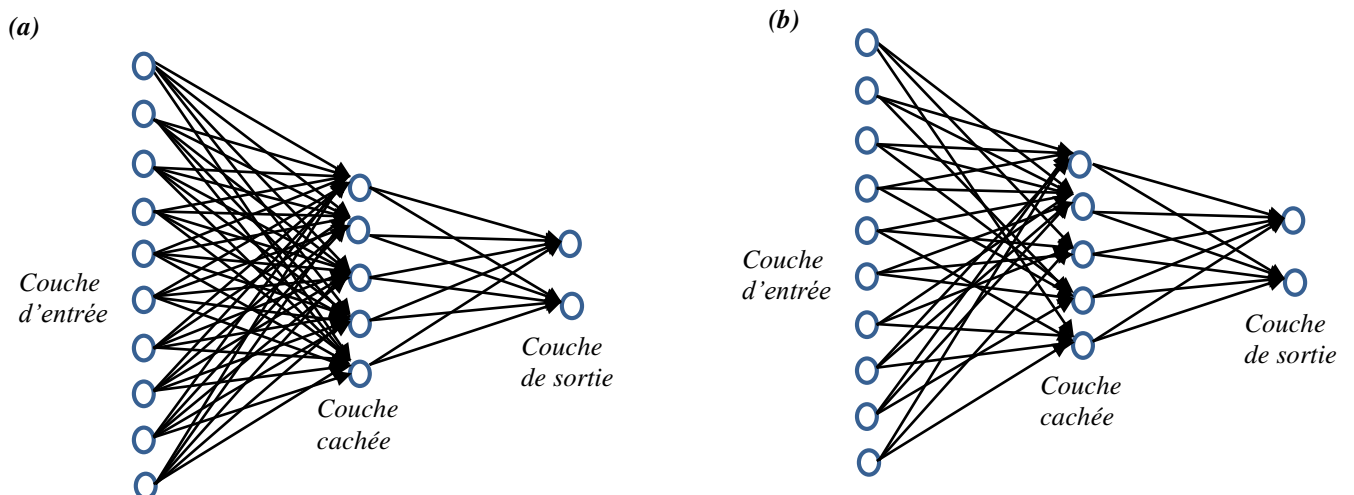


Figure IV. 3. Réseaux de neurones statiques (non bouclés). (a) Réseau de neurones multicouche classique à connexion totales. (b) Réseaux de neurones à connexion locales.

- **Réseaux de neurones dynamiques (récurent)**

Un réseau de ce type signifie qu'une ou plusieurs sorties de neurones d'une couche aval sont connectées aux entrées des neurones de la couche amont ou de la même couche. Ces connexions récurrentes ramènent l'information en arrière par rapport au sens de propagation défini dans un réseau multicouche.

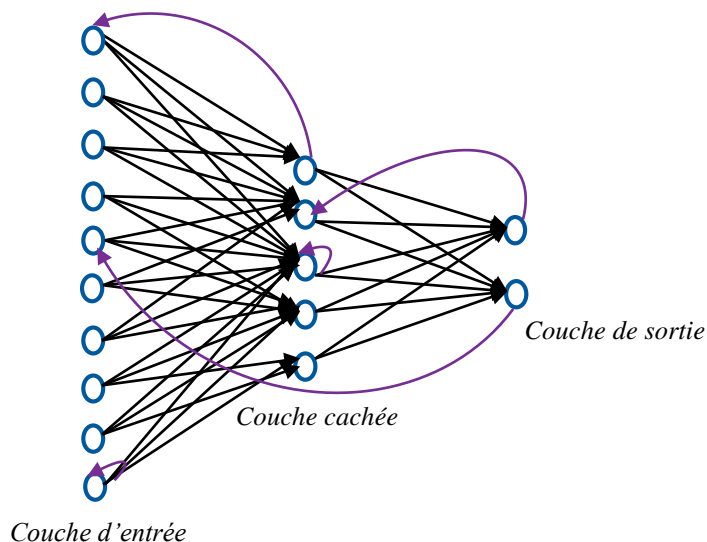


Figure IV. 4. Architecture d'un Réseau de neurones récurrent multicouche.

- **Autres architectures**

Il existe d'autres architectures pour les réseaux de neurones plus complexe que celles citées ultérieurement nous citons :

- Réseaux de neurones à connexions complexes : Chaque neurone est connecté à tous les neurones du réseau y compris lui-même.
- Réseaux de neurones à architectures évolutive : Ces réseaux de neurones change leurs structures internes pendant l'utilisation (augmentation ou diminution du nombre de neurones).

IV.2.3 Processus d'apprentissage

L'apprentissage est un processus dynamique et itératif permettant de modifier les paramètres d'un réseau en réaction avec les stimulus qu'il reçoit de son environnement. Le type d'apprentissage est déterminé par la manière dont les changements de paramètres surviennent [154, 155]. Cette définition implique qu'un réseau se doit d'être stimulé par un environnement, qu'il subisse des changements en réaction avec cette stimulation, et que ceux-ci provoquent dans le futur une réponse nouvelle vis-à-vis de l'environnement. Ainsi, le réseau peut s'améliorer avec le temps.

Dans la plupart des architectures que nous étudierons, l'apprentissage se traduit par une modification de l'efficacité synaptique, c'est-à-dire par un changement dans la valeur des poids qui relient les neurones d'une couche à l'autre. Soit le poids $W_{i,j}$ reliant le neurone i à son entrée j . Au temps t , un changement $\Delta W_{i,j}(t)$ de poids peut s'exprimer simplement de la façon suivante :

$$\Delta W_{i,j}(t) = W_{i,j}(t+1) - W_{i,j}(t) \dots \dots \dots (IV.6)$$

Et, par conséquent : $W_{i,j}(t+1) = W_{i,j}(t) + \Delta W_{i,j}(t)$

Avec $W_{i,j}(t+1)$ et $W_{i,j}(t)$ respectivement les nouvelle et ancienne valeurs du poids $W_{i,j}$.

Un ensemble de règles bien définies permettant de réaliser un tel processus d'adaptation des poids, constitue ce qu'on appelle l'algorithme d'apprentissage du réseau (Figure IV.5).

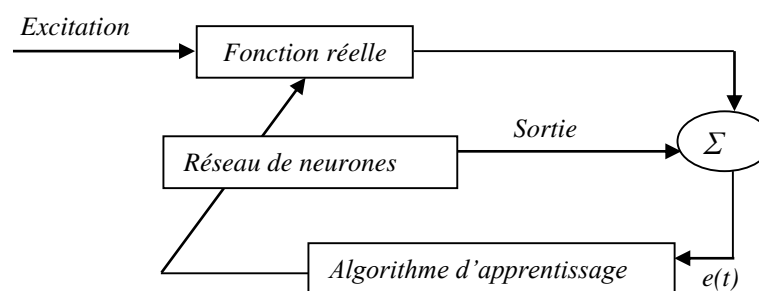


Figure IV. 5. Principe d'apprentissage.

Il existe différents types de règles ainsi que différents principes pouvant guider l'apprentissage d'un réseau de neurone nous citons :

▪ Apprentissage par correction d'erreur

La première règle que l'on peut utiliser est fondée sur la correction de l'erreur observée en Sortie. Soit $D_i(t)$ la sortie que l'on obtient pour le neurone i au temps t . Cette sortie résulte d'un stimulus $p(t)$ que l'on applique aux entrées du réseau dont un des neurones correspond au neurone i . Soit $d_i(t)$ la sortie que l'on désire obtenir pour ce même neurone i au temps t . alors, $D_i(t)$ et $d_i(t)$ seront généralement différents et il est naturel de calculer l'erreur $e_i(t)$ entre ce qu'on obtient et ce qu'on voudrait obtenir [154, 155] :

$$e_i(t) = d_i(t) - D_i(t) \quad \dots\dots\dots (IV.7)$$

On cherche un moyen de réduire autant que possible cette erreur. Sous forme vectorielle, on obtient :

$$e(t) = d(t) - D(t) \quad \dots\dots\dots (IV.8)$$

Avec : $e(t) = [e_1(t) \ e_2(t) \ \dots \ e_i(t) \ \dots \ e_S(t)]$ qui désigne le vecteur des erreurs observées sur les S neurones de sortie du réseau.

L'apprentissage par correction des erreurs consiste à minimiser un indice de performance F basé sur les signaux d'erreur $e_i(t)$, dans le but de faire converger les sorties du réseau avec ce qu'on voudrait qu'elles soient. Un critère très populaire est la somme des erreurs quadratiques

$$F(e(t)) = \sum_{i=1}^S e_i^2(t) = e(t)^T e(t) \quad \dots\dots\dots (IV.9)$$

L'indice de performance F peut être représenté dans la littérature par ce qu'on note l'erreur quadratique moyenne ou MSE (Mean Square Error).

Maintenant, il est important de remarquer que les paramètres libres d'un réseau sont ses poids. Prenons l'ensemble de ces poids et assemblons-les sous la forme d'un vecteur $W(t)$ au temps t . Pour minimiser $F(e(t)) = F(w(t)) = F(t)$, nous allons commencer par choisir des poids initiaux : ($t = 0$) au hasard, puis nous allons modifier ces poids de la manière suivante :

$$W(t+1) = W_{i,j}(t) + \dot{\eta} X(t) \quad \dots\dots\dots (IV.10)$$

Où le vecteur $X(t)$ désigne la direction dans laquelle nous allons chercher le minimum et $\dot{\eta}$ est une constante positive déterminant l'amplitude du pas dans cette direction ($\dot{\eta}$ la vitesse d'apprentissage). L'objectif est de faire en sorte que $F(t+1) < F(t)$. Mais comment peut-on choisir la direction x pour que la condition précédente soit respectée ? Pour conserver la condition précédente, on choisit :

$$X(t) = -\nabla F(t) \quad \dots\dots\dots (IV.11)$$

$$\nabla W(t) = -\dot{\eta} \cdot \nabla F(t) \quad \dots\dots\dots (IV.12)$$

$\nabla F(t)$: désigne le gradient de F par rapport à ses paramètres libres (les poids W) au temps t .

Cette méthode est appelée "descente du gradient".

▪ Apprentissage supervisé

L'apprentissage dit superviser est caractérisé par la présence d'un professeur (superviseur) qui possède une connaissance approfondie de l'environnement dans lequel évolue le réseau de neurones [154, 155]. En pratique, les connaissances de ce professeur prennent la forme d'un ensemble de Q couples de vecteurs d'entrée et de sortie que nous noterons $\{(p_1, d_1), (p_2, d_2), \dots, (p_Q, d_Q)\}$, où p_i désigne un stimulus (entrée) et d_i la cible pour ce stimulus, c'est-à-dire les sorties désirées du réseau. Chaque couple (p_i, d_i) correspond donc à un cas d'espèce de ce que le réseau devrait produire (la cible) pour un stimulus donné. Pour cette raison.

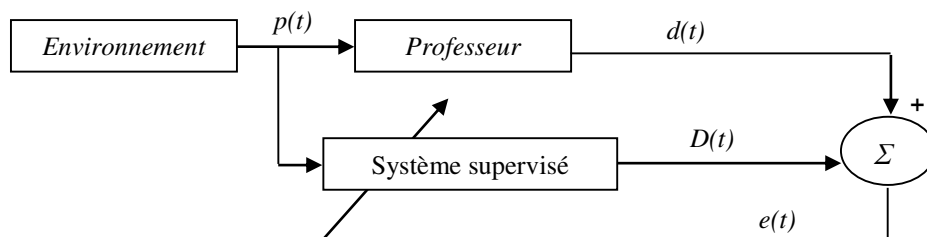


Figure IV. 6. Schéma bloc de l'apprentissage supervisé.

L'apprentissage supervisé est illustré d'une manière conceptuelle à la figure IV.6. L'environnement est inconnu du réseau. Celui-ci produit un stimulus p qui est acheminé à la fois au professeur et au réseau. Grâce à ses connaissances intrinsèques, le professeur produit une sortie désirée $d(t)$ pour ce stimulus. On suppose que cette réponse est optimale. Elle est ensuite comparée (par soustraction) avec la sortie du réseau pour produire un signal d'erreur $e(t)$ qui est réinjecté dans le réseau pour modifier son comportement via une procédure itérative qui, éventuellement, lui permet de simuler la réponse du professeur. Autrement dit, la connaissance de l'environnement par le professeur est graduellement transférée vers le réseau jusqu'à l'atteinte d'un certain critère d'arrêt. Par la suite, on peut éliminer le professeur et laisser le réseau fonctionner de façon autonome.

▪ Apprentissage non supervisé

L'apprentissage non supervisé ou encore auto-organisée est caractérisé par l'absence complète de professeur. Nous ne disposons donc que d'un environnement qui fournit des stimuli et d'un réseau qui doit apprendre sans intervention externe. En assimilant les stimuli de l'environnement à une description de son état interne, la tâche du réseau est alors de modéliser cet état le mieux possible. Pour y arriver, il importe d'abord de définir une mesure de la qualité pour ce modèle, et de s'en servir par la suite pour optimiser les paramètres libres du réseau, c'est-à-dire ses poids synaptiques. A la fin de l'apprentissage, le réseau a développé une habilité à former des représentations internes des stimuli de l'environnement.

IV.2.4 Perceptron multicouche (MLP)

On peut effectuer un classement pour un ANN selon son architecture, l'apprentissage choisi et la fonction d'activation utilisé. Nous prenons l'exemple du perceptron multicouche *MLP* (Multi Layer Perceptron). Il est sans doute le plus simple et le plus connu des réseaux de neurones, le plus utilisé pour les problèmes d'approximation et de prédiction. Il est constitué de plusieurs couches de neurones généralement connectées en structure Feed-Forward (Le calcul de D se fait en propageant les calculs de la gauche vers la droite), avec un apprentissage supervisé. La fonction d'activation utilisée est principalement la fonction sigmoïde [154, 155].

Pour entraîner un *MLP*, l'algorithme d'entraînement utilisé est généralement l'algorithme de la rétro-propagation dont le principe sera exposé dans ce qui suit :

▪ Principe de la retro-propagation

Dans cette méthode, l'erreur commise en sortie du réseau sera propagée vers les couches cachées, d'où le nom de rétro propagation. Cette méthode est basée sur l'algorithme de la descente du gradient.

L'équation qui décrit les sorties d'une couche k dans un perceptron multicouche est donnée par :

$$D^K = f^k (W^k . D^{k-1} - b^k), \text{ pour } k = 1, \dots, M \quad \dots\dots\dots (IV.13)$$

Où M est le nombre total de couches et $D^0 = p$ définit le cas de base de cette formule de récurrence. Les sorties du réseau correspondent alors à D^M .

L'algorithme de rétro propagation est une généralisation de la règle "*LMS*" (Least Mean Square) qui minimise l'erreur quadratique moyenne. Cet algorithme utilise comme indice de performance l'erreur quadratique moyenne, et permet un apprentissage de type supervisé avec un ensemble d'association stimulus/cibles $\{(p_q, d_q)\}$, $q = 1, \dots, Q$, où p_q représente un vecteur stimulus (entrées) et d_q un vecteur cible (sorties désirées). A chaque instant t , on peut propager vers l'avant un stimulus différent $p(t)$, pour obtenir un vecteur de sorties $D(t)$. Ceci nous permet de calculer l'erreur $e(t)$ entre ce que le réseau produit en sortie pour ce stimulus et la cible $d(t)$ qui lui est associée :

$$e(t) = d(t) - D(t) \quad \dots\dots\dots (IV.14)$$

L'indice de performance F permet de minimiser l'erreur quadratique moyenne :

$$F(x) = E [e(t)^T . e(t)] \quad \dots\dots\dots (IV.15)$$

$E[x]$ désigne l'espérance mathématique et le vecteur x regroupe l'ensemble des poids et des biais du réseau. Nous allons approximer cet indice par l'erreur instantanée :

$$\hat{F} = e(t)^T \cdot e(t) \dots\dots\dots (IV.16)$$

Et nous allons utiliser la méthode de la descente du gradient pour optimiser x :

$$\Delta W_{i,j}^k(t) = -\dot{\eta} \cdot \frac{\partial \hat{F}}{\partial W_{i,j}^k} \dots\dots\dots (IV.17)$$

$$\Delta b_i^k(t) = -\dot{\eta} \cdot \frac{\partial \hat{F}}{\partial b_i^k} \dots\dots\dots (IV.18)$$

$\dot{\eta}$: désigne le taux d'apprentissage (vitesse d'apprentissage ou pas d'apprentissage)

La procédure d'optimisation est donc très semblable à celle de la règle *LMS*. Cependant, il faut faire face à deux difficultés supplémentaires. Premièrement, les fonctions de transfert des neurones ne sont plus nécessairement linéaires. Leur dérivée partielle ne sera donc plus constante. Deuxièmement, on ne possède les sorties désirées (les cibles) que pour les neurones de la couche de sortie. C'est surtout cette deuxième observation qui va poser problème.

Pour calculer la dérivée partielle de $\hat{F}$, il faudra faire appel à la règle de chaînage des dérivées:

$$\frac{df[n(W)]}{dW} = \frac{df[n]}{d[n]} \cdot \frac{dn(W)}{dW} \dots\dots\dots (IV.19)$$

On se sert de cette règle pour calculer les dérivées partielles des équations (IV.17) et (IV.18) :

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial W_{i,j}^k} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial n_i^k} \cdot \frac{\partial n_i^k}{\partial W_{i,j}^k} \dots\dots\dots (IV.20)$$

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial b_{i,j}^k} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial n_i^k} \cdot \frac{\partial n_i^k}{\partial b_{i,j}^k} \dots\dots\dots (IV.21)$$

Le deuxième terme de ces équations est facile à calculer car les niveaux d'activation n_i^k de la couche k dépendent directement des poids et des biais sur cette couche :

$$n_i^k = \sum_{j=1}^{S^{k-1}} W_{i,j}^k \cdot D_j^{k-1} - b_i^k \dots\dots\dots (IV.22)$$

Par conséquent :

$$\frac{\partial n_i^k}{\partial W_{i,j}^k} = D_j^{k-1} \quad ; \quad \frac{\partial n_i^k}{\partial b_i^k} = -1 \dots\dots\dots (IV.23)$$

On remarque que cette partie de la dérivée partielle de $\hat{F}$ par rapport à un poids (ou un biais) est toujours égale à l'entrée de la connexion correspondante.

Maintenant on définit, pour le premier terme des équations (IV.20) et (IV.21), la sensibilité s_i^k de $\hat{F}$ aux changements dans le niveau d'activation n du neurone i de la couche k :

$$s_i^k = \frac{\partial \hat{F}}{\partial n_i^k} \quad \dots\dots\dots (IV.24)$$

On peut alors réécrire les équations (V-21) et (V-20), de la façon suivante :

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial W_{i,j}^k} = s_i^k \cdot D_j^{k-1} \quad \dots\dots\dots (IV.25)$$

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial b_i^k} = -s_i^k \quad \dots\dots\dots (IV.26)$$

Et les expressions des équations (IV.17) et (IV.18), de la façon suivante :

$$\Delta W_{i,j}^k(t) = -\eta \cdot s_i^k(t) \cdot D_j^{k-1}(t) \quad \dots\dots\dots (IV.27)$$

$$\Delta b_i^k(t) = \eta \cdot s_i^k(t) \quad \dots\dots\dots (IV.28)$$

Ce qui donne en notation matricielle :

$$\Delta W^k(t) = -\eta \cdot s^k(t) \cdot W^{k-1}(t) \quad \dots\dots\dots (IV.29)$$

$$\Delta b^k = \eta \cdot s^k(t) \quad \dots\dots\dots (IV.30)$$

$$s^k = \frac{\partial \hat{F}}{\partial n^k} = \left[\frac{\partial \hat{F}}{\partial n_1^k} \quad \frac{\partial \hat{F}}{\partial n_2^k} \quad \dots \quad \frac{\partial \hat{F}}{\partial n_{s_k}^k} \right]^T \quad \dots\dots\dots (IV.31)$$

▪ Calcul des sensibilités [154, 155]

Il reste maintenant à calculer les sensibilités S ; ce qui demandera une nouvelle application de la règle de chaînage des dérivées. Dans ce cas, nous obtiendrons une formule de récurrence où la sensibilité des couches en amont (entrées) dépendra de la sensibilité des couches en aval (sorties). C'est de là que provient l'expression « rétro propagation », car le sens de propagation de l'information est inversé par rapport à celui de l'équation (IV-13).

Pour dériver la formule de récurrence des sensibilités, nous allons commencer par calculer la matrice suivante :

$$\frac{\partial n^{k+1}}{\partial n^k} = \begin{bmatrix} \frac{\partial n_1^{k+1}}{\partial n_1^k} & \frac{\partial n_1^{k+1}}{\partial n_2^k} & \dots & \frac{\partial n_1^{k+1}}{\partial n_{s_k}^k} \\ \frac{\partial n_2^{k+1}}{\partial n_1^k} & \frac{\partial n_2^{k+1}}{\partial n_2^k} & \dots & \frac{\partial n_2^{k+1}}{\partial n_{s_k}^k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial n_{s_{k+1}}^{k+1}}{\partial n_1^k} & \frac{\partial n_{s_{k+1}}^{k+1}}{\partial n_2^k} & \dots & \frac{\partial n_{s_{k+1}}^{k+1}}{\partial n_{s_k}^k} \end{bmatrix} \quad \dots\dots\dots (IV.32)$$

Cette matrice énumère toutes les sensibilités des niveaux d'activation d'une couche par rapport à ceux de la couche précédente. Considérons chaque élément (i,j) de cette matrice :

$$\frac{\partial n_i^{k+1}}{\partial n_j^k} = \frac{\partial}{\partial n_j^k} \left(\sum_{l=1}^{s^k} W_{i,l}^{k+1} \cdot D_l^k - b_i^{k+1} \right) = W_{i,j}^{k+1} \cdot \frac{\partial D_j^k}{\partial n_j^k} \dots\dots\dots (IV.33)$$

$$\frac{\partial n_i^{k+1}}{\partial n_j^k} = W_{i,j}^{k+1} \cdot \frac{\partial f^k(n_j^k)}{\partial n_j^k} = W_{i,j}^{k+1} \cdot \dot{f}^k(n_j^k) \quad \text{Avec :}$$

$$\dot{f}^k(n_j^k) = \frac{\partial f^k(n_j^k)}{\partial n_j^k} \dots\dots\dots (IV.34)$$

Par conséquent, la matrice de l'équation (IV.32) peut s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{\partial n^{k+1}}{\partial n^k} = W^{k+1} \cdot \dot{F}^k(n^k) \dots\dots\dots (IV.35)$$

$$\dot{F}^k(n^k) = \begin{bmatrix} \dot{f}^k(n_1^k) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dot{f}^k(n_2^k) & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \dot{f}^k(n_{s^k}^k) \end{bmatrix} \dots\dots\dots (IV.36)$$

Ceci nous permet maintenant d'écrire la relation de récurrence pour les sensibilités :

$$s^k = \frac{\partial \hat{F}}{\partial n^k} = \left(\frac{\partial n^{k+1}}{\partial n^k} \right)^T \cdot \frac{\partial \hat{F}}{\partial n^{k+1}} = \dot{F}^k(n^k) \cdot (W^{k+1})^T \cdot \frac{\partial \hat{F}}{\partial n^{k+1}} \dots\dots\dots (IV.37)$$

$$s^k = \dot{F}^k(n^k) \cdot (W^{k+1})^T \cdot s^{k+1}$$

Cette équation nous permet de calculer s^l à partir de s^2 , qui lui-même est calculé à partir de $s^3, \dots$, jusqu'à s^M . Ainsi les sensibilités sont rétro-propagées de la couche de sortie jusqu'à la couche d'entrée :

$$s^M \rightarrow s^{M-1} \rightarrow \dots\dots\dots s^2 \rightarrow s^l \dots\dots\dots (IV.38)$$

Il ne nous reste plus qu'à trouver le cas de base, s^M , permettant de mettre fin à la récurrence :

$$s_i^M = \frac{\partial \hat{F}}{\partial n_i^M} = \frac{\partial (d - D^M)^T \cdot (d - D^M)}{\partial n_i^M} = \frac{\partial}{\partial n_i^M} \left(\sum_{i=1}^{s^M} (d_i - D_i^M) \right) = -2(d_i - D_i^M) \cdot \frac{\partial D_i^M}{\partial n_i^M}$$

$$s_i^M = -2(d_i - D_i^M) \cdot \dot{f}(n_i^M) \dots\dots\dots (IV.39)$$

En notation matricielle, on écrit :

$$s^M = -2 \dot{F}^M(n^M) (d - D^M) \dots\dots\dots (IV.40)$$

- **Critère d'arrêt [154, 155]**

Plusieurs critères d'arrêts peuvent être utilisés avec l'algorithme de rétro-propagation des erreurs. Le plus commun consiste à fixer un nombre maximum de périodes d'entraînement, ce qui fixe effectivement une limite supérieure sur la durée de l'apprentissage. Un deuxième critère commun consiste à fixer une borne inférieure sur l'erreur quadratique moyenne, ou encore sur la racine carrée de cette erreur (*MSE : mean square error*). Dépendant de l'application, il est parfois possible de fixer a priori un objectif à atteindre. Lorsque l'indice de performance choisi diminue en dessous de cet objectif, on considère simplement que le *MLP* a suffisamment bien appris ses données et on arrête l'apprentissage. Les deux critères précédents sont utiles mais ils comportent aussi des limitations. Le critère relatif au nombre maximum de périodes d'entraînement n'est pas lié à la performance du réseau. Le critère relatif à l'erreur minimale obtenue mesure quant à lui un indice de performance mais ce dernier peut engendrer un phénomène dit de "sur-apprentissage" qui n'est pas désirable dans la pratique, surtout si l'on ne possède pas une grande quantité de données d'apprentissage. Un processus d'apprentissage par correction des erreurs, comme celui de la rétro-propagation, vise à réduire autant que possible l'erreur que commet le réseau. Mais cette erreur est mesurée sur un ensemble de données d'apprentissage. Si les données sont bonnes, c'est-à-dire quelles représentent bien le processus physique sous-jacent que l'on tente d'apprendre ou de modéliser, et que l'algorithme a convergé sur un optimum global, alors il devrait bien performer sur d'autres données issues du même processus physique. Cependant, si les données d'apprentissage sont partiellement corrompues par du bruit ou par des erreurs de mesure, alors il n'est pas évident que la performance optimale du réseau sera atteinte en minimisant l'erreur, lorsqu'on la testera sur un jeu de données différent de celui qui a servi à l'entraînement. On parle alors de la capacité du réseau à généraliser, c'est-à-dire de bien performer avec des données qu'il n'a jamais vu auparavant et éviter le problème de sur-apprentissage. Ce dernier est causé par un sur-ajustement des poids synaptiques.

Pour pallier à ce problème de sur-ajustement, on utilise la technique de l'arrêt précoce (Early Stopping) (ou bien la technique de validation croisée). Cette méthode repose sur l'utilisation de trois jeux de données distincts : un jeu d'apprentissage, un jeu de validation et un jeu de test. Son principe est de mesurer les performances pendant l'entraînement sur les deux bases, base d'apprentissage et de validation. Aux premières itérations, la performance sur les deux bases diminuent ensemble. Lorsque le modèle commence à être sur-ajusté, la performance sur la base d'apprentissage continue à diminuer, alors que la performance sur la base de validation augmente. A une itération précédant le début du sur-apprentissage, l'apprentissage doit s'arrêter. On vérifie la capacité de généralisation du réseau de neurones avec le dernier jeu de données : le jeu de Test.

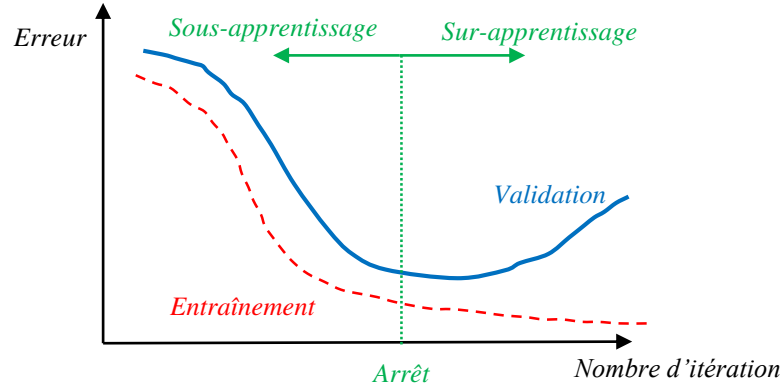


Figure IV. 7. Illustration de l'arrêt prématuré de l'apprentissage.

▪ **Algorithme d'entraînement d'un MLP [154, 155, 156, 157]**

En résumé, la démarche à suivre pour entraîner un perceptron multicouche est :

1. Initialiser tous les poids du réseau à de petites valeurs aléatoires.
2. Pour chaque association (p_q, d_q) dans la base d'apprentissage :
 - a. Propager les entrées p_q vers l'avant à travers les couches du réseau :

$$D^0 = p_q \quad \dots\dots\dots (IV.41)$$

$$D^k = f^k (W^k . D^{k-1} - b^k), \text{ pour } k = 1, \dots\dots, M \quad \dots\dots\dots (IV.42)$$

- b. Rétro propager les sensibilités vers l'arrière à travers les couches du réseau :

$$s^M = -2 F^M (n^M)(d_q - D^M) \quad \dots\dots\dots (IV.43)$$

$$s^k = -2 F^M (n^k) . (W^{k+1})^T . s^{k+1}, \text{ pour } k=M-1, \dots\dots\dots, 1 \quad \dots\dots\dots (IV.44)$$

- c. Mettre à jour les poids et biais :

$$\Delta W^k = -\eta . s^k (D^{k-1})^T \text{ pour } k = 1, \dots\dots, M \quad \dots\dots\dots (IV.45)$$

$$\Delta b^k = \eta . s^k, \text{ pour } k = 1, \dots\dots, M \quad \dots\dots\dots (IV.46)$$

3. Si le critère d'arrêt est atteint, alors stop.
4. Sinon, permuter l'ordre de présentation des associations de la base d'apprentissage.
5. recommencer à l'étape 2.

IV.3 Conception d'un modèle-ANN pour la caractérisation d'une GTE

Les *ANNs* sont considérés comme une technologie adéquate pour la résolution de problèmes d'estimation et de prédiction, on utilise les *ANN* pour élargir la gamme des applications potentielles dans de différents domaines en raison de la fonctionnalité de la boîte noire de réseau de neurones.

La procédure de conception d'un *ANN* peut être résumée en ces étapes :

- La collecte d'une base de données caractérisée, par les paramètres d'entrées/sorties.
- La séparation de la base de données en trois sous-ensembles (base d'apprentissage, base de validation et base test).
- Le choix de l'architecture du réseau de neurones (Choix des entrées, des sorties, nombre de couches cachées, nombre de neurones par couche, les fonctions d'activations utilisées,.....).
- Entraînement du réseau de neurones sur les bases d'apprentissage et de validation.
- Mesure des performances du réseau de neurones sur la base de test.

L'objectif de ce quatrième chapitre est de créer un modèle à base des *ANNs* afin de reproduire fidèlement le comportement d'une *GTE*. Pour cela il faut déterminer les paramètres qui influencent les performances de notre *GTE*, après cela nous divisons ces derniers en paramètres d'entrées et ceux de sorties. Comme nous l'avons déjà exposé dans le deuxième chapitre, les paramètres de performance d'une *GTE* qui sont la transmittance et la conductivité (et par la suite la résistance carrée), sont influençable par le nombre de couche du graphène ainsi que la valeur de son travail de sortie. A cet effet nous posons l'hypothèse que les paramètres d'entrées sont le nombre de couche N et le travail de sortie Φ_G du graphène pris dans ce qui suit par (WF) pour "*Work fuction*", pour les paramètres de sorties nous avons la transmittance T et la résistance carrée R_{sh} . La figure IV.8 montre la boîte noire schématisant notre modèle-*ANN* ainsi que la présentation des paramètres entrées/sorties.

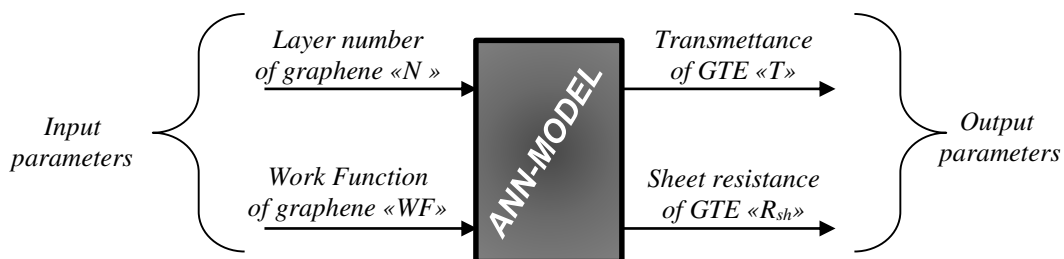


Figure IV. 8. Paramètres entrées et sortie du modèle-ANN.

IV.3.1 Collecte d'une base de données

L'objectif de cette étape est de rassembler un nombre de données suffisant pour construire une base représentative de données qui servira à l'apprentissage et au test de notre modèle-ANN. Cette base de donnée comprend les entrées/sorties du réseau de neurone, et par conséquent c'est elle qui détermine à la fois la taille du réseau (et donc le temps de simulation) et ses performances.

Notre choix c'est porter sur les études de *GTEs* à base de graphène conçu avec la méthode *CVD* sur cuivre cette précision du choix du type de graphène est effectué afin d'avoir une homogénéité de valeurs d'entrées/sorties des différentes études ainsi que la disposition de valeurs expérimentale pour ce type de conception de graphène.

Pour notre apprentissage nous avons utilisé différentes courbes issus des références [25, 111, 112, 120, 158, 159]. Un échantillon de données de courbes utilisées dans notre base de données est représenté dans la figure IV.9.

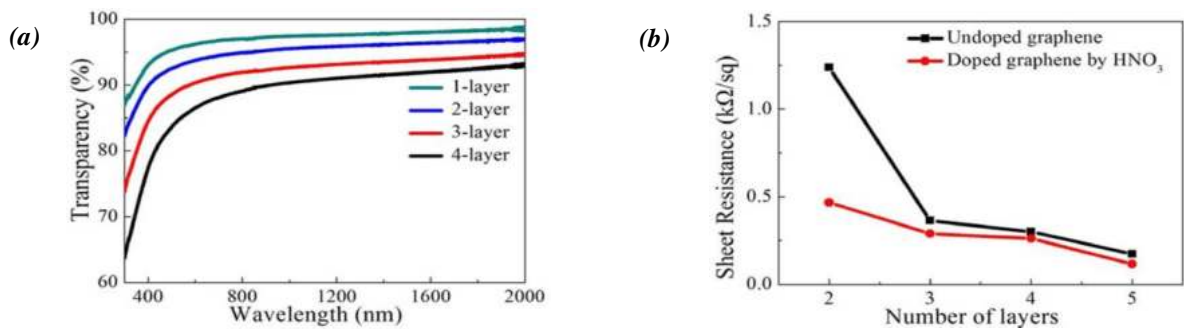


Figure IV. 9. Exemple de courbes utilisées dans la base d'apprentissage. (a) Spectre de la transmittance du graphène $T(\%)$ pour différentes valeurs de couche du graphène N . (b) Résistance carrée $R_{sh}(\Omega/\square)$ du graphène dopé et non dopé pour différentes valeurs de couches de graphène N [25].

Pour réaliser le modèle-ANN notre base de données se compose de 1390 éléments départagés en 03 sous base : Une base d'apprentissage, une base de validation et une base de test.

On doit noter ici qu'il n'y a pas de règles précises concernant cette séparation, néanmoins, d'une manière générale la base d'apprentissage doit comprendre un pourcentage considérable de la base de donné pouvant dépassé les 60% , pour la base de validation , elle représente entre 20% et 30% de la base de données et enfin la base de test représente entre 10% et 25% de la base de données, suivant le problème étudié.

La base d'apprentissage est composée de 834 éléments (60%), la base de validation est composée de 417 éléments (30%), quand à la base de test elle est composée de 139 éléments (10%). Il est important de ne pas utiliser aucun élément de la base de test pendant toute la durée de l'apprentissage. Cette base est réservée uniquement à la mesure finale de la performance. Autrement dit, elle sert à vérifier si le réseau de neurones a une bonne performance sur les exemples qu'il n'a pas appris (base de test).

IV.3.2 Choix de l'architecture du réseau de neurones

La définition de l'architecture du réseau est primordiale pour obtenir un système performant. Cela consiste à faire un compromis entre la complexité du réseau en réduisant le nombre d'unité cachées ainsi le nombre de neurones pour chaque couche.

D'après [160, 161, 162] un *MLP* à deux couche cachée ayant une fonction d'activation type sigmoïde dans la première couche et une fonction linéaire dans la couche de sortie, permet d'approximer la fonction étudiée avec une précision acceptable, à condition de disposer de suffisamment de neurones sur les couches cachées.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la structure du réseau dépend étroitement de la base de données, constituée de couple entrées/sorties, choisis. Le nombre de nœuds d'entrées et de sorties sont généralement imposée par la fonction à approximer.

On peut observer que pour les différentes conditions d'essai pour les entrées N et WF il existe des résultats de sorties pour la transmittance T et la résistance carrée R_{sh} . Pour chaque entrée (N , WF) nous associeront une sortie (T , R_{sh}) (Figure IV.10).

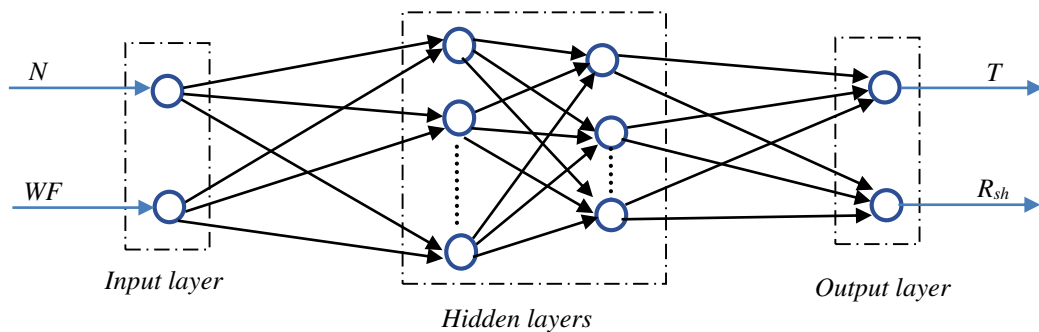


Figure IV. 10. Architecture de l'*MLP* de notre modèle-ANN [163].

Par la formation d'un *MLP* avec l'architecture appropriée, le réseau de neurones devra être en mesure de trouver les relations souhaitées entre ces valeurs (à condition qu'ils existent).

La structure de notre réseau *MLP* est principalement déterminée par l'expérience car le nombre de nœuds dans la couche d'entrée et la couche de sortie est basée sur le nombre de paramètres d'entrée et de sortie, respectivement.

La structure du réseau de neurones (Figure IV.10) se compose des couches suivantes : la couche d'entrée a deux neurones ou nœuds (N et WF), deux couches cachées avec le nombre $NC1$ pour la première couche cachée, et $NC2$ pour la deuxième couche cachée et enfin, la dernière couche (couche de sortie) possède deux nœuds, les valeurs de T et R_{sh} .

Le cas n'est pas facile pour le nombre de neurones dans les couches cachées, en effet, avec un nombre limité de neurones (trop petit), le réseau ne sera pas performant sur l'apprentissage, et avec un nombre de poids trop grand, le réseau risque de posséder de mauvaises propriétés de généralisation (phénomène du sur-apprentissage). La solution pour y remédier à ce problème est de construire plusieurs architectures et de choisir le modèle le mieux convenable pour notre application.

Nous avons adopté une démarche qui consiste à considérer d'abord l'architecture la plus simple, puis à la rendre plus complexe et retenir celle qui présente les meilleures performances. Dans ce cas, nous partons d'une architecture avec :

$NC1=1$ neurone, et on varie $NC2$ de 1 à 30.

$NC1=2$ neurones, et on varie $NC2$ de 1 à 30.

·
·
·
·

$NC1=30$ neurones, et on varie $NC2$ de 1 à 30.

Pour chaque valeur de $NC1$ Nous retenons la valeur de $NC2$ qui donne le MSE le plus petit. Ainsi nous obtenons 30 différentes architectures détaillées dans le tableau IV.1 dont on y trouve le numéro de l'architecture, le nombre de neurones dans la couche d'entrée et celle de sortie, le nombre de neurones dans la première couche cachée $NC1$, le nombre de neurones dans la deuxième couche cachée $NC2$ et la valeur de l'erreur MSE . Après comparaison entre les 30 différentes architectures on retient celle qui donne le minimum de l'erreur, et ce afin d'éviter le problème de sur apprentissage.

Architecture					MSE sur la base d'Entrainement	MSE sur la base de Test
N°	Nombre de neurones couche d'entrée	Nombre de neurones couches cachées		Nombre de neurones couche de sortie		
		1 ^{ère} couche NC1	2 ^{ème} couche NC2			
01	02	01	05	02	0.0326	0.0341
02	02	02	12	02	0.0330	0.0425
03	02	03	14	02	0.0185	0.0174
04	02	04	09	02	0.0160	0.0231
05	02	05	18	02	0.0211	0.0257
06	02	06	10	02	0.0143	0.0139
07	02	07	15	02	0.0170	0.0219
08	02	08	14	02	0.0114	0.0131
09	02	09	12	02	0.0099	0.0100
10	02	10	03	02	0.0114	0.0135
11	02	11	14	02	0.0104	0.0097
12	02	12	07	02	0.0094	0.0120
13	02	13	11	02	0.0103	0.0113
14	02	14	05	02	0.0090	0.0102
15	02	15	08	02	0.0095	0.0119
16	02	16	13	02	0.0076	0.0084
17	02	17	06	02	0.0100	0.0094
18	02	18	10	02	0.0112	0.0096
19	02	19	06	02	0.0114	0.0245
20	02	20	04	02	0.0126	0.0226
21	02	21	11	02	0.0145	0.0366
22	02	22	09	02	0.0183	0.0334
23	02	23	06	02	0.0155	0.0385
24	02	24	09	02	0.0215	0.0335
25	02	25	10	02	0.0198	0.0407
26	02	26	11	02	0.0157	0.0412
27	02	27	07	02	0.0175	0.0441
28	02	28	14	02	0.0187	0.0449
29	02	29	09	02	0.202	0.0443
30	02	30	07	02	0.0190	0.0452

Tableau IV. 1. Valeurs des erreurs d'apprentissage et de test associé à chaque architecture.

La figure IV.10 interprète les données du tableau IV.1 en mettant en évidence une comparaison entre l'erreur sur la base d'entraînement et l'erreur sur la base de test en fonction du N° de l'architecture choisie. Nous constatons que l'architecture N°16 nous donne la valeur la plus minime pour le MSE, et par la suite c'est l'architecture choisie pour la conception de notre système.

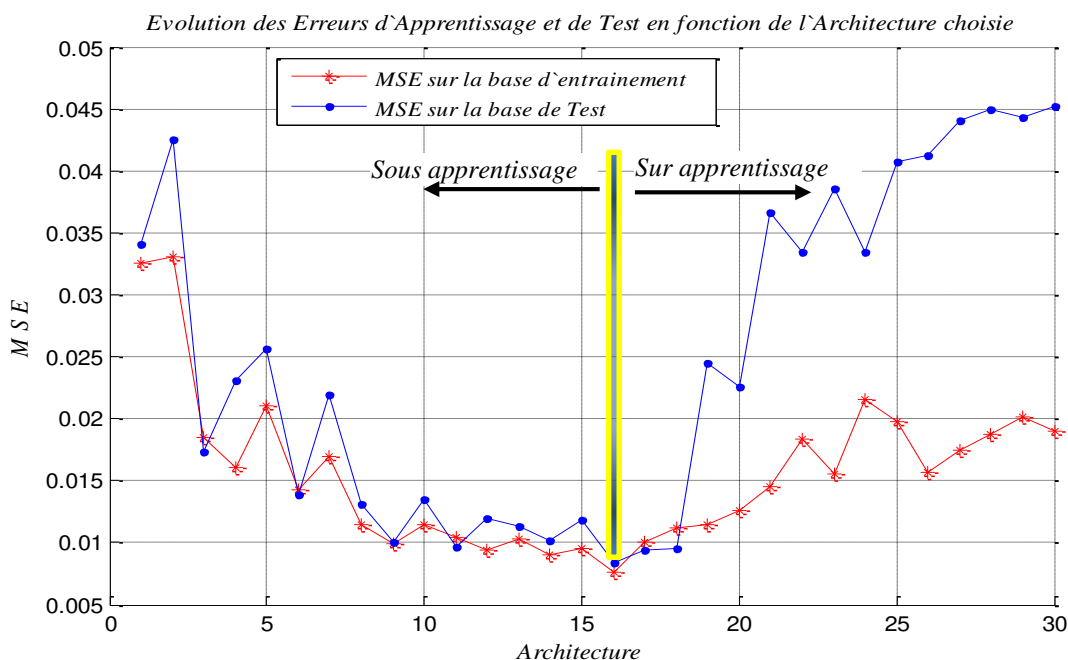


Figure IV. 11. Comparaison entre l'erreur sur la base d'entraînement et sur la base de Test en fonction du N° de l'architecture choisie.

Le tableau IV.2 résume tous les paramètres utilisés pour l'optimisation de notre modèle-ANN

Paramètre	Valeur optimisée	
Architecture	Feed-Forward MLP(Perceptron Multi-Couches)	
Couche Cachée	02	
Règle d'apprentissage	Rétro-propagation des erreurs (Back propagation)	
Nombre de neurones	Couche d'entrée	02
	1 ^{ère} couche cachée	16
	2 ^{ème} couche cachée	13
	Couche de sortie	02
Fonction de transfert	1 ^{ère} couche cachée	Logsig
	2 ^{ème} couche cachée	linéaire
	Couche de sortie	linéaire
Définition des entrées	N	WF[eV]
	Min	01
	Max	20
Définition des sorties	T [%]	R _{sh} [Ω/□]
	Min	73
	Max	97.1
MSE de Test	0.0084	
MSE d'Apprentissage	0.0076	
Base de données	Base d'apprentissage	834
	Base de validation	417
	Base de test	139

Tableau IV. 2. Paramètres optimisés du modèle ANN proposé.

IV.3.3 Phase d'apprentissage du réseau de neurones

Une fois que nous avons définie tous les paramètres de notre réseau de neurone (architecture, fonction d'activation, le nombre d'itérations nécessaires,) nous allons passer à la phase d'apprentissage. Cette dernière consiste à calculer les pondérations optimales des différentes liaisons, en utilisant la base d'apprentissage. Pour contourner le problème de sur-apprentissage nous avons utilisés la technique de validation croisée expliquée au paravent.

Le bon choix des paramètres de notre réseau de neurones est nécessaire pour avoir un seuil d'estimation " ϵ " représentant une valeur minimale de l'erreur quadratique moyenne (MSE) qu'on désire obtenir, et aussi nécessaire pour faire notre apprentissage.

La figure IV.12 représente l'organigramme qui interprète notre programme structuré sous environnement Matlab.

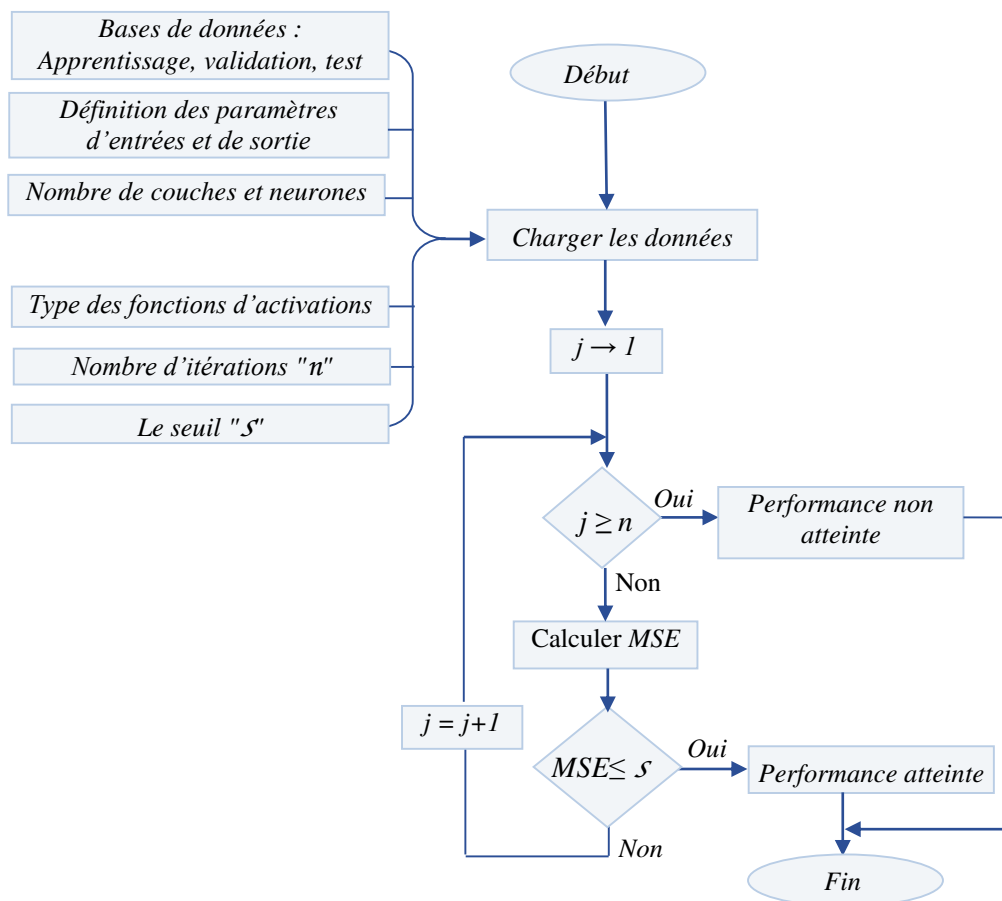


Figure IV. 12. Organigramme du programme d'apprentissage.

IV.4 Mesure de la performance du modèle-ANN sur la base de test

Une fois l'apprentissage du réseau est terminé, il faut toujours procéder à des tests pour estimer sa qualité de généralisation, et ce en lui présentant une base de données différente de celles utilisées pour l'apprentissage ou la validation. La figure IV.13 montre les performances du modèle ANN obtenu pour les courbes utilisées, les lignes pleines tracent les données expérimentales et les lignes pointillées présentent notre simulation interprétée par le modèle ANN.

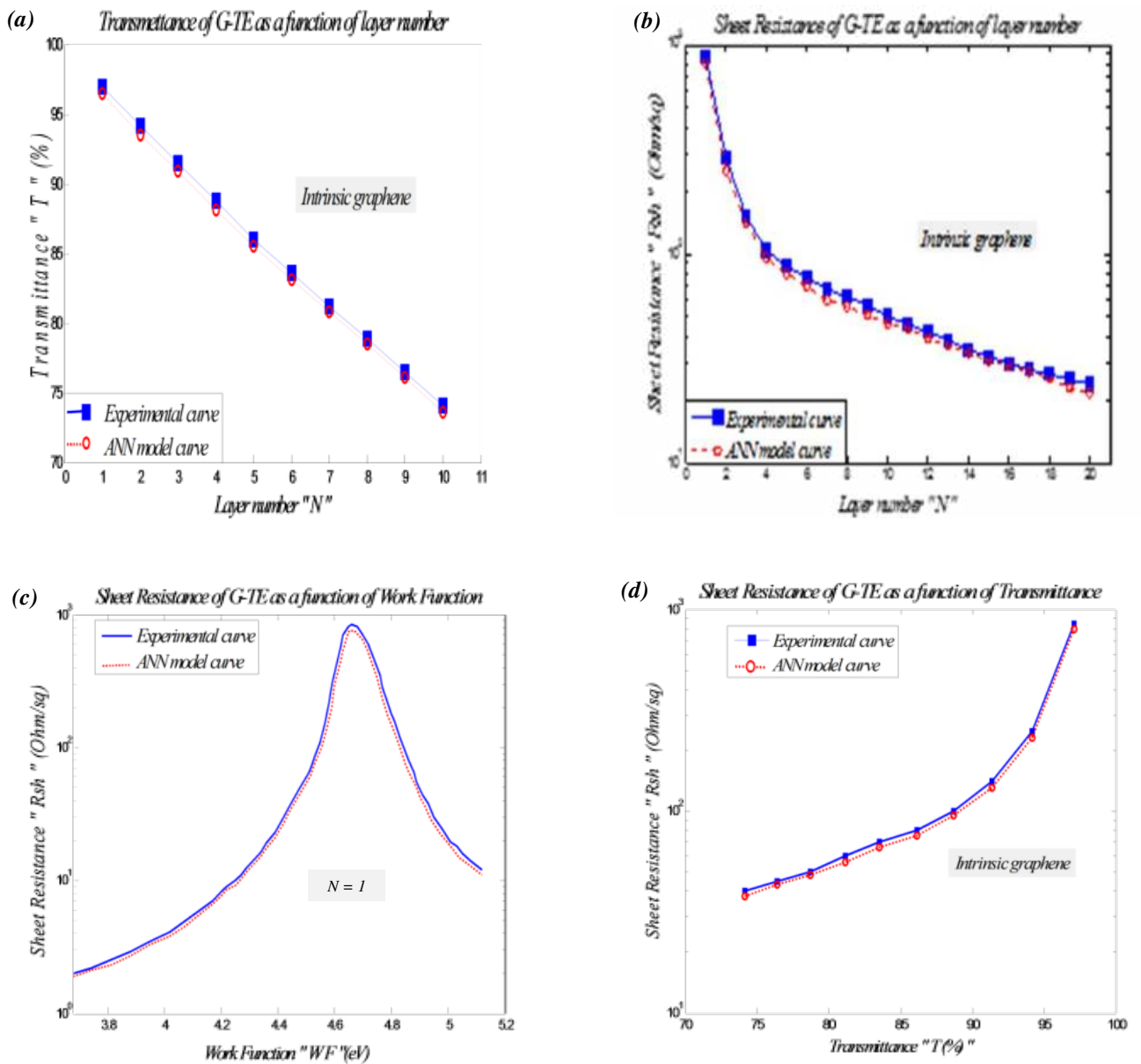


Figure IV. 13. Performance du modèle-ANN sur la base de test. (a) Influence du nombre de couche du graphène sur la transmittance de la GTE. (b) Influence du nombre de couche du graphène sur la résistance carrée de la GTE. (c) Influence du travail de sortie du graphène sur la résistance carrée de la GTE, N est fixé à une seule couche. (d) Rapport entre résistance carrée et transmittance de la GTE.

Le nombre de couche N est un paramètre important qui influence à la fois la transmission T et la résistance carrée R_{sh} du graphène, et détermine ainsi les performances du GTE . Les figures IV.13(a) et (b) tracent respectivement T et R_{sh} du graphène intrinsèque ($WF=4.66eV$), en fonction de N , en représentant les valeurs expérimentales et les résultats de notre simulation. À fur et à mesure que le nombre de couches augmente, la résistance carrée diminue considérablement, ce qui améliore les performances de la GTE . Le tableau IV.3 illustre les résultats de notre simulation.

Nombre de couche (N) du graphène	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
$R_{sh} [\Omega/\square]$	814	250	95	70.6	55.8	46.5	39.5	33.6	28.8	25.3	21.6

Tableau IV. 3. Influence du nombre de couche de graphène sur la résistance carrée de la GTE .

Par contre le film de graphène devient moins transparent avec l'augmentation de N , ce qui à son tour affecte les performances du $G-TE$. Le tableau IV.4 illustre les résultats de notre simulation.

Nombre de couche (N) du graphène	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$T [\%]$	96.5	93.5	90.9	88.1	85.5	83.1	80.8	78.5	76.1	73.6

Tableau IV. 4. Influence du nombre de couche de graphène sur la transmittance de la GTE .

La figure IV.13(c) montre l'analyse de la dépendance de R_{sh} sur le WF du graphène, R_{sh} diminue avec un petit décalage de WF par rapport à sa valeur intrinsèque ($4,66eV$). Notons que le travail de sortie du graphène n'a pas d'influence sur la transmittance de la GTE [163].

Travail de sortie (WF) du graphène [eV]	3.8	4	4.2	4.4	4.6	4.66	4.8	5	5.10
$R_{sh} [\Omega/\square]$	2.3	3.8	7.6	21	290	780	150	18	11

Tableau IV. 5. Résistance carrée de la GTE en fonction du travail de sortie du graphène.

La figure IV.13(d) résume les courbes $R_{sh}(T)$ des données expérimentales rapportées et de nos résultats de simulation (le travail de sortie du graphène est fixé à $4.66 eV$. La comparaison entre la base de données d'origine et celle obtenue après apprentissage du modèle ANN indique que les données obtenues par notre MLP sont très proches des valeurs expérimentales. Notre modèle ANN exprime fidèlement le comportement d'une GTE . La comparaison entre la base de données initiale et celle obtenue après l'apprentissage, indique que notre modèle exprime fidèlement le comportement d'une TE à base de graphène conçus avec la méthode CVD sur cuivre.

IV.5 Prédiction du comportement de la GTE avec le modèle-ANN

Les performances de notre modèle ANN sont testées pour les entrées auxquelles notre système n'a pas été confronté lors de son apprentissage. Dans cette phase, le modèle ANN prédit le comportement de la GTE avec différentes valeurs d'entrée.

Une fois que la validité de la méthode proposée pour le comportement de la GTE a été vérifiée, cette méthodologie a été utilisée pour obtenir différentes courbes R_{sh} (WF) pour différentes valeurs N et la courbe R_{sh} (T) pour différentes valeurs WF comme le montre la figure IV.14. Les résultats de nos simulations sont présentés en pointillés. Les lignes continues représentent les données expérimentales.

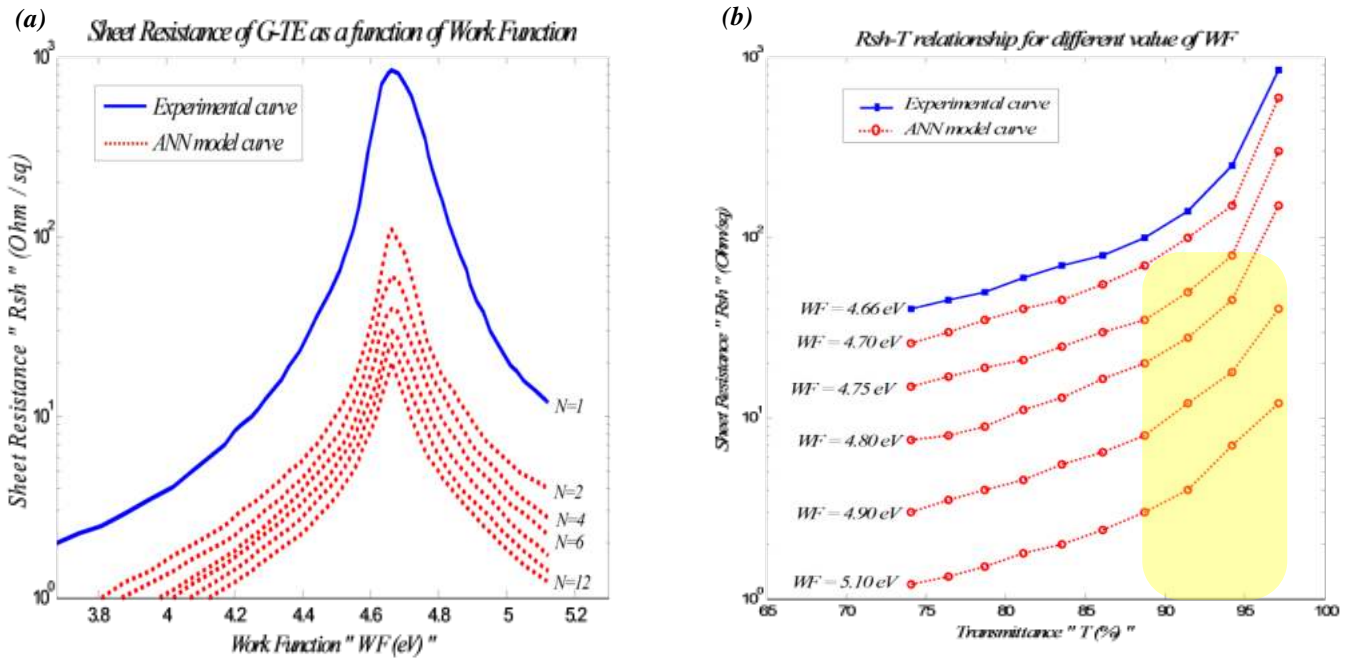


Figure IV. 14. Prédiction du comportement d'une GTE avec le modèle ANN. (a) La résistance carrée de la GTE en fonction du travail de sortie du graphène pour différentes valeurs de N . (b) La résistance carrée de la GTE en fonction de la transmittance pour différentes valeurs de WF, la zone ombrée représente les valeurs proches aux données d'une TE à base d'ITO.

Le choix optimal du travail de sortie WF et du nombre de couche N du graphène, joue un rôle important dans la détermination des performances finales du dispositif. Comme le montre la figure IV.14, le MLP proposés fournis une prédiction précise pour les courbes R_{sh} (WF) pour différentes valeurs N (Figure IV.14.a), ainsi que pour les courbes R_{sh} (T) pour différentes valeurs WF (Figure IV.14.b). Notre MLP est correctement formé ; il tend à donner des réponses raisonnables.

Nous avons fait une sélection des valeurs de transmittance T et de la résistance carrée R_{sh} de telle façon à ce rapprocher des performances d'une TE à base d' ITO , sachant que la transmittance d'une $ITO-TE$ avoisinant les 90% et le max de la résistance carrée est compris entre 30-80 $\Omega/\square$ [25].

En analysant les résultats donnés par les courbes de la figure IV.15, nous avons effectué une sélection des paramètres de sorties (zone ombrée), ce qui donne les résultats suivants :

- La résistance carrée R_{sh} est comprise entre 3 $\Omega/\square$ à 80 $\Omega/\square$.
- La transmittance T est compris entre 88.7% - 97.1%.

Dans le tableau IV.6, nous avons porté toutes les valeurs sélectionnées à travers la zone ombrée ce qui donne quatorze combinaison possible pour se rapprocher d'un comportement d'une TE à base d' ITO .

<i>Paramètres d'entrées</i>		<i>Paramètres de sortie</i>	
<i>N</i>	<i>WF (eV)</i>	<i>T(%)</i>	<i>R_{sh} ($\Omega/\square$)</i>
1	4.90	97.1	50
1	5.10	97.1	16
2	4.75	94.2	80
2	4.80	94.2	45
2	4.90	94.2	18
2	5.10	94.2	7
3	4.75	91.4	50
3	4.80	91.4	28
3	4.90	91.4	12
3	5.10	91.4	4
4	4.75	88.7	38
4	4.80	88.7	20
4	4.90	88.7	8
4	5.10	88.7	3

Tableau IV. 6. Selection des combinaisons possibles des entrées-sorties du modèle-ANN donnant des paramètres de sortie proche à ceux d'une électrode transparente à base d' ITO .

Nous avons constaté que trois couches de graphène avec un travail de sortie de 5,10 eV conduisent à une résistance carrée de 4 Ω/sq et une transmittance de 91,4%, ainsi la combinaison optimale du quadruplet (N ; WF ; T ; R_{sh}) est la suivante : (3 ; 5.10eV ; 91.4% ; 4 $\Omega/\square$).

IV.6 Conclusion

Le travail présenté dans ce chapitre concerne la modélisation d'une *GTE* avec des réseaux de neurones artificiels est un outil très utile pour les concepteurs des cellules solaires intégrant graphène, car il donne une combinaison utile des propriétés du graphène en tant qu'électrodes conductrices transparentes dans les cellules solaires Schottky *Si* qui fournit une transmittance élevée et une bonne conductivité et cela est possible en faisant un bon ajustement pour le nombre de couche du graphène ainsi un choix adéquat de son travail de sortie.

Notre simulation a été effectuée avec un *MLP* possédant 02 neurones dans la couche d'entrée qui interprètent le nombre de couche du graphène et son travail de sortie, 16 neurones dans la 1^{ère} couche cachée, 13 neurones dans la 2^{ème} couche cachée et 02 neurones dans la couche de sortie qui interprètent la résistance carrée de notre *GTE* et sa transmittance. La règle d'apprentissage appliquée est la rétro-propagation des erreurs.

Après entraînement de notre modèle *ANN*, les résultats ont été exposés indiquant que le nombre de couche N du graphène est un paramètre important qui influence à la fois la transmission T et la résistance carrée R_{sh} de notre *GTE*. Avec l'augmentation du nombre de couches du graphène, la résistance carrée diminue considérablement, ce qui améliore les performances de la *GTE*, par contre le film de graphène devient moins transparent ce qui à son tour affecte les performances de la *GTE*. Donc le choix optimal de N est un paramètre clé dans notre simulation.

Le deuxième paramètre d'entrée qui est le travail de sortie du graphène (WF) a un impact considérable sur la résistance carrée de notre *GTE*, R_{sh} diminue avec un petit décalage de WF par rapport à sa valeur intrinsèque (4,66 eV). En fixant $N=1$ et avec un dopage approprié de la couche de graphène ($WF=5.10\text{ eV}$), la résistance carrée de la *GTE* diminue de $780\ \Omega/\square$ jusqu'à $11\ \Omega/\square$ ce qui améliore considérablement les performances de la *GTE*.

En comparaison avec des cellules solaires en silicium utilisant l'*ITO* comme électrodes transparentes, les cellules solaires ayant des électrodes à base de graphène peuvent offrir des performances photovoltaïques comparables, nous avons constaté que trois couches de graphène avec un travail de sortie de 5,10 eV conduisent à une résistance carrée de $4\ \Omega/sq$ et une transmittance de 91,4%. Avec les prévisions projetées, on peut s'attendre à ce que la *GTE* satisfasse aux exigences de l'industrie pour la prochaine génération de *TCO*, y compris l'application dans les cellules solaires qui fera l'objet du cinquième chapitre.

CHAPITRE V

SIMULATION ET OPTIMISATION DE LA CELLULE SOLAIRE G/n-Si

V-1- Introduction

V-2- Description de la structure de la cellule solaire G/n-Si SJSC simulée

V-3- Effet des paramètres internes sur la G/n-Si SJSC

V-3-1 Influence du dopage et de l'épaisseur du substrat du silicium sur la G/n-Si SJSC

V-3-2 Influence du dopage et du nombre de couche du graphène sur la G/n-Si SJSC

V-4- Simulation de la courbe $J(V)$ de la G/n-Si SJSC

V-5- Effet des paramètres externes sur la G/n-Si SJSC

V-5-1 Influence de la température sur la G/n-Si SJSC

V-5-2 Influence de l'éclairement sur la G/n-Si SJSC

V-5-3 Influence des résistances R_S et R_P ainsi que le facteur d'idéalité η sur la G/n-Si SJSC

V-6- Conclusion

V.1 Introduction

La modélisation est largement utilisée dans le domaine photovoltaïque afin de déterminer les paramètres les plus importants pour le fonctionnement des cellules solaires. Elle donne des idées aux fabricants pour adapter leurs méthodes de production afin d'améliorer les performances du produit. En fait, les méthodes de modélisation classique des dispositifs PV peuvent être divisées en deux types : les modèles analytiques et les modèles numériques. Pour le modèle analytique, un circuit électrique équivalent, qui est basé sur des composants électriques dont le comportement est bien connu, est modélisé. Selon cette philosophie, plusieurs modèles électriques ont été proposés pour représenter la cellule solaire, nous citons à titre d'exemples le modèle à une diode et le modèle à deux diodes [139]. Le modèle analytique le plus utilisé pour obtenir la caractéristique courant-tension d'une cellule solaire, est le modèle à une diode décrit dans le chapitre III (Equation III.49 est utilisée pour présenter la courbe $I-V$ de la cellule solaire). Le deuxième type de modélisation est le modèle numérique basé sur un logiciel de simulation ; ainsi, plusieurs logiciels de simulation ont été développés dans ce domaine. On peut citer en titre d'exemples : *PC-1D*, *ASPIN*, *AMPS-1D*, *SCAPS-1D* et *SILVACO* [164], ces logiciels reposent sur des calculs mathématiques qui fondent leurs logiques de simulation sur : l'équation de poisson, de continuité des électrons et des trous, de transport et l'équation de recombinaison Shockly-Read-Hall. Les logiciels de simulation numériques sont très pratique pour les cellules solaires à couches multiples (Exemple : l'*AMPS-1D* permet d'aller jusqu'à 30 couches pour une cellule solaire en couche mince [164]), ils permettent aussi de modéliser les processus de fabrication (gravure, dépôt, dopage, épitaxie...) des cellules solaires.

Dans ce chapitre la caractérisation et l'optimisation de notre cellule solaire se fait en passant par différentes méthodes de simulations. En premier lieu le modèle ANN permet de prédire le comportement de la structure $G/n-Si$ $SJSC$ (Graphene/ $n-Si$ Schottky Junction Solar Cell) en obscurité ainsi les paramètres de profil : J_0 , η , R_S , R_P , J_{ph} sont déterminés. Après détermination de ces paramètres de profil, nous pourrions optimiser les paramètres internes de la cellule solaire tel que le dopage et le nombre de couche du graphène (WF , N) ainsi que l'épaisseur et dopage de la couche du silicium (t_{Si} , N_D), et cela par le biais de calculs analytiques en utilisant les équations exposées dans le chapitre III, ainsi nous pourrions analyser l'impact de ces paramètres internes sur les facteurs de qualité (J_{SC} , V_{OC} , FF , η) de la cellule solaire $G/n-Si$. Enfin l'effet des paramètres externes tel que la température T° et l'éclairement solaire G sur la cellule solaire est analysé en utilisant l'algorithme de Newton-Raphson interprété par un programme sous environnement Matlab [139] ainsi la courbe $J-V$ de la cellule solaire sera présentée. Ce Mix de méthodes de simulations est une démarche complémentaire, elle nous a permis d'effectuer une optimisation globale pour notre cellule solaire $G/n-Si$.

V.2 Description de la structure de la cellule solaire $G/n\text{-Si}$ modélisée

L'objectif de ce chapitre est de dénombrer tous les paramètres qui influencent le rendement de la cellule solaire $G/n\text{-Si}$ et de discuter l'effet de chaque paramètre sur cette structure photovoltaïque.

La structure de la cellule solaire $G/n\text{-Si}$ est représentée dans la figure V.1. Cette structure simulée se compose de deux régions : la région supérieure composée par le graphène à bande interdite nulle à l'état intrinsèque, ayant une épaisseur très fine réglable de quelque nano mètre (Nombre de couches du graphène réglable), et la région inférieure est le $n\text{-Si}$ à bande interdite et épaisseur optimale et réglable. Cette conception est destinée à la conversion des photons incidents sur la cellule solaire Schottky $G/n\text{-Si}$ et à générer une puissance électrique à l'extérieur de la cellule. La cellule $G/n\text{-Si}$ est soumise à un éclairage par le spectre solaire $AM1.5$. On a supposé que le rayonnement solaire est normalement incident sur la couche de graphène qui assure la collecte des porteurs de charge au contact cathodique en avant. Le contact anode en arrière est représenté par une couche métallique.

Les paramètres qui peuvent influencer la cellule $G/n\text{-Si}$ peuvent se départager en deux catégories :

- Paramètres internes à la cellule solaire tels que l'épaisseur et le dopage des différentes couches de la $G/n\text{-Si}$ SJSC.
- Paramètres externes à la cellule solaire tel que la température T° et éclairement G .

Pour caractériser l'effet de tous ces paramètres internes et externes nous allons étudier le comportement de notre cellule $G/n\text{-Si}$ à l'obscurité et sous illumination.

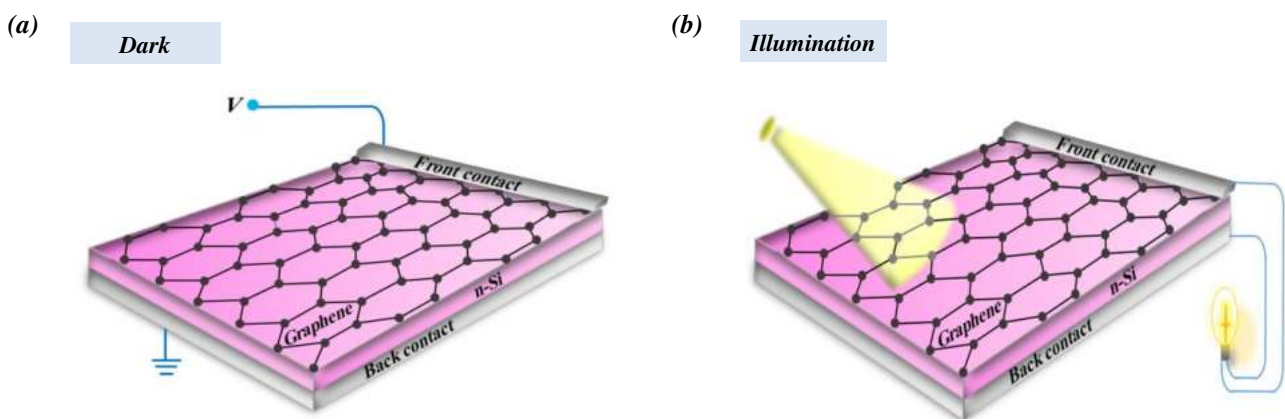


Figure V. 1. Schématisation de la structure de la cellule solaire $G/n\text{-Si}$ à simuler. (a) Emission thermoïonique sous l'obscurité en polarisant la cellule $G/n\text{-Si}$ SJSC avec une tension V . (b) Cellule solaire $G/n\text{-Si}$ SJSC sous illumination [163].

L'émission thermoïonique de la structure $G/n-Si$ SJSC sous obscurité est réalisé en polarisant cette structure avec une tension V (Figure V.1a), plusieurs mesures s'effectuent en variant la tension V et obtenir la densité du courant J , ainsi la courbe de la caractéristique $J-V$ à l'obscurité sera déterminée.

De la courbe $J-V$ à l'obscurité il est possible de calculer les paramètres η , J_0 , R_S , R_P , J_{ph} de la cellule solaire $G/n-Si$ de manière analytique comme c'est très bien expliqué dans la section 3.3 du chapitre III. Une fois que tous ces paramètres sont déterminés, nous pourrions par la suite déduire la courbe $J-V$ sous illumination donnée par l'équation III.49 et discuter l'effet de tous les paramètres qui influence le rendement de la cellule solaire.

Nous n'avons pas eu la chance de réaliser notre propre prototype de cellule solaire $G/n-Si$ et par la suite la courbe $J-V$ à l'obscurité n'est pas conquise expérimentalement, c'est pour cela que nous avons eu recours aux méthodes de simulations et de prédictions. Ainsi nous avons utilisé les ANN pour prédire le comportement de la structure $G/n-Si$ SJSC à l'obscurité.

Une fois le comportement de la structure $G/n-Si$ SJSC à l'obscurité est bien défini avec le modèle ANN, nous pourrions poursuivre notre analyse avec les méthodes analytiques en utilisant les formules et équations détaillées dans la section 3.3 du chapitre III.

Pour effectuer l'apprentissage de l'ANN nous avons utilisé différentes courbes issus des références [144, 145, 152, 165, 166, 167, 168, 169, 170]. Des échantillons de données de courbes utilisées dans notre base de données sont représentés dans les figures III.15, III.16 et III.19. La même démarche que le chapitre IV a été suivie pour le choix de l'architecture de l'ANN et son programme d'apprentissage. La figure V.2 montre la boîte noire schématisant notre modèle-ANN ainsi que la présentation des paramètres entrées/sortie, et le tableau V.1 résume tous les paramètres utilisés pour l'optimisation du modèle-ANN utilisé dans ce chapitre.

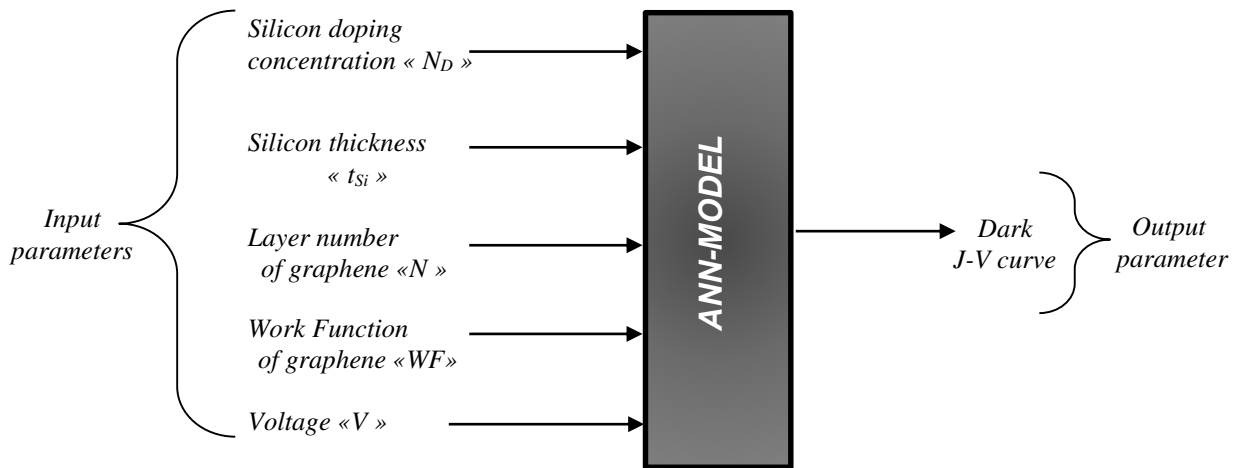


Figure V. 2. Paramètres entrées et sortie du modèle-ANN.

Paramètre	Valeur optimisée					
Architecture	Feed-Forward MLP(Perceptron Multi-Couches)					
Couche Cachée	02					
Règle d'apprentissage	Rétro-propagation des erreurs (Back propagation)					
Nombre de neurones	Couche d'entrée		05			
	1 ^{ère} couche cachée		21			
	2 ^{ème} couche cachée		11			
	Couche de sortie		01			
Fonction de transfert	1 ^{ère} couche cachée		Logsig			
	2 ^{ème} couche cachée		linéaire			
	Couche de sortie		linéaire			
Définition des entrées	N_D (cm ⁻³)		t_{Si} (μm)	WF(eV)	N	V(V)
	Min	10 ¹⁵	10	4.75	1	-1
	Max	10 ¹⁷	40	5.10	4	+1
Définition des sorties	J(mA/cm²)					
	Min	-6.2				
	Max	+4.6				
MSE de Test	0.0059					
MSE d'Apprentissage	0.0053					
Base de données	Base d'apprentissage		912			
	Base de validation		456			
	Base de test		152			

Tableau V. 1. Paramètres optimisés de notre réseau de neurones.

Les résultats de notre simulation est présentée en figure V.3. La détermination des deux paramètres J_0 et η se fait en exploitant la droite de la partie linéaire de la courbe J - V (Figure V.3a) qui n'est que la représentation de l'équation III.39. Pour la résistance série R_s sa valeur n'est que la pente de la droite schématisée dans la figure V.3(b) qui représente l'équation III.42. La prédiction avec le modèle ANN nous permis de déduire le triplet (J_0 ; η ; R_s) de ($24,79 \cdot 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$; $1,71$; 25Ω).

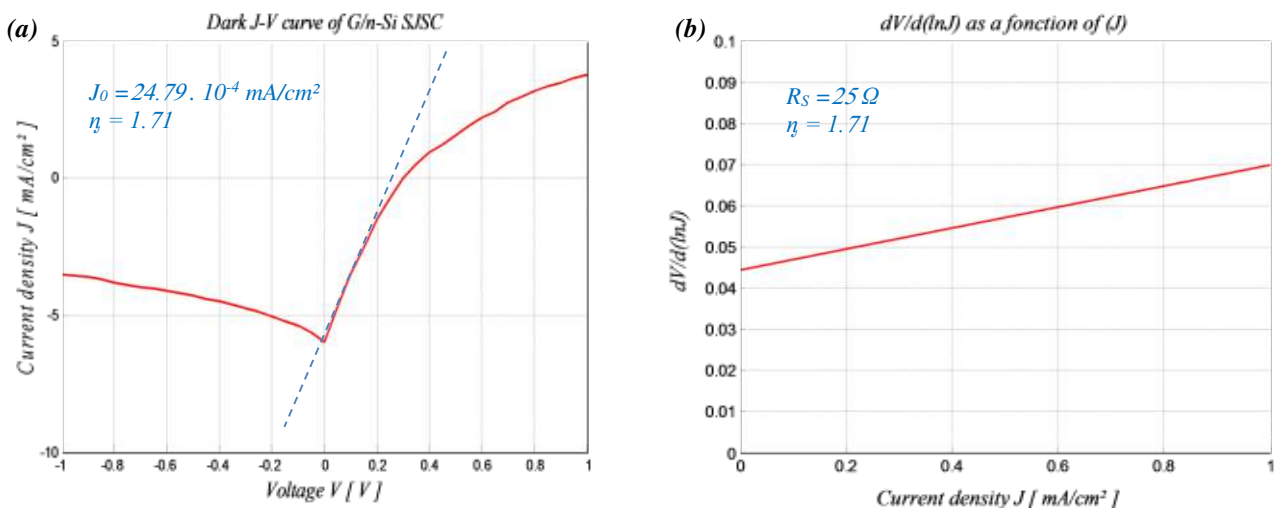


Figure V. 3. Prédiction du comportement de la structure G/n-Si SJSC à l'obscurité avec le modèle ANN.
 (a) Caractéristiques J-V à l'obscurité. (b) La fonction $dV/d(\ln J)$ en fonction de J .

Le tableau suivant comporte les paramètres physique nécessaire lors de la simulation de la cellule solaire G/n-Si.

Paramètre	Description	valeur
E_g [eV]	Gap du Silicium	1,12
N_C [cm^{-3}]	Densité d'état effective au bord de la BC	$2,8 \cdot 10^{19}$
N_V [cm^{-3}]	Densité d'état effective au bord de la BV	$1,04 \cdot 10^{19}$
μ_e [cm^2/Vs]	Mobilité des électrons dans le Si	1500
μ_h [cm^2/Vs]	Mobilité des trous dans le Si	450
ϵ_r	Permittivité du semiconducteur	$11,9 \cdot \epsilon_0$
$\Phi_G = WF$ [eV]	Travail de sortie intrinsèque du graphène	4,66
χ [eV]	Affinité électronique du Si	4,05
A^* [$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$]	Constante de Richardson	112
n_i [cm^{-3}]	Concentration intrinsèques du silicium	$1,45 \cdot 10^{10}$
S_{eff} [cm / s]	La vitesse de recombinaison	$26.16 \cdot 10^5$
T° [K]	Température	300

Tableau V. 2. Paramètre de simulation de la cellule solaire G/n-Si.

Pour le calcul de J_{ph} , nous avons procédé avec la méthode analytique évoquée dans la référence [171]. Cette méthode analytique détermine le J_{ph} d'une valeur absolue de 11.35 mA/cm^2 .

Une fois le J_{ph} est déterminé nous avons calculé les paramètres de la cellule solaire appelés aussi *facteurs de qualité* : J_{SC} , V_{OC} , FF et η donnés par les équations III.50, III.51, III.54, III.55 respectivement. La valeur de R_P est obtenue de l'équation III.49 en posant $J=0$ et $V=V_{OC}$, le calcul parvient à une valeur de $13.88 \text{ K}\Omega$.

Le tableau suivant résume les paramètres nécessaires pour la configuration de la courbe J - V sous illumination qui est représentée par l'équation III.49. Pour une structure ayant une seule couche de graphène intrinsèque, appelée dans ce qui suit par *structure intrinsèque* ($N=1$, $WF=4.66 \text{ eV}$).

Paramètre	Description	Valeur
η	Facteur d'idéalité	1,71
J_0 [mA/cm^2]	Densité du courant de saturation	$24,79 \cdot 10^{-4}$
R_S [Ω]	Résistance série	25
R_P [Ω]	Résistance parallèle	$13,88 \cdot 10^3$
$ J_{ph} $ [mA/cm^2]	Photo-courant	11,35
J_{SC} [mA/cm^2]	Densité du courant de court-circuit	11,35
V_{OC} [V]	Tension en circuit ouvert	0,37
FF %	Facteur de forme	38,58
η %	Rendement	1,62

Tableau V. 3. Paramètre spécifiques de la cellule solaire G/n-Si (Structure intrinsèque).

V.3 Effet des paramètres internes sur la *G/n-Si SJSC*

L'objectif de la simulation analytique dans cette partie de ce chapitre, est l'optimisation de la cellule solaire *G/n-Si SJSC*. Optimiser un dispositif consiste à identifier une configuration optimale, ou chercher un optimum de fonctionnement de ce dispositif. Dans notre cas, il s'agit de déterminer les performances optimales de différentes paramètres qui impactent le plus fortement ces performances. On distingue différents types et approches d'optimisation analytique, mais les plus fréquentes est l'optimisation paramétrique et la méthode de force brute [172].

L'optimisation paramétrique est la plus couramment utilisée pour optimiser les cellules solaires. Elle consiste à faire varier l'un des paramètres physico-géométriques à la fois et à observer son influence sur les performances du dispositif. Elle permet donc surtout de mettre en évidence l'influence d'un paramètre donné que l'on veut optimiser pour maximiser les performances d'un dispositif. Dans le cas de l'optimisation du rendement d'une cellule solaire, elle permettrait, par exemple, de connaître l'influence des paramètres physiques et géométriques de la cellule, permettant ainsi de connaître la valeur optimale du rendement en fonction de chaque paramètre et sa sensibilité par rapport à ces différents paramètres. L'intérêt de ce type d'optimisation réside dans le fait que l'influence de chaque paramètre sur le rendement de la cellule est facilement visualisable et ainsi permet de classer ces paramètres selon leur degré d'influence. Pour un ensemble de paramètres donné de la cellule solaire, la valeur optimale du rendement est obtenue en ne variant à la fois qu'un seul paramètre de la cellule.

Pour la méthode de la force brute, elle est basée sur une optimisation globale qui consiste à tester, une à une, toutes les combinaisons possibles des paramètres d'optimisation selon un pas d'échantillonnage donné. Ensuite, on va choisir parmi toutes ces combinaisons celle donnant le meilleur rendement de la cellule. Le nombre de solutions possibles et le temps de calcul requis augmentent donc exponentiellement avec le nombre de paramètres d'optimisation. Supposons que l'on veuille optimiser le rendement d'une cellule solaire en optimisant 4 paramètres, si chaque paramètre varie 10 fois dans un intervalle donné, le nombre de calculs qui sera effectué sera égal à 10^4 . C'est une méthode qui est simple à mettre en œuvre et converge vers un rendement optimal, mais qui nécessite un temps de calcul prohibitif à mesure que le nombre de paramètres augmente [172].

Le choix qui a été fait au cours de cette partie de notre thèse, s'est porté sur la méthode de l'optimisation paramétrique. Nous cherchons à optimiser les valeurs des paramètres internes de la cellule solaire *G/n-Si* qui sont l'épaisseur et le dopage du substrat de silicium ainsi que le travail de sortie et le nombre de couche du graphène. Le programme d'optimisation doit donc trouver le quadruplet optimal (t_{Si} , N_D , WF , N) donnant le rendement de conversion maximal.

V.3.1 Influence du dopage et de l'épaisseur du substrat du silicium sur la *G/n-Si* SJSC

L'épaisseur et le dopage du substrat du silicium sont des paramètres très importants dans le dimensionnement d'une cellule solaire. Le coefficient d'absorption optique du silicium $\alpha \approx 100 \text{ cm}^{-1}$. L'épaisseur du silicium t_{Si} dans les cellules solaires doit assurer la condition $t_{Si} \geq 1/\alpha$ pour pouvoir absorber la plupart de la lumière incidente [173], donc t_{Si} doit être de plusieurs centaines de microns. Kayes et al [174] rapporte que l'épaisseur du silicium nécessaire pour absorber plus de 90% de la puissance incidente est de $125 \mu\text{m}$.

Il y a un autre paramètre à prendre en considération dans la détermination de l'épaisseur du silicium, c'est le choix penchant vers les cellules solaires flexibles ce qui est le cas des études prises comme base de données dans la partie précédente de ce chapitre. Selon Rogers et al [175] nous avons une bonne flexibilité avec des films en silicium ayant des épaisseurs $t_{Si} \leq 50 \mu\text{m}$. Pour assurer cette condition en ayant un maximum de photocourant généré il faut exploiter d'autre paramètre tel que la vitesse de recombinaison S_{eff} en la faisant diminuer en ajoutant une couche de passivation en SiO_2 sur la couche active du Si , ce qui n'est pas l'objet de cette thèse.

Pour le dopage de la couche de silicium, nous Calculons la concentration des atomes donneurs N_D (Equation III.30 avec $n = N_D$) dans le silicium n , pour réaliser le contact redresseur entre le silicium et le graphène. N_D est compris entre deux valeur N_{D_min} calculé pour $(E_C - E_F) = E_g / 2$ et N_{D_max} calculé pour $(E_C - E_F) = 0$. Pour réaliser notre simulation nous avons choisis des valeurs appartenant à l'intervalle $[N_{D_min}, N_{D_max}]$.

L'effet de l'épaisseur du silicium et de son dopage est simulé en faisant varier la valeur de l'épaisseur du substrat du silicium type n entre $10 \mu\text{m}$ et $40 \mu\text{m}$ et cela pour trois valeurs du dopage : $N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 10^{16} cm^{-3} , 10^{17} cm^{-3} . Nous avons réalisé notre simulation avec une seule couche de graphène intrinsèque ($N = 1$ et $WF = 4.66 \text{ eV}$) et les paramètres externes sont pris dans les conditions *STC* ($T^\circ = 300\text{K}$, $G = 1000 \text{ W/m}^2$). La figure V.4 représente l'influence de l'épaisseur t_{Si} du Silicium ainsi que son dopage N_D sur les différents paramètres de la cellule solaire J_{SC} , V_{OC} , FF et η (Facteurs de qualité de la cellule solaire).

La figure V.4 montre que l'épaisseur du substrat de silicium influe sur les performances de la cellule. Avec l'augmentation de t_{Si} , et puisque la largeur de la région *ZCE* reste constante, la largeur de la région neutre de *n-Si* devient plus large. Par conséquent, tous les paramètres de la cellule augmentent avec l'augmentation de t_{Si} . La meilleure épaisseur du silicium qui donne la plus importante valeur du rendement photovoltaïque des cellules solaires *G/n-Si* dans notre simulation est de $40 \mu\text{m}$.

Pour Le dopage du silicium, ce dernier influe sur le travail de sortie du silicium, et par la suite ça engendre une modification dans la valeur de la hauteur de la barrière Schottky. Les meilleures valeurs des paramètres photovoltaïques de la cellule sont obtenues pour des substrats à dopage $< 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Un dopage du silicium type n de 10^{16} cm^{-3} donne le meilleur rendement photovoltaïque dans le cas de cette simulation. Ceci s'explique par le fait que la barrière Schottky est plus élevée pour cette valeur de dopage du silicium.

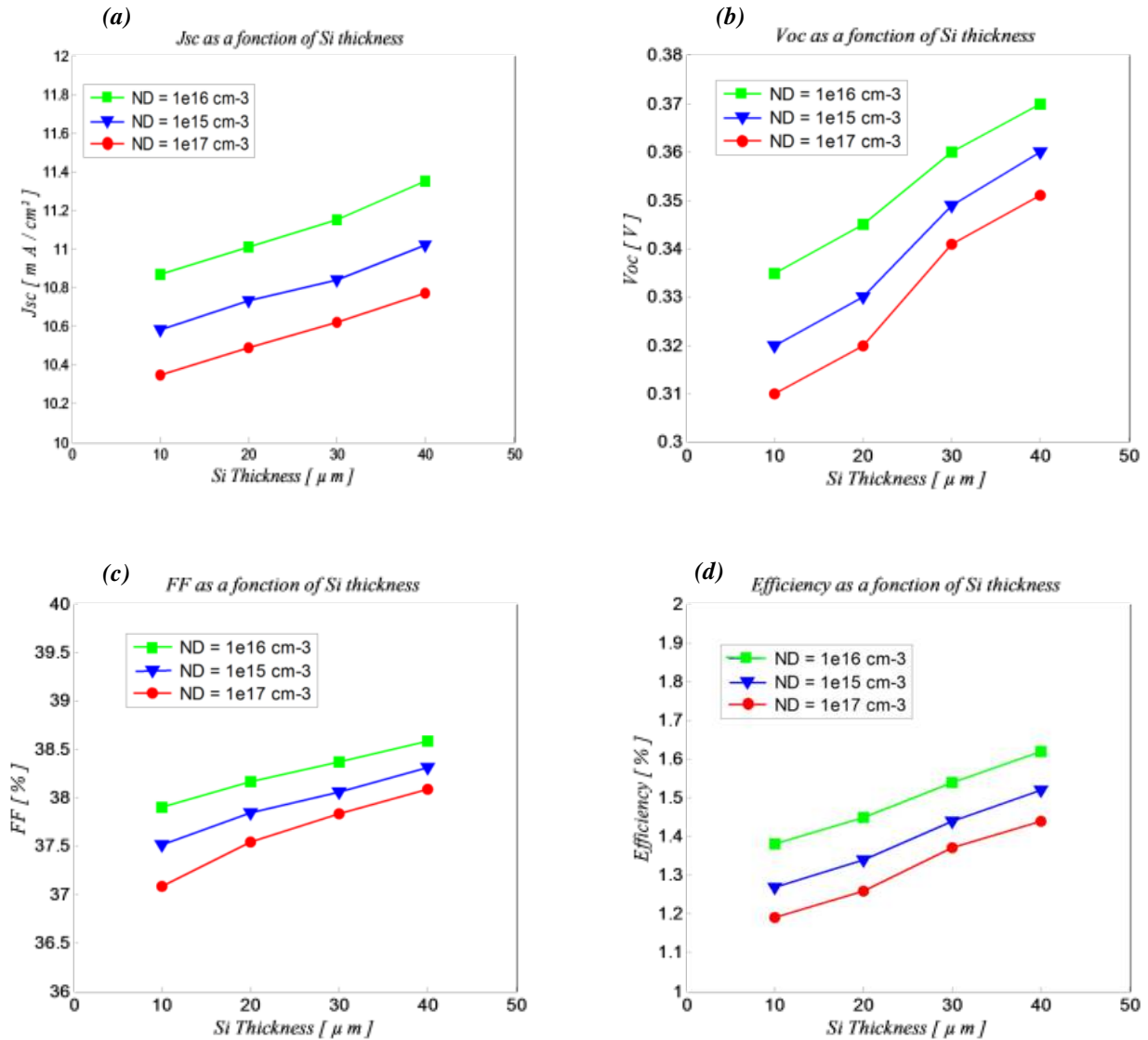


Figure V. 4. Influence du dopage et de l'épaisseur du substrat du silicium sur les facteurs de qualité de la cellule solaire G/n-Si : (a) sur J_{sc} , (b) sur V_{oc} , (c) sur FF et (d) sur η . (WF , N , T° et G sont fixés à 4.66 eV, une couche, 300K et 1000 W/m² respectivement).

V.3.2 Influence du dopage et du nombre de couche du graphène sur la G/n-Si SJSC

L'effet du travail de sortie du graphène WF ainsi que son nombre de couche N est simulé en faisant varier le WF entre 4.75 eV et 5.10 eV et cela pour trois valeurs de N : *deux couches*, *trois couches* et *quatre couches*. Nous avons réalisé notre simulation avec un substrat de silicium de $40\mu\text{m}$ d'épaisseur avec un dopage de 10^{16} cm^{-3} , les paramètres externes sont pris dans les conditions STC ($T^\circ=300\text{K}$, $G=1000\text{W/m}^2$). La figure V.5 représente l'influence de WF du graphène ainsi que son nombre de couche N sur les différents paramètres de la cellule solaire J_{sc} , V_{oc} , FF et η . Selon le modèle théorique décrit dans le chapitre III, la hauteur de barrière Schottky est liée à la différence entre le travail de sortie du graphène et l'affinité du silicium. Par conséquent, un travail de sortie plus élevé augmentera la SBH , et par la suite améliorera la tension en circuit ouvert V_{oc} ainsi que tous les facteurs de qualité de la cellule $G/n\text{-Si}$ et les meilleurs résultats sont obtenu pour $N=3$.

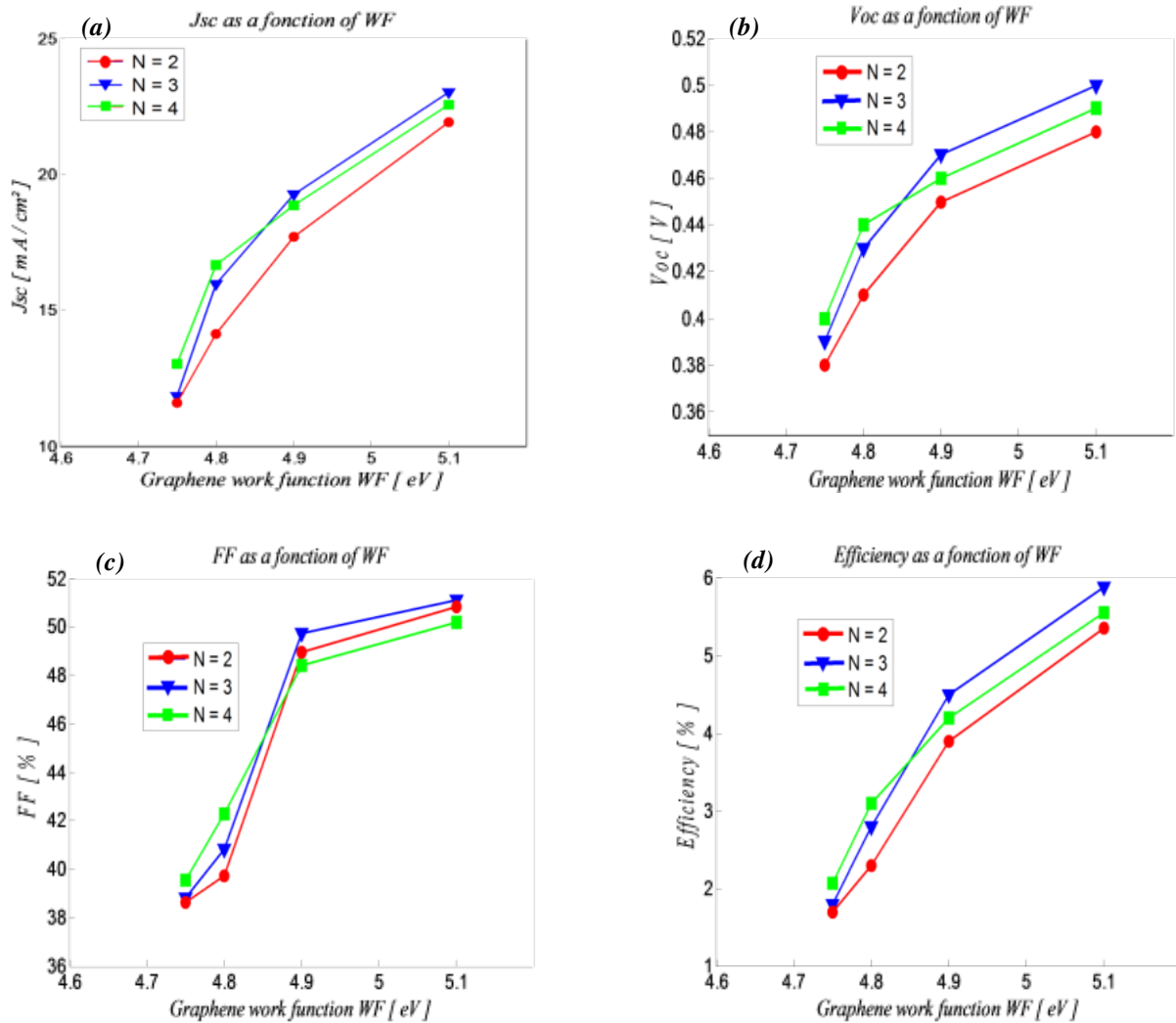


Figure V. 5. Influence du travail de sortie WF et du nombre de couche du graphène N sur les facteurs de qualité de la cellule solaire G/n-Si : (a) sur J_{sc} , (b) sur V_{oc} , (c) sur FF .et (d) sur η . (t_{si} , N_D , T° et G sont fixés à $40 \mu\text{m}$, 10^{16} cm^{-3} , 300K et 1000 W/m^2 respectivement).

V.4 Simulation de la courbe J - V de la $G/n\text{-Si}$ SJSC

Dans cette section nous allons présenter des simulations de courbes J - V pour plusieurs structures de cellule solaire $G/n\text{-Si}$ et cela en fixant le couplet (t_{Si}, N_D) aux valeurs optimales ($40 \text{ m}\mu$, 10^{16} cm^{-3}). La sélection des quatorze structures effectuée dans le chapitre IV pour le choix des valeur du couplet travail de sortie ainsi que le nombre de couche du graphène (N , WF) est exploitée dans cette section. Notons que les deux structures ayant $N=1$ ont été éliminées car le risque de déchirure d'une TE à base d'une seule couche de graphène est grand comme c'est détaillé dans les sections théoriques précédentes. Nous obtenons ainsi le détail des 12 structures présentées dans le tableau V.4.

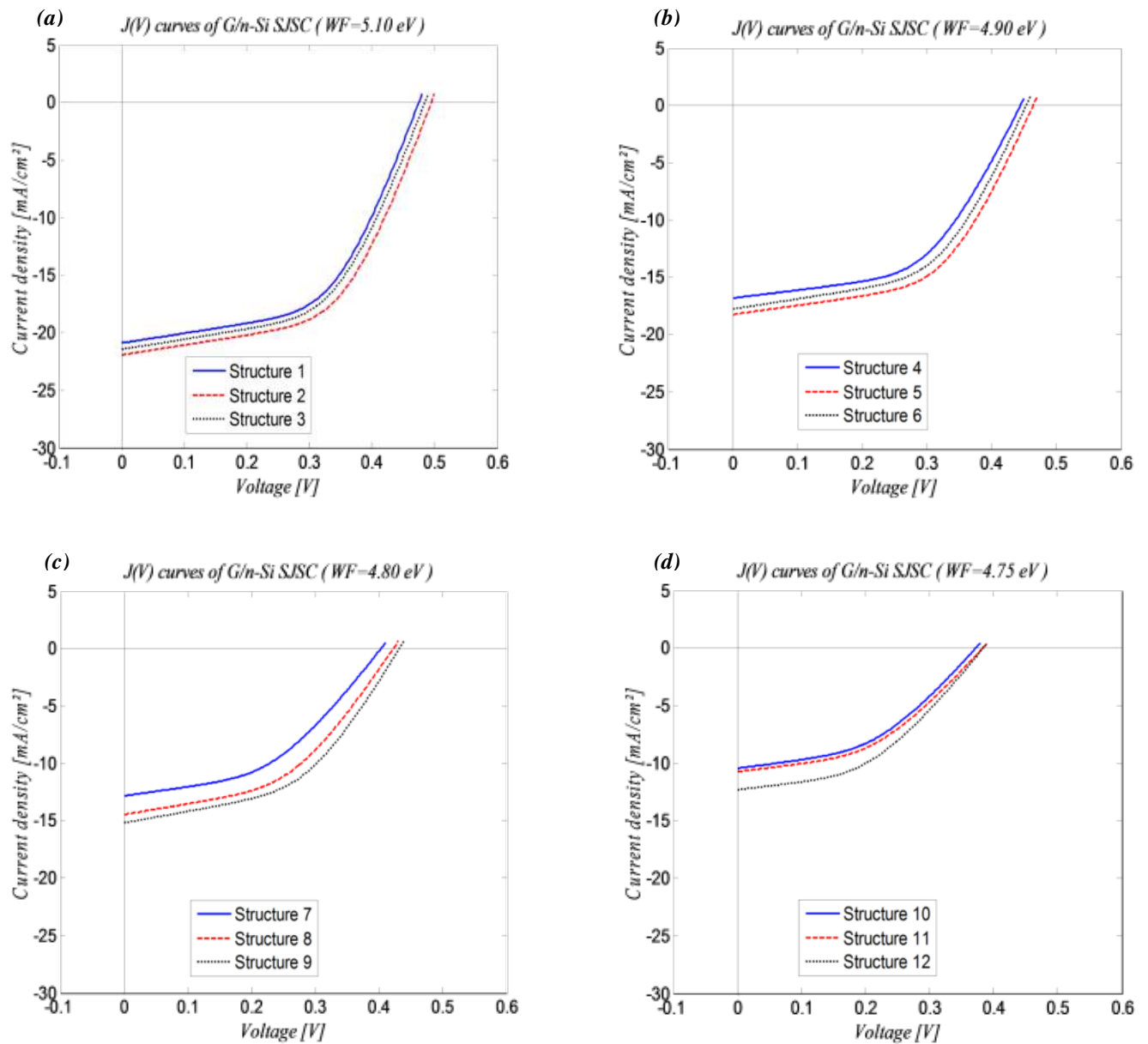


Figure V. 6. Courbes J - V simulées pour les 12 différentes structures de cellule solaire $G/n\text{-Si}$.

N° Structure	WF (eV)	N	T(%)	Rsh (Ω/sq)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	η (%)	FF (%)
1	5.10	2	94.2	7	0.48	21.93	5.35	50.82
2	5.10	3	91.4	4	0.50	23.02	5.88	51.09
3	5.10	4	88.7	3	0.49	22.56	5.55	50.21
4	4.90	2	94.2	18	0.45	17.71	3.90	48.94
5	4.90	3	91.4	12	0.47	19.25	4.50	49.74
6	4.90	4	88.7	8	0.46	18.86	4.20	48.41
7	4.80	2	94.2	45	0.41	14.12	2.30	39.73
8	4.80	3	91.4	28	0.43	15.95	2.80	40.83
9	4.80	4	88.7	20	0.44	16.66	3.10	42.29
10	4.75	2	94.2	80	0.38	11.58	1.70	38.63
11	4.75	3	91.4	50	0.39	11.82	1.79	38.83
12	4.75	4	88.7	38	0.40	13.02	2.06	39.55

Tableau V. 4. Performances des différentes structures sélectionnées en simulation de la cellule solaire G/n-Si SJSC.

Il est clair que la structure N°02 donne la meilleure valeur du rendement solaire nous allons par la suite définir cette structure par : *Structure optimale*.

La figure V.7 représente une comparaison entre les courbes J-V des structures : *intrinsèque*, *optimale* et *structure ITO*, qui donne les résultats suivants pour les facteurs de qualité :

- *Structure intrinsèque* : (J_{sc} , V_{oc} , FF , η) = (11.35 mA/cm², 0.37 V, 38.58 %, 1.62 %).
- *Structure optimale* : (J_{sc} , V_{oc} , FF , η) = (23.02 mA/cm², 0.50 V, 51.09 %, 5.88 %).
- *Structure ITO* : (J_{sc} , V_{oc} , FF , η) = (25.89 mA/cm², 0.52 V, 46.79 %, 6.30 %) [25].

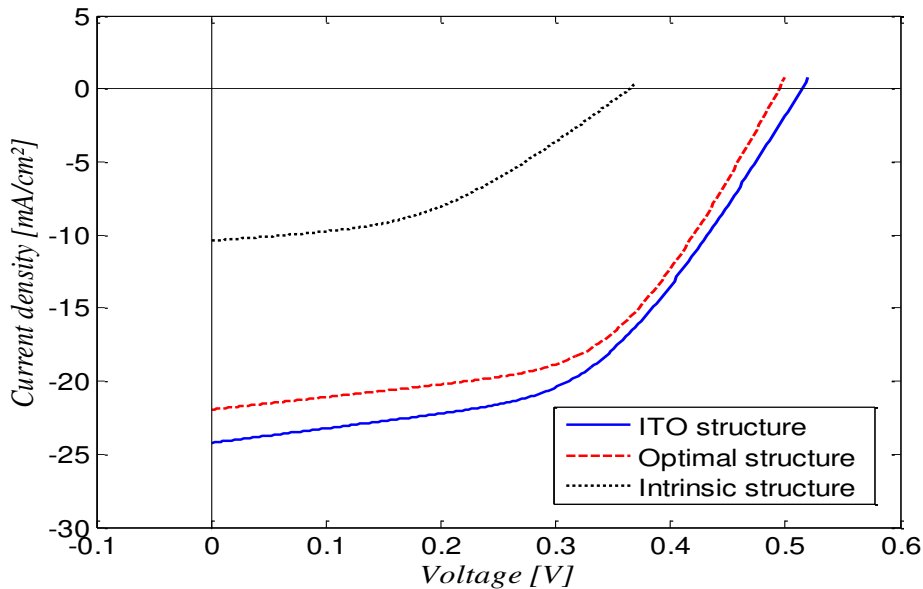


Figure V. 7. Comparatif des courbes J-V des trois structures : Structure ITO, structure optimale et structure intrinsèque.

V.5 Effet des paramètres externes sur la $G/n\text{-Si}$ SJSC

Pour simuler analytiquement l'effet de la température et l'éclairement sur la cellule solaire $G/n\text{-Si}$ nous avons utilisé la méthode *Newton-Raphson* [139] en utilisant le model à une diode donné par l'équation III.49. Notre simulation est faite avec la *structure optimale*.

La figure V.8 représente l'impact de la température sur la $G/n\text{-Si}$ pour une *structure optimale*, en faisant varier la valeur de la température $T^\circ = 300\text{K}$, 320K , 340K et en fixant G à 100mW/cm^2 .

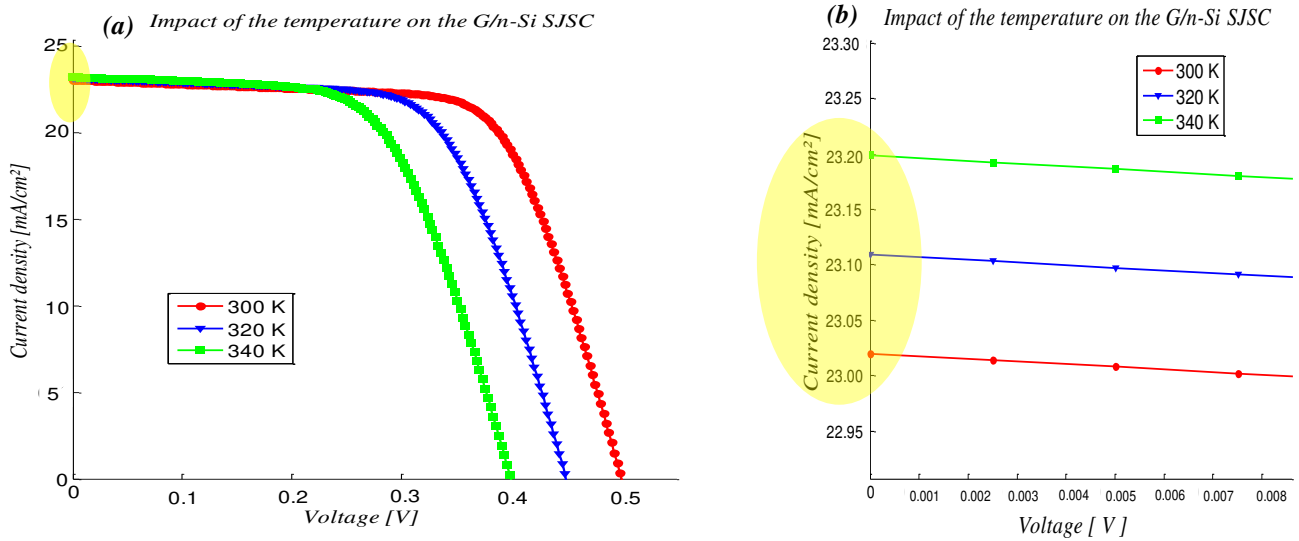


Figure V. 8. (a)Caractéristiques J-V de la cellule solaire $G/n\text{-Si}$ (Structure optimale) pour différentes valeurs de la température T° (G est fixé à 100 mW/cm^2). (b) Zoom sur l'ellipse ombré.

L'effet de l'éclairement solaire est simulé en faisant varier la valeur de L'éclairement $G = 20, 40, 60, 80, 100\text{ mW/cm}^2$. La figure V.9 représente l'impact de la l'éclairement sur la cellule solaire $G/n\text{-Si}$ pour une *structure optimale* en fixant T° à 300K .

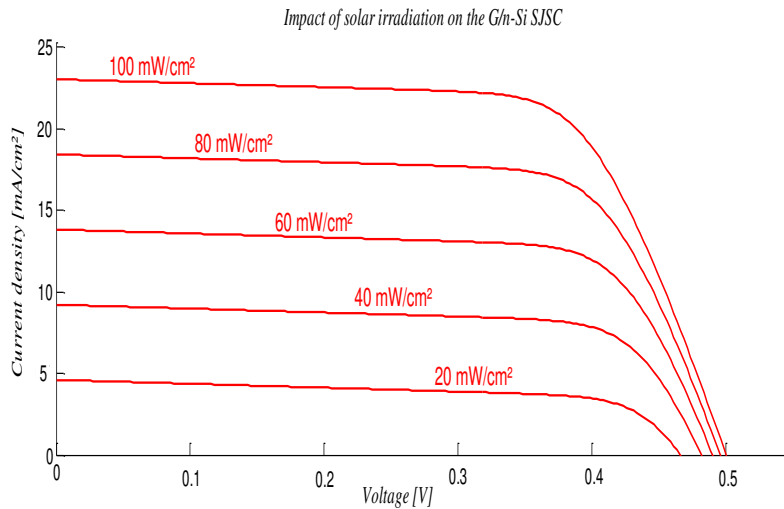


Figure V. 9. Caractéristiques J-V de la cellule solaire $G/n\text{-Si}$ (Structure optimale) sous différentes intensité d'éclairement (T° est fixée à 300 K).

V.5.1 Influence de la température sur la *G/n-Si* SJSC

L'influence de la température sur les facteurs de qualité de la cellule solaire *G/n-Si* est représentée sur la figure V.10.

Les résultats donnés par les graphes de la figure V.10 sont exploités sous forme de tableau (tableau V.5) afin d'analyser l'effet de la température sur chaque facteur de qualité de la cellule solaire *G/n-Si*.

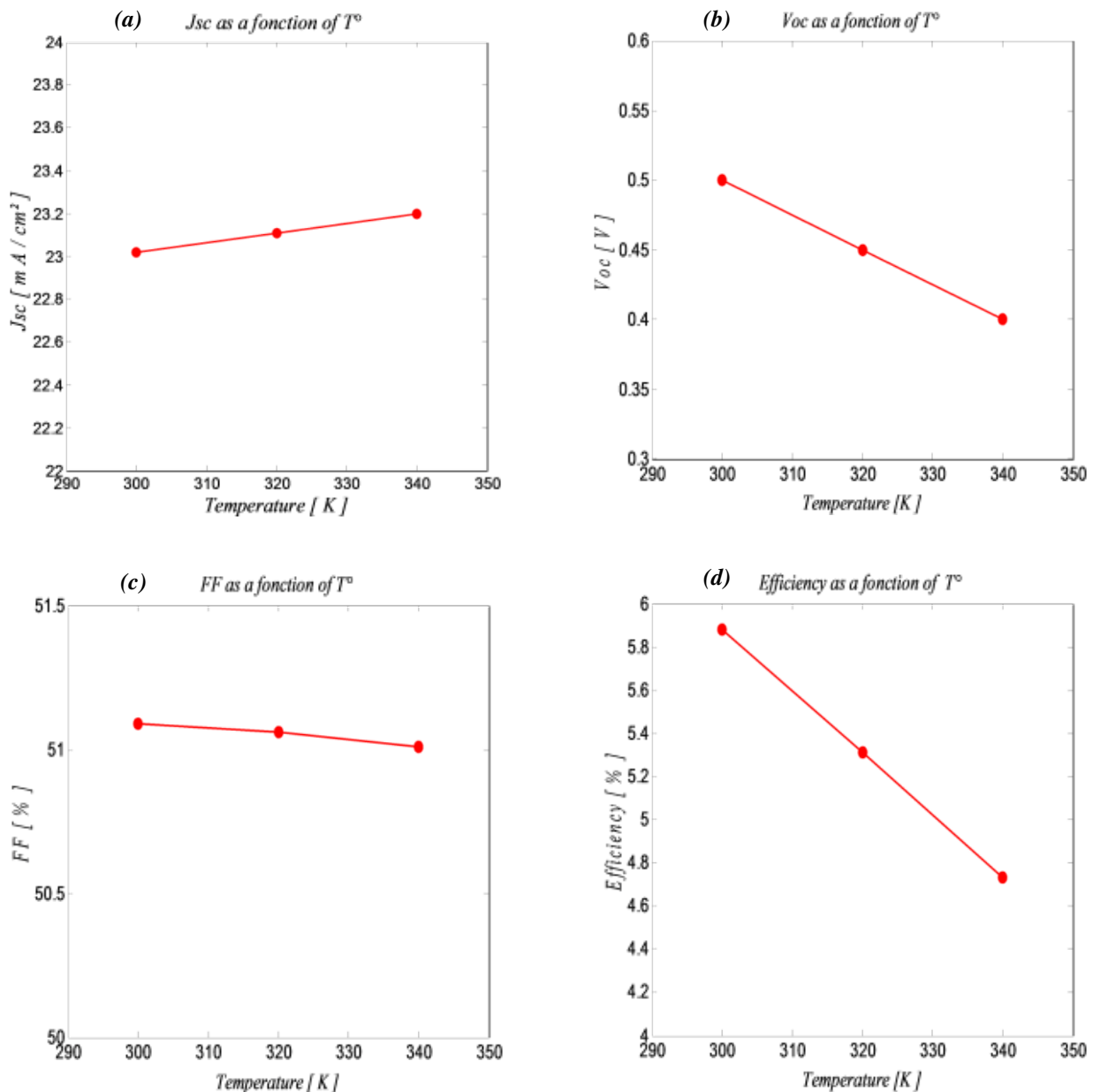


Figure V. 10. Influence de la température T° sur les facteurs de qualité de la cellule solaire *G/n-Si* (Structure optimale) : (a) sur J_{sc} , (b) sur V_{oc} , (c) sur FF .et (d) sur η . (l'éclairement G est fixé à $100 mW/cm^2$).

	<i>Température T° [K]</i>		
	300	320	340
J_{sc} [mA/cm^2]	23.020	23.110	23.200
V_{oc} [V]	0.500	0.450	0.400
FF [%]	51.09	51.06	51.01
η [%]	5.88	5.31	4.73

Tableau V. 5. Facteurs de qualité obtenue pour la cellule solaire $G/n\text{-Si}$ (Structure optimale) pour différents valeurs de la température T° . (G est fixé à $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$).

Le tableau V.5 résume l'impact de la température sur tous les facteurs de qualité de notre cellule solaire $G/n\text{-Si}$. Il montre que la tension en circuit ouvert V_{oc} est très sensible à la température et indique une relation linéaire avec cette dernière, lorsque la température augmente de $20K$, cette tension diminue de $0.05V$. Cette réduction en V_{oc} mène à une dégradation du rendement de conversion photovoltaïque η .

Pour la densité du courant en court-circuit J_{sc} , ce dernier augmente légèrement, et de façon linéaire, avec l'augmentation de la température. Cette légère augmentation de la température est de $0.09 \text{ mA}/\text{cm}^2/20K$. Malgré cette minime augmentation pour la densité du courant en court-circuit J_{sc} l'effet de l'augmentation de la température est néfaste pour le rendement de la cellule $G/n\text{-Si}$, lorsque la température augmentation de $20K$, le rendement de conversion photovoltaïque η diminue linéairement de 0.58% . Ces résultats sont totalement compatibles avec ceux rencontrés dans la littérature.

L'explication de ces résultats s'appuie sur les supports théoriques détaillés dans le chapitre III. Une augmentation de température de la cellule entraîne une dilatation du réseau cristallin, par la suite la valeur de la bande interdite E_g diminue, ce qui provoque une augmentation la densité du courant de saturation J_0 et de ce fait affectant la plupart des paramètres du matériau semiconducteur. L'augmentation de la densité du courant de saturation engendre une diminution de la valeur de V_{oc} . A l'inverse, avec une augmentation de température, davantage de photons sont absorbés ce qui augmente légèrement la densité du photo-courant J_{ph} , ce qui conduit à une très légère augmentation de la densité du courant de court-circuit J_{sc} . Un fonctionnement à la température la plus basse possible permet l'obtention d'un meilleur rendement de conversion. La perte en rendement absolu est évaluée à $-0.58\% / 20K$.

V.5.2 Influence de l'éclairement sur la $G/n\text{-Si SJSC}$

L'influence de l'éclairement G sur les facteurs de qualité de la cellule solaire $G/n\text{-Si}$ est représentée sur la figure V.11.

Les résultats donnés par les graphes de la figure V.11 sont exploités sous forme de tableau (tableau V.6) afin d'analyser l'effet de l'éclairement solaire G sur chaque facteur de qualité de la cellule solaire $G/n\text{-Si}$.

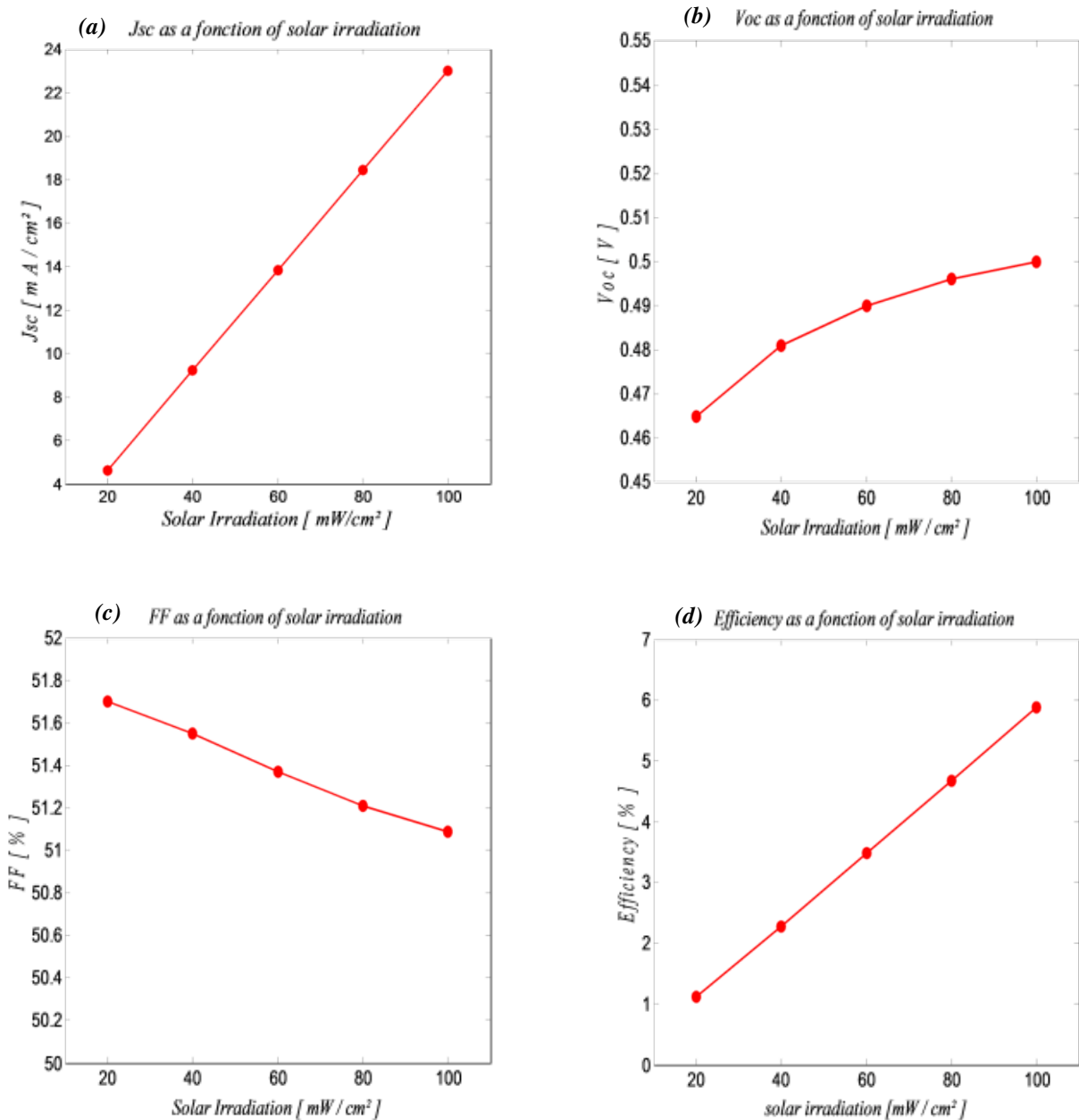


Figure V. 11. Influence de l'éclairement G sur les facteurs de qualité de la cellule solaire $G/n\text{-Si}$ (Structure optimale) : (a) sur J_{sc} , (b) sur V_{oc} , (c) sur FF .et (d) sur η . (La température T° est fixée à 300 K).

	<i>Eclairement G [mW/cm^2]</i>				
	100	80	60	40	20
J_{sc} [mA/cm^2]	23.020	18.416	13.812	9.208	4.604
V_{oc} [V]	0.500	0.496	0.490	0.481	0.465
FF [%]	51.09	51.21	51.37	51.55	51.70
η [%]	5.88	4.68	3.48	2.28	1.11

Tableau V.6. Facteurs de qualité la cellule solaire $G/n-Si$ (Structure optimale) obtenus pour différents valeurs de l'éclairement G (T° est fixée à 300K).

Le tableau V.6 résume l'impact de l'éclairement solaire sur tous les facteurs de qualité de notre cellule solaire $G/n-Si$. Il montre que la densité du courant de court-circuit J_{SC} est très sensible à l'éclairement et indique une augmentation linéaire avec l'intensité de l'éclairement solaire G , lorsque ce dernier augmente de $10 mW/cm^2$ la densité du courant de court-circuit J_{SC} augmente de $4.604 mA/cm^2$. Cette Augmentation en J_{sc} a un impact positif sur le rendement de conversion photovoltaïque η .

Pour la tension en circuit ouvert V_{OC} , cette dernière augmente légèrement avec l'augmentation de l'éclairement solaire. L'augmentation de J_{SC} et de V_{OC} sous l'effet de l'augmentation de l'éclairement solaire a un effet positif sur le rendement de la cellule $G/n-Si$, lorsque l'éclairement solaire augmentation de $10mW/cm^2$, le rendement de conversion photovoltaïque η augmente linéairement de 1.2% .

L'explication de ces résultats s'appuie toujours sur les supports théoriques détaillés dans le chapitre III. Plus l'éclairement solaire est important, davantage de photons sont absorbés ce qui augmente la densité du photo-courant J_{ph} , ce qui conduit à une augmentation de la densité du courant de court-circuit J_{SC} ainsi que la tension en circuit ouvert V_{OC} . Un fonctionnement avec un maximum d'intensité solaire est souhaité, c.-à-d. tenir compte des conditions et des variations climatiques du site choisi pour la mise en place de la $G/n-Si$ et éviter l'ombrage le plus possible, permet l'obtention d'un meilleur rendement de conversion.

V.5.3 Influence des résistances R_P et R_S ainsi que le facteur d'idéalité η sur la G/n-Si SJSC

La résistance série R_S et la résistance parallèle R_P ont une influence sur la courbe J - V de la cellule G/n-Si. Pour étudier l'effet de la valeur de la résistance série sur la courbe J - V de la cellule G/n-Si nous faisons varier R_S sur la plage $[25 \Omega ; 60 \Omega]$ avec un pas de 5Ω comme c'est représenté sur la figure V. 12(a). L'effet de la valeur de la résistance parallèle R_P sur la courbe J - V est simulé en faisant varier R_P sur la plage $[07 K\Omega ; 14 K\Omega]$ avec un pas de $01 K\Omega$ comme c'est représenté sur la figure V. 12(b). Le facteur d'idéalité η lui aussi a un impact sur la courbe J - V , cet effet est simulé en faisant varier η sur la plage $[1.02 ; 1.94]$ avec un pas de 0.23 comme c'est représenté sur la figure V.12(c).

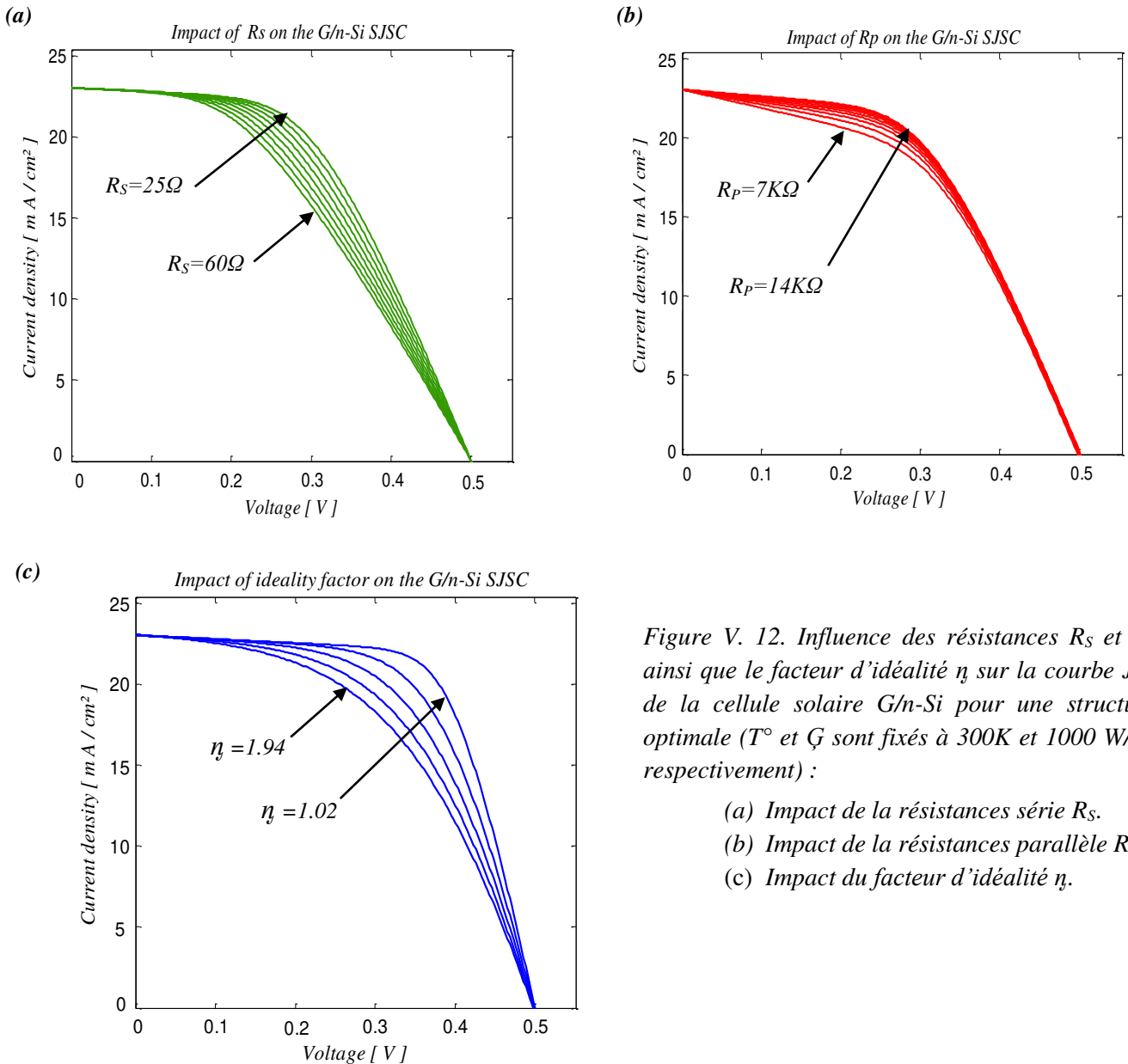


Figure V. 12. Influence des résistances R_S et R_P ainsi que le facteur d'idéalité η sur la courbe J - V de la cellule solaire G/n-Si pour une structure optimale (T° et G sont fixés à $300K$ et $1000 W/m^2$ respectivement) :

- (a) Impact de la résistances série R_S .
- (b) Impact de la résistances parallèle R_P .
- (c) Impact du facteur d'idéalité η .

Les résultats donnés par les graphs de la figure V.12 sont exploités sous forme de tableaux (tableaux V.7, V.8 et V.9). Nous remarquons que la variation dans les paramètres R_S , R_P et η n'a pas d'effet sur le J_{SC} et le V_{OC} de la cellule solaire G/n-Si, leurs impact est beaucoup plus sur les valeurs de J_m et V_m ce qui influence directement la valeur de FF et η .

	Résistance série R_S [Ω]							
	25	30	35	40	45	50	55	60
J_{SC} [mA/cm^2]	23.020	23.02	23.02	23.02	23.02	23.02	23.02	23.02
V_{OC} [V]	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
FF [%]	51.09	49.77	48.18	46.89	45.80	44.09	42.71	41.24
η [%]	5.88	5.73	5.55	5.40	5.27	5.07	4.92	4.75

Tableau V.7. Facteurs de qualité de la cellule solaire G/n-Si obtenus pour différents valeurs de la résistance série R_S (T° et G sont fixés à 300K et 1000 W/m² respectivement).

La résistance série R_S représente les pertes ohmique au niveau du contact entre le graphène et le contact métallique. Cette résistance doit idéalement être la plus faible possible pour limiter son influence sur le rendement de la cellule G/n-Si. Le tableau V.7 résume l'impact de la résistance série R_S sur les facteurs de qualité de la cellule, une augmentation en R_S altère les valeurs de J_{mp} et V_{mp} ce qui dégrade directement les valeurs de FF et η . Une augmentation 25 Ω pour la résistance R_S engendre une diminution d'une moyenne de 0.15% pour le rendement η .

	Résistance parallèle R_P [K. Ω]							
	14	13	12	11	10	09	08	07
J_{SC} [mA/cm^2]	23.020	23.020	23.020	23.020	23.020	23.020	23.020	23.020
V_{OC} [V]	0.5004	0.4999	0.4997	0.4993	0.4988	0.4985	0.4983	0.4977
FF [%]	51.09	50.24	49.29	48.48	47.69	46.79	45.90	45.19
η [%]	5.88	5.78	5.67	5.57	5.48	5.37	5.27	5.18

Tableau V.8. Facteurs de qualité de la cellule solaire G/n-Si obtenus pour différents valeurs de la résistance parallèle R_P (T° et G sont fixés à 300K et 1000 W/m² respectivement).

La résistance parallèle R_P est une résistance qui prend en compte les fuites inévitables du courant entre les bornes de la cellule solaire. Cette résistance doit idéalement être la plus grande possible pour limiter son influence sur le rendement de la cellule $G/n-Si$. Le tableau V.8 résume l'impact de la résistance parallèle R_P sur les facteurs de qualité de la cellule, une diminution en R_P altère les valeurs de J_m et V_m ce qui dégrade directement les valeurs de FF et η . Une augmentation de $1K\Omega$ pour la résistance R_P engendre une augmentation moyenne de 0.1% pour le rendement η .

Le facteur d'idéalité η (également appelé facteur d'émissivité) est un paramètre approprié qui décrit dans quelle mesure le comportement de la cellule solaire correspond à celui prédit par la théorie, qui suppose que le facteur d'idéalité de la cellule solaire dépend des mécanismes de recombinaison dans la ZCE. Dans le cas idéal, on prend $\eta = 1$, dans le cas où la ZCE n'est pas complètement dépeuplée alors $\eta > 1$.

	Facteur d'idéalité η				
	1.02	1.25	1.48	1.71	1.94
$J_{sc} [mA/cm^2]$	23.020	23.020	23.020	23.020	23.020
$V_{oc} [V]$	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
$FF [\%]$	67.38	60.16	56.08	51.09	49.35
$\eta [\%]$	7.76	6.92	6.45	5.88	5.68

Tableau V.9. Facteurs de qualité de la cellule solaire $G/n-Si$ obtenus pour différents valeurs du facteur d'idéalité η (T° et G sont fixés à $300K$ et $1000 W/m^2$ respectivement).

Le tableau V.9 résume l'impact du facteur d'idéalité η sur les facteurs de qualité de la cellule $G/n-Si$, une augmentation de η altère les valeurs de J_m et V_m ce qui, par la suite, dégrade les valeurs du facteur de forme FF et du rendement photovoltaïque η .

Nous remarquons que le rendement de la structure idéale obtenue avec un facteur d'idéalité proche à l'unité ($\eta = 1.02$) donne un rendement maximal pour la structure $G/n-Si$ qui est de 7.76% , ce qui induit une différence de 1.88% comparant avec le rendement de la structure optimale ($\eta = 5.88\%$ pour $\eta = 1.71$), ce qui représente une valeur considérable pour le rendement des cellules solaires Si intégrant le graphène. Plus on se rapproche du comportement idéal de la cellule solaire meilleur est le rendement.

V.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les caractéristiques électriques d'une cellule solaire *G/n-Si* sous l'éclairement *AM1.5* en utilisant dans une première partie la modélisation par réseaux de neurones et dans une deuxième partie une modélisation analytique, par le biais d'un programme écrit sous environnement Matlab utilisant l'algorithme de *Newton-Raphson* pour présenter la courbe *J-V* de notre cellule solaire. La simulation effectuée dans ce chapitre a permis de dégager les points suivants :

- Les résultats obtenus par simulation avec réseaux de neurones ont donné un profil bien déterminé d'une cellule solaire *Si* intégrant une couche de graphène. Pour la base de données utilisée dans notre étude le profil de la cellule solaire *G/n-Si* correspond aux paramètres suivants : $R_S = 25\Omega$, $R_P = 13.88K\Omega$, $\eta = 1.71$, $J_{ph} = 11.35mA/cm^2$ et $J_0 = 24.79.10^{-4}mA/cm^2$.
- En fixant la température T° et l'éclairement G à $300K$ et $1000W/m^2$ respectivement, l'effet des paramètres internes à la cellule *G/n-Si* ont été analysés en ressortant par la suite des valeurs optimales propres aux : dopage et épaisseur de la couche silicium qui sont $N_D = 10^{16} cm^{-3}$ et $t_{Si} = 40 \mu m$, le nombre de couche et le travail de sortie du graphène qui sont $N = 03$ couche et $WF = 5.10eV$.

Après avoir défini les paramètres internes optimaux de notre cellule solaire, il a été possible de réaliser des simulations de courbes *J-V* pour les différentes structures sélectionnées lors du 4^{ème} chapitre. Une comparaison entre la courbe *J-V* d'une *G/n-Si* (structure optimale), avec celle d'une cellule solaire similaire ayant une électrode à base d'*ITO* a été faite donnant des résultats acceptables.

La simulation analytique de l'effet des paramètres externes à la cellule solaire *G/n-Si* a été réalisée avec la structure optimale. Il a été constaté que plus l'éclairement est grand meilleur est le rendement de la cellule avec une augmentation de 1.2% pour $100W/m^2$. Par contre l'augmentation de la température est néfaste pour notre cellule avec une perte au rendement de $-0.58\% / 20K$.

Nous concluons que pour avoir un rendement optimal pour notre cellule solaire *G/n-Si*, il faut donc :

- Tenir compte de la conception de la cellule avec de meilleures valeurs pour R_S et R_P en réduisant les pertes ohmiques et les fuites du courant au niveau des bornes de la cellule et en se rapprochant le maximum possible du comportement théorique de la cellule afin de ce rapprocher du cas idéal avec un facteur d'idéalité $\eta = 1$.
- Avoir une épaisseur d'absorption du silicium suffisante, un travail de sortie du graphène le plus grand possible et une concentration du dopage du silicium modérée.
- Tenir compte des variations climatiques du site choisi pour l'emplacement de notre *G/n-Si*.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Lors de l'émergence d'un nouveau matériau, l'ingénieur se demande naturellement en quoi ce matériau peut lui être utile ? Et quel plus peut-il donner à son domaine de recherche ? Tel est le cas du graphène, ce matériau à caractéristiques fascinantes, qui nous a attiré, et nous a poussé à étudier son intégration dans le domaine photovoltaïque, et plus précisément dans notre domaine de recherche qui est l'optimisation des cellules solaires à base de silicium.

Les travaux présentés dans cette thèse concernent la problématique de la modélisation des cellules solaires intégrant le graphène est un recueil théorique et une approche de simulation basée essentiellement sur la modélisation par réseaux de neurones associé aux méthodes de simulation de analytiques classiques qui peuvent être un outil très utile pour toute recherche pratique et expérimental. L'idée de base de cette thèse c'est l'intégration du graphène dans le domaine des cellules solaires et l'étude de la faisabilité du contexte non pas une course aux rendements les plus important.

Dans un premier temps un état d'art bien détaillé sur le graphène a été effectué dans le premier chapitre, ainsi le volume de ce dernier est important car il s'agit bien de la recherche théorique sur l'élément phare de cette thèse qui est le graphène.

Des caractéristiques importantes telles que la transmittance et la conductivité élevées du gaphène nous conduisent vers l'idée de son utilisation comme électrode transparentes dans les cellules solaires Si, en illustrant que le contact entre le graphène et le silicium est un contact du type métal/semiconducteur qui peut, dans le domaine *PV*, former une structure Schottky *G/Si*. Cette recherche propose une nouvelle structure de cellules solaires à jonction Schottky intégrant du graphène, qui est la *G/n-Si SJSC*, et cela dans le but de fabriquer des cellules solaires à faible coût et à rendement acceptable.

Une fois le contexte et les rappels nécessaires à la compréhension de la théorie des électrodes transparentes ainsi que les cellules solaires a été faite dans le deuxième et le troisième chapitre respectivement, nous avons consacré les deux derniers chapitre à la phase modélisation et simulation. Ainsi le quatrième chapitre est consacré à la modélisation par réseaux de neurones d'une électrode transparente à base de graphène ainsi le comportement de cette dernière est bien déterminer par le biais du *modèle-ANN* qui donne une prédiction logique des paramètres qui influencent les performances de notre *GTE*. En comparaison avec des dispositifs de cellules solaires similaires utilisant l'*ITO* comme électrodes, les cellules solaires ayant des électrodes à base de graphène peuvent offrir des performances photovoltaïques comparables. On constate qu'avec trois couches de graphène

et un travail de sortie WF de $5,10\text{eV}$ conduisent à une résistance carrée R_{sh} de $4\Omega/sq$ et une transmittance T de $91,4\%$. Les prédictions théoriques avec le *modèle-ANN* suggèrent que plusieurs recombinaisons de paramètres d'entrée sont validées, cependant un compromis entre ces entrées et le coût de production de la *GTE* est un point important à prendre en considération. Avec les prévisions projetées, on peut s'attendre à ce que la *GTE* satisfasse aux exigences de l'industrie pour la prochaine génération de *TCO*, y compris l'application dans les cellules solaires qui est l'objet du cinquième et dernier chapitre qui s'est focalisé sur la simulation et l'optimisation d'une cellule solaire *G/n-Si*.

L'une des originalités de la démarche illustrée dans ce dernier chapitre consiste à utiliser la méthode d'optimisation avec la logique des réseaux de neurones interprété par le *modèle-ANN* associées à des méthodes de modélisation analytique classique en utilisant les équations électriques exposées dans le troisième chapitre. Le profil de la cellule solaire *G/n-Si* a été interprété par le biais du *modèle-ANN*, ce qui nous a permis de déterminer les paramètres de profil qui sont : la résistance série $R_S=25\Omega$, la résistance parallèle $R_P=13.88K\Omega$, le facteur d'idéalité $\eta=1.71$, la densité du photocourant $J_{ph}=11.35\text{mA/cm}^2$ et la densité du courant de saturation $J_0=24.79.10^{-4}\text{mA/cm}^2$. En fixant la température T° et l'éclairement G à $300K$ et 1000W/m^2 respectivement, l'effet des paramètres internes à la cellule *G/n-Si* a été analysé en ressortant par la suite des valeurs optimales propre aux : dopage et épaisseur du substrat de silicium qui sont $N_D=10^{16}\text{cm}^{-3}$ et $t_{Si}=40\mu\text{m}$, le nombre de couche et le travail de sortie du graphène qui sont $N=03$ couche et $WF=5.10\text{eV}$.

Après avoir fixé le profil et les paramètres internes optimaux de notre *G/n-Si SJSC*, des simulations de courbes $J-V$ ont été réalisées pour les différentes structures sélectionnées lors du quatrième chapitre en faisant ressortir les paramètres de qualité de chaque structure qui sont la densité du courant de court-circuit J_{SC} , la tension en circuit ouvert V_{OC} , le facteur de forme FF et bien évidemment le rendement η et cela au condition *STC* ($T^\circ=300K$, $G=1000\text{W/m}^2$, $AM1.5$). Nous avons ressorti une structure optimale avec le quadruplet de qualité fixé à : $(J_{SC}, V_{OC}, FF, \eta) = (23.02\text{mA/cm}^2, 0.50\text{V}, 51.09\%, 5.88\%)$.

La simulation analytique en utilisant l'algorithme de Newton-Raphson de l'effet des paramètres externes à la cellule solaire *G/n-Si* a été réalisée avec la structure optimale. Il a été constaté que plus l'éclairement est grand meilleur est le rendement de la cellule avec une augmentation de 1.2% pour 100W/m^2 . Par contre l'augmentation de la température est néfaste pour notre cellule avec une perte au rendement de $-0.58\% / 20K$.

Nous concluons que pour avoir un rendement optimal pour notre cellule solaire *G/n-Si*, il faut donc tenir compte de la conception de la cellule avec de meilleures valeurs de paramètres de profil en réduisant les pertes ohmique et les fuites du courant au niveau des bornes de la cellule et en se

rapprochant le maximum possible du comportement théorique de la cellule avec un facteur d'idéalité proche à l'unité. Pour les paramètres internes de la cellule $G/n-Si$, une épaisseur d'absorption du silicium suffisante, un travail de sortie du graphène le plus grand possible et une concentration du dopage du silicium modérée sont sollicités afin d'optimiser notre structure $G/n-Si$ SJSC. N'oublions pas de tenir compte des variations climatiques du site choisi pour l'emplacement de notre $G/n-Si$ car ces variations climatiques ont un effet considérable sur son rendement.

Comme perspective à notre travail nous avons croisé, lors de la recherche bibliographique, des idées qui peuvent enrichir des recherches futures dans le domaine de l'optimisation des cellules solaire Si intégrant graphène, nous pouvons citer à titre d'exemple :

- L'étude de l'addition d'une couche de revêtement antireflet (ARC : antireflection coating). Cette couche intégrée dans le processus de fabrication réduira la lumière réfléchiée par les substrats en Si , ce qui se traduit par une amélioration significative des performances des cellules solaires et de son rendement.
- L'étude de la mise en place d'une couche interfacial isolante, tel que l'oxyde de silicium SiO_2 , entre le graphène et le silicium, formant ainsi une structure MIS (métal-Isolant-Semiconducteur). Cette couche interfacial isolante peut améliorer le courant en court-circuit de la cellule et par la suite son rendement.
- L'étude des résidus de $PMMA$ laissé sur le graphène après transfère. Les données physiques et électriques ont montré qu'il reste des résidus de $PMMA$ sur les couches de graphène après le traitement à l'acétone, car ce traitement ne peut pas éliminer efficacement la couche de $PMMA$ du graphène. Ce résidu augmente les résistances carrée de la feuille et des contacts et entraînant une dégradation des performances des dispositifs à base de graphène. Cela affecte le rendement de la cellule solaire $G/n-Si$. Cette dégradation du rendement doit être quantifiée par rapport à la quantité de résidus $PMMA$ sur la couche du graphène.

Malheureusement le volume de cette thèse ne permet pas de prendre en considération l'étude de tous ces paramètres, il est claire que la suite logique de ce travail pourrait être axée sur les thématiques précédentes avec, si c'est possible, un appui expérimental.

Ce n'est pas la quête d'un rendement le plus élevé d'une structure $G/n-Si$ SJSC qui nous à intéresser dans cette thèse, mais c'était beaucoup plus la possibilité de comprendre les différents mécanismes qui contrôle se rendement. Nous avons réalisé la plateforme de l'étude d'une cellule solaire en silicium intégrant du graphène qui sera la base de toute étude de cellule $G/n-Si$ additionnant une couche de passivation ou une couche antiréflexion ou même une électrode graphène/nanoparticule de métaux.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1] Extrait du Portail Algérien des Energies Renouvelable, Portail CDER : article n° 4013, article n° 4018, article n° 4037, article n° 4057 et article n° 4109.
- [2] TECHNOLOGIA Bulletin du CRTSE N°02, Mai 2015.
- [3] C. del Canizo et al. "Crystalline silicon solar module technology: Towards the 1 € Per Watt-Peak Goal. Progress in Photovoltaics", Research and Applications, 17(3): 199-209, 2009.
- [4] M.J. Kerr et al. "Lifetime and efficiency limits of crystalline silicon solar cells". Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pages 438-441, 2002.
- [5] M. Green et al. "The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution", Progress in Photovoltaics Research and Applications, 17(3): 183-189, 2009.
- [6] P.J. Cousins et al. "Generation 3: Improved performance at lower cost", Proceedings of 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Honolulu, USA, pages 275-278, 2010.
- [7] M. Taguchi, A. Yano, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, T. Nishiwaki, K. Fujita, E. Maruyama "24.7% Record Efficiency HIT Solar Cell on Thin Silicon Wafer", IEEE journal of photovoltaics, 4(1): 96-99, 2014.
- [8] J. Azevedo, Thèse de doctorat "Assemblage contrôlé de graphène et de nanotubes de carbone par transfert de films de tensioactifs pour le photovoltaïque", Université de Paris-Sud, 2013.
- [9] P. R. Wallace, "The Band Theory of Graphite", Phys. Rev. 71, 622-634. 1947.
- [10] J. W. McClure, "Diamagnetism of Graphite", Phys. Rev. 104, 666-671, 1956.
- [11] G. W. Semenoff, "Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly", Phys. Rev. Lett, 53, 2449-2452, 1984.
- [12] A. E. Karu & M. Beer, "Pyrolytic Formation of Highly Crystalline Graphite Films", Journal of Applied Physics, 37(5): 2179-2181, 1966.
- [13] A. V. Bommel, J. Crombeen & A. V. Tooren, "LEED and Auger electron observations of the SiC{0001} surface", Surface Science 48(2): 463-472, 1975.
- [14] H. Boehm, R. Setton & E. Stumpp, "Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds", Carbon, 24(2): 241-245, 1986.
- [15] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, "The electronic properties of graphene", Rev. Modern Phys., 81, 109, 2009.
- [16] H. BenRomdhane, "Rappel sur les hybridations de l'atome de carbone", faculté des sciences de Tunis, 2012.
- [17] Y. Baskin & L. Meyer, "Lattice Constants of Graphite at Low Temperatures", Phys. Rev. 100, 544, 1955.
- [18] F. Atamny, O. Spillecke & R. Schlögl, "On the STM imaging contrast of graphite: towards a "true" atomic resolution", Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 4113-4118, 1999.
- [19] F. Varchon, Thèse de doctorat "Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium", Université de Grenoble, 2009.
- [20] W. Choi & J. w. Lee, "Graphene synthesis and applications", Taylor & Francis Groupe, 2012.
- [21] J. N. Fuchs, M.O. Goerbig & B. Plaçais, "Le graphène, quand la mécanique quantique rencontre la relativité dans un trait de crayon", Reflets de la physique n°25, 2013.
- [22] S. V. Morozov et al, "Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer", Phys. Rev. Lett, 100, 016602, 2008.

- [23] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva & A. A. Firsov, "*Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*", Science, 306(5696), 666-669, 2004.
- [24] A. A. Lucas, "*Les Prix Nobel de Physique, Le graphène : un matériau miracle*", Revue des Questions Scientifiques, 182(1) : 103-118, 2011.
- [25] P. Li, C. Chen, J. Zhang, S. Li, B. Sun & Q. Bao, "*Graphene-based transparent electrodes for hybrid solar cells*", Frontiers in materials, 1(26), 2014.
- [26] A. B. Kuzmenko, E. van Heumen, F. Carbone & D. van der Marel, "*Universal Optical Conductance of Graphite*", Physical Review Letters, 100(11): 117401, 2008
- [27] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres & A. K. Geim, "*Fine structure constant defines visual transparency of graphene*", Science, 320(5881): 1308, 2008.
- [28] K. F. Mak, M. Y. Sfeir, Y. Wu, C. H. Lui, J. A. Misewich & T. F. Heinz. "*Measurement of the Optical Conductivity of Graphene*". Physical Review Letters, 101 (19): 196405, 2008.
- [29] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar & J. Hone, "*Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*", Science 321, 385-388, 2008.
- [30] Chuhei Oshima et al, "*Phonon dispersion in monolayer graphite formed on Ni(111) and Ni(001)* ", Surface Science 237, 194-202, 1990.
- [31] A. Lucas, Ph. Lambin, R.E. Smalley, "*On the energetics of tubular fullerenes*", J. Phys. Chem. Sol. 54, 587, 1993.
- [32] La recherche britannique sur le graphène, "*Harder, Better, Faster, Stronger, ...*" Science & Technologie au Royaume Uni, 2013.
- [33] H. Cherfouh, Thèse de doctorat, "*Fabrication et caractérisation d'une nouvelle électrode composite cu₂s/graphène pour application dans une cellule photovoltaïque électrochimique*", Université du Québec à Montréal, 2015.
- [34] C. Riedl, C. Coletti, and U. Starke, "*Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0 0 1): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation*", J. Phys. D. Appl. Phys. 43, 374009, 2010.
- [35] T. Ohta, A. Bostwick, J. McChesney, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, "*Interlayer Interaction and Electronic Screening in Multilayer Graphene Investigated with Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*", Phys. Rev. Lett. 98, 206802, 2007.
- [36] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus et M. S. Dresselhaus: "*Raman spectroscopy in graphene*", Physics Reports, 473(5-6): 51-87, 2009.
- [37] A. C. Ferrari, "*Raman spectroscopy of graphene and graphite : Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*", Solid State Communications, 143(1-2) :47-57, 2007.
- [38] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold et L. Wirtz, "*Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene*", Nano letters, 7(2), 238-242, 2007
- [39] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. D. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo et R. S. Ruoff, "*Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils*", Science (New York, N.Y.), 324(5932): 1312-1314, 2009.
- [40] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth et A. K. Geim, "*Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*", Physical Review Letters, 97(18), 187401, 2006.

- [41] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari et A. K. Sood, "*Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor*". *Nature nanotechnology*, 3(4) :210-215, 2008.
- [42] E. Moreau, Thèse de doctorat, "*Elaboration de graphène par épitaxie par jets moléculaires et caractérisation*", Université de Lille, 2011.
- [43] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, & P. Kim, "*Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene*", *Nature*, 438, 201-204, 2005.
- [44] P. Mallet, F. Varchon, C. Naud, L. Magaud, C. Berger, & J. Y. Veuillen, "*Electron states of mono- and bilayer graphene on SiC probed by scanning-tunneling microscopy*", *Phys. Rev. B* 76, 041403, 2007.
- [45] T. Filleter, K. V. Emtsev, T. Seyller & R. Bennewitz, "*Local work function measurements of epitaxial graphene*", *Appl. Phys. Lett.* 93, 133117, 2008.
- [46] T. Filleter & R. Bennewitz, "*Structural and frictional properties of graphene films on SiC(0001) studied by atomic force microscopy*", *Phys. Rev. B* 81, 155412, 2010.
- [47] H. Terrones, R. Lv, M. Terrones & M. S. Dresselhaus. "*The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons*". *Reports on Progress in Physics*, 75, 6, 062501, 2012.
- [48] U. Durig, J. K. Gimzewski & D. W. Pohl, "*Experimental Observation of Forces Acting during Scanning Tunneling Microscopy*", *Phys. Rev. Lett.* 57, 2403, 1986.
- [49] D. Anselmetti, C. Gerber, B. Michel, H.-J. Güntherodt, and H. Rohrer, "*Compact, combined scanning tunneling/force microscope*", *Rev. Sci. Instrum.* 63, 3003, 1992.
- [50] F. J. Giessibl, "*Atomic resolution on Si(111)-(7×7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork*", *Appl. Phys. Lett.* 76, 1470, 2000.
- [51] SPECS "Kolibri Sensor," 2009.
- [52] R.E. Peierls, "*Bemerkungen über umwandlungs temperaturen*", *Helv. Phys. Acta.* 7, 81-83, 1934.
- [53] L.D. Landau, "*Zur Theorie der phasenumwandlungen II*" *Phys. Z. Sowjetunion*, 11, 26-35, 1937.
- [54] X. Lu, M. Yu, H. Huang & R. S. Ruoff, "*Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets*", *Nanotechnology*, 10(3), 269. 1999.
- [55] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First & W. A. de Heer, "*Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics*", *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(52), 19912-19916, 2004.
- [56] M. O. Goerbig, "*Le graphène : la relativité rencontre la mécanique quantique dans un trait de crayon*", *University Paris –Sud*, 11, 2010.
- [57] D. S. L. Abergel, A. Russell & V. I. Fal'ko: "*Visibility of graphene flakes on a dielectric substrate*". *Applied Physics Letters*, 91(6), 063125, 2007.
- [58] Y. Hernandez, F. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari. & J. N. Coleman, "*High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*", *Nature Nanotech.* 3, 563-568, 2008.
- [59] P. Blake, P. D. Brimicombe, R.R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K Geim, K. S. Novoselov, "*Graphene-based liquid crystal device*", *Nano Lett.* 8, 1704-1708, 2008.
- [60] Y. Xu, H. Cao, Y. Xue, B. Li & W. Cai, "*Liquid-Phase Exfoliation of Graphene: An Overview on Exfoliation Media, Techniques, and Challenges*", *nanomaterials*, 8, 942, 2018.

- [61] A. A. Green et M. C. Hersam, "Solution Phase Production of Graphene with Controlled Thickness via Density Differentiation", *Nano Lett.*, vol. 9, no 12, p. 4031-4036, 2009.
- [62] F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo & A. C. Ferrari, "Production and processing of graphene and 2D crystals", *Materials Today*, 15, 15, 2012.
- [63] D. Risaletto, Thèse de doctorat, "Caractérisation électrique en commutation de diodes haute tension en carbure de silicium", Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
- [64] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First & W. A. de Heer, "Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene", *Science (New York, N.Y.)*, 312(5777), 1191-1196, 2006.
- [65] M. Soueidan, Thèse de doctorat "Croissance hétéro-épitaxiale du SiC-3C sur substrats SiC hexagonaux ; Analyses par faisceaux d'ions accélérés des impuretés incorporée", Université Claude Bernard - Lyon 1, 2007.
- [66] U. Starke, J. Bernhardt, J. Schardt, and K. Heinz, "SiC surface reconstruction: relevancy of atomic structure for growth technology", *Surf. Rev. Lett.*, 6, 1129-1141, 1999.
- [67] I. Forbeaux, J. Themlin, & J. Debever, "Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC(0001): Interface formation through conduction-band electronic structure", *Phys. Rev. B*, 58, 16396, 1998.
- [68] J. A. Moran Meza, Thèse de doctorat, "Propriétés structurelles et électronique du graphène sur SiC(0001) étudiées par microscopie combinée STM/AFM", Université de Paris-Sud, 2013.
- [69] Guermoune, A., T. Chari, F. Popescu, S. S. Sabri, J. Guillemette, H. S. Skulason, T. Szkopek & M. Siaz, "Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors". *Carbon*, 49, 4204-4210, 2011.
- [70] B. Diby Osseonon, Thèse de doctorat en Chimie, "Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux à base de graphène pour l'environnement et la conversion d'énergie", Université du Québec à Montréal, 2018.
- [71] M. Biron, Thèse de maîtrise des sciences appliquées (génie physique), "Croissance et transfert de graphène pour la fabrication d'électrodes transparentes", Université de Montréal, 2013.
- [72] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus & J. Kong, "Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition", *Nano letters*, 9(1), 30-5, 2009.
- [73] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi & B. H. Hong, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", *Nature*, 457(7230), 706-710, 2009.
- [74] H. J. Park, J. Meyer, S. Roth & V. Skákalová, "Growth and properties of few-layer graphene prepared by chemical vapor deposition. *Carbon*", 48(4), 1088-1094, 2010.
- [75] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y. J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J. H. Ahn, B. H. Hong & S. Iijima, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes", *Nature nanotechnology*, 5(8), 574-578, 2010.
- [76] S. Pei & H. M. Cheng, "The reduction of graphene oxide", *Carbon. N. Y.*, 50, 3210- 3228, 2012.
- [77] H. Bai, C. Li & G. Shi, "Functional composite materials based on chemically converted graphene", *Adv. Mater.*, 23, 1089-1115, 2011.
- [78] S.N. Alam, N. Sharrna & L. Kumar, "Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)*", *Graphene*, 6, 1-18, 20 17.
- [79] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker & S. Seal, "Graphene based materials: Past, present and future", *Prog. Mater. Sei*, 56, 1178-1271, 2011.
- [80] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii et al., "Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons", *Nature*, 458, 7240, 872-876, 2009.

- [81] B. Gurzyda, T. Buchwald, M. Nocut1, A. Bqk:owicz & P. Krawczyk, "Graphene material preparation through thermal treatment of graphite oxide electrochemically syntbesized in aqueous sulfuric acid", RSC. Adv., 7, 19904-19911, 2017.
- [82] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina & Y.S. Kang, "Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review", Crit. Rev. Solid State Mater. Sei., 35, 52-71, 2010.
- [83] M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yang & S. Nutt, "Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites", J. Mater. Chem., 19, 7098-7105, 2009.
- [84] D. Akinwande, L. Tao, Q. Yu, X. Lou, P. Peng & D. Kuzum, "Large-Area Graphene Electrodes: Using CVD to facilitate applications in commercial touchscreens, flexible nanoelectronics, and neural interfaces. ", IEEE Nanotechnol. Mag., 9, 6-14, 2015.
- [85] S. POULIER, "Bendable smartphones are coming! Devices with screens made from graphene are so flexible they can be worn like a BRACELET", (2016). <http://www.dailymail.co.uk/sciencetech/article-3607191/Bendable-smartphones-coming-Devices-screens-graphene-flexible-worn-like-BRACELET.html> (accessed April28, 2017).
- [86] J.A. Garrido, "Graphene points to improved retinal implants", (2014). <http://optics.org/news/5/9/52> (accessed January 22, 2017).
- [87] M. J. Nine, M. A. Cole, L. Johnson, D. N. H. Tran & D. Losic, "Robust Superhydrophobic Graphene-Based Composite Coatings with Self-Cleaning and Corrosion Barrier Properties", ACS. Appl. Mater. Interfaces., 7, 28482-28493, 2015.
- [88] Q. Tang, X. Wang, P. Yang & B. He, "A Solar Cell That Is Triggered by Sun and Rain", Angew. Chem. Int. Ed., 55, 5243-5246, 2016.
- [89] H. Yuana, Q. Jiaoa, J. Liua, X. Liua, H. Yanga, Y. Zhaoa, et al., "Ultrathin-walled Co9S8 nanotube/reduced graphene oxide composite as an efficient electrocatalyst for the reduction of triiodide", J. Power Sources., 336, 132-142, 2016.
- [90] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, & A. A. Firsov, "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene", Nature, 438(7065), 197-200, 2005.
- [91] P. Drude, "Annalen Der Physik", 306, 566, 1900.
- [92] B. Stjerna, E. Olsson & C. G. Granqvist, " ", Journal of Applied physics 76, 3797, 1994.
- [93] K. Lagha-Menouer, Thèse de doctorat "Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD", Université de Tizi-Ouzou, 2011.
- [94] S. S. Shinde, P. S. Shinde, S. M. Pawar, A. V. Moholkar, C. H. Bhosale & K. Y. Rajpure, "Physical properties of transparent and conducting sprayed fluorine doped zinc oxide thin films", Solid State Sciences, 10, 9, 1209-1214, 2008.
- [95] N. Ziani, Thèse de Magistère –Microélectronique, "Effet de la couche antireflet à base d'un TCO sur les cellules solaires à hétérojonction à base de silicium", Université de Tizi-Ouzou, 2013.
- [96] C. Mayousse, Thèse de doctorat "Élaboration d'électrodes transparentes souples à base de nanofils métalliques", Université de Grenoble, 2015.
- [97] www.nanomarkets.net
- [98] J. Garnier, Thèse de doctorat "Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltailques", ParisTech d'Angers, 2010.
- [99] G. Laurans, Thèse de doctorat "Electrode transparente en nanofils d'argent : intégration dans les cellules et modules photovoltaïques organiques sur substrat souple", Université de Bordeaux, 2016.

- [100] V. E. Sandana, D. J. Rogers, F. Hosseini Teherani, P. Bove & M. Razeghi, "*Graphene versus Oxides for transparent electrode applications*", *Oxide-based Materials and Devices*, IV, 8626, 862603, 1-9, 2013.
- [101] T. Ackermann, S. Sahakalkan, I. Kolaric, E. Westkämper & S. Roth, "*Technical requirements, manufacturing processes and cost efficiency for transparent electrodes based on silver nanowires and carbon nanotubes*", *Nanoeng. Fabr. Prop. Opt. Devices XII*, vol. 9556, p. 955602, 2015.
- [102] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, & A. G. MacDiarmid, "*Electrical conductivity in doped polyacetylene*", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, no. 17, pp. 1098-1101, 1977.
- [103] M. G. Kang & L. Guo, "*Nanoimprinted Semitransparent Metal Electrodes and Their Application in Organic Light-Emitting Diodes*", *Advanced Materials*, vol. 19, pp. 1391-1396, 2007.
- [104] J. Van de Groep, P. Spinelli, and A. Polman, "*Transparent conducting silver nanowire networks*", *Nano Letters*, vol. 12, pp. 3138-44, 2012.
- [105] E. C. Garnett, W. Cai, J. J. Cha, F. Mahmood, S. T. Connor, M. Greyson Christoforo, Y. Cui, M. D. McGehee & M. L. Brongersma, "*Self-limited plasmonic welding of silver nanowire junctions*", *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 241-249, 2012.
- [106] J. H. Lee, P. Lee, D. Lee, S. S. Lee & S. H. Ko, "*Large-Scale Synthesis and Characterization of Very Long Silver Nanowires via Successive Multistep Growth*", *Crystal Growth & Design*, vol. 12, pp. 5598-5605, 2012.
- [107] J. W. G. Wilder, L. C. Venema, A. G. Rinzier, R. E. Smalley & C. Dekker, "*Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes*", *Nature*, vol. 391, no. 6662, pp. 59-62, 1998.
- [108] H. Dai, "*Carbon nanotubes: Opportunities and challenges*", *Surf. Sci.*, vol. 500, no. 1-3, pp. 218-241, 2002.
- [109] R. M. Reilly, "*Carbon Nanotubes: Potential Benefits and Risks of Nanotechnology in Nuclear Medicine*", *J. Nucl. Med.*, vol. 48, no. 7, pp. 1039-1042, 2007.
- [110] A. El Hajj, Thèse de doctorat "*Elaboration et caractérisation d'électrodes tri-couches sans indium appliquées aux dispositifs photovoltaïques organiques*", Université de Limoge, 2013.
- [111] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo & R. S. Ruoff, "*Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes*", *Nano letters*, 9(12), 4359-4363, 2009.
- [112] B. S. Wu, Y. C. Lai, Y. H. Cheng, S. C. Yu, P. Yu & G. C. Chi, "*Hybrid Multi-Layer Graphene/Si Schottky Junction Solar Cells*", 978-1-4799-3299-3/13/ IEEE, 2486-2489, 2013
- [113] Y. J. Yu, Y. Zhao, S. Ryu, L. E. Brus, K. S. Kim & P. Kim, "*Tuning the graphene work function by electric field effect*". *Nano letters*, 9(10), 3430-3434, 2009.
- [114] P. Khomyakov, G. Giovannetti, P. Rusu, G. Brocks, J. van den Brink & P. Kelly, "*First principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals*", *Physical Review B*, 79(19), 1-12, 2009.
- [115] M. G. Helander, Z. B. Wang, J. Qiu, M. T. Greiner, D. P. Puzzo, Z. W. Liu et Z. H. Lu, "*Chlorinated indium tin oxide electrodes with high work function for organic device compatibility*", *Science (New York, N.Y.)*, 332(6032), 944-947, 2011.
- [116] M. Lundstrom, C. Jeong, "*Near-equilibrium transport*", World Scientific, Singapore, 2013.
- [117] J. S. Oh, K. N. Kim, G. Y. Yeom, "*Graphene doping methods and device applications*", *J. Nanosci. Nanotechnol*, 14, 1120-1133, 2014.
- [118] Y. Shi, K. K. Kim, A. Reina, M. Hofmann, L. J. Li & J. Kong, "*Work function engineering of graphene electrode via chemical doping*", *ACS nano*, 4(5), 2689-2694, 2010.

-
- [119] W. H. Lee, J. W. Suk, J. Lee, Y. Hao, J. Park, J. W. Yang, H. W. Ha, S. Murali, H. Chou, D. Akinwande, K. S. Kim & R. S. Ruoff, "Simultaneous transfer and doping of CVD-grown graphene by fluoropolymer for transparent conductive films on plastic", *ACS nano*, 6(2), 1284-1290, 2012.
- [120] Y. Lin, X. Li, D. Xie, T. Feng, Y. Chen, R. Song, H. Tian, T. Ren, M. Zhong, K. Wang & H. Zhu, "Graphene/semiconductor heterojunction solar cells with modulated antireflection and graphene work function", *Energy Environ. Sci.*, 6, 108-115, 2013.
- [121] M. J. FATET, Thèse de doctorat, "Les recherches d'Edmond Becquerel sur la nature de la lumière entre 1839 et 1843, Histoire d'une interaction réussie entre science et photographie", Université de Lyon, 2005.
- [122] A. Labouret, P. Cumunel, J-P. Braun & B. Faraggi, "Cellules solaires-les bases de l'énergie photovoltaïque", 4^{ème} édition : 2005, 5^{ème} édition : 2010.
- [123] R. A. Messenger & J. Ventre, "Photovoltaic systems engineering", 3rd Ed., CRC Press, 2010.
- [124] P. Würfel, "Physics of solar cells", 3rd Ed., Wiley-VCH, 2016.
- [125] S. M. Sze, K. K. Ng, "Physics of semiconductor devices", 3rd Ed., Wiley & Sons, JNC, 2007.
- [126] A. Slaoui, "Nanostructures pour cellules photovoltaïques inorganiques", *Techniques de l'ingénieur*, NM 5 200, 1-10, 2010.
- [127] http://atlante.fr/blog/la-perovskite-la-pierre-philosophale-du-photovoltaïque/#_ftn2
- [128] I. S. E. Fraunhofer, "Photovoltaics report", Fraunhofer ISE, Freiburg, 1, 12, 13, 15, 2017.
- [129] J. Nelson, "The Physics of solar cells", pp. 1-14, 2003.
- [130] W. Shockley & H. J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells", *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, 510-519, 1961.
- [131] A. Richter, M. Hermle & S. W. Glunz, "Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon Solar Cells", vol. 3, no. 4, 1184-1191, 2013.
- [132] C. Petti, B. Newman, R. Brainard & J. Li, "Optimal thickness for crystalline silicon solar cells", Twin Creek Technologies, Inc.
- [133] N. Jensen, R. M. Hausner, R. B. Bergmann, J. H. Werner & U. Rau, "Optimization and characterization of amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 10, 1-13, 2002.
- [134] F. A. Padovani & R. Stratton, "Field and thermionic-field emission in Schottky barriers", *Solid-State Electronics*, 9, 695-707, 1966
- [135] N. W. Ashcroft & N. D. Mermin, "Solid State Physics", Sounders College, Philadelphia, 1976.
- [136] H. A. Bethe, "Theory of the Boundary Layer of Crystal Rectifiers", *Semiconductor Devices: Pioneering Papers*, 387-399, 1991.
- [137] S. K. Chung & N. W. Cheung, "Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics", *Appl. Phys. Lett.*, 49, 85-87, 1986.
- [138] F. J. Fonash, "A reevaluation of the meaning of capacitance plots for Schottky-barrier-type diodes", *J. Appl. Phys.*, 54, 1966-1975, 1983.
- [139] Z. Meziani & Z. Dibi, "Modelling photovoltaic modules by a numerical method and artificial neural networks", *Afr. J. Sci. Tech. Innov. Develop.*, 8(4), 331-339, 2016.
- [140] M. A. Green & A. W. Blakers, "Advantages of metal-insulator-semiconductor structures for silicon solar cells", *Solar Cells*, 8, 3-16, 1983.
- [141] S. Tongay, T. Schumann & A.F. Hebard, "Graphite based Schottky diodes formed on Si, GaAs, 4 H-SiC substrate", *Appl. Phys. Lett.*, 95, 222103 (3pp), 2009.
-

- [142] C. C. Chen, M. Aykol, C. C. Chang, A. F. J. Levi & S. B. Cronin, "*Graphene-Silicon Schottky Diodes*", Nano Lett., 11, 1863-1867, 2011.
- [143] S. Tongay, M. Lemaitre, X. Miao, B. Gila, B. R. Appleton, A. F. Hebard, "*Rectification at Graphene-Semiconductor Interfaces: Zero-Gap Semiconductor-Based Diodes*", Phys. Rev. X, 2, 011002 (pp 9), 2012.
- [144] X. Li, H. Zhu, K. Wang, A. Cao, J. Wei, C. Li, Y. Jia, Z. Li, X. Li, D. Wu, "*Graphene-on-Silicon Schottky Junction Solar Cell*", Adv. Mater., 22 (25), 2743-2748, 2010.
- [145] X. H. Miao, S. Tongay, M. K. Petterson, K. Berke, A. G. Rinzier, B. R. Appleton, A. F. Hebard, "*High Efficiency Graphene Solar Cells by Chemical Doping*", Nano Lett., 12, 2745-2750, 2012.
- [146] A. G. Aberle, "*Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review*", Prog. Photovoltaics, 8, 473-487, 2000.
- [147] X. Li, P. Sun, L. Fan, M. Zhu, K. Wang, M. Zhong, J. Wei, D. Wu, Y. Cheng, H. Zhu, "*Multifunctional graphene woven fabrics*", Sci. Rep. 2, 395 (pp 8), 2012.
- [148] X. Zhang, C. Xie, J. Jie, X. Zhang, Y. Wua, W. Zhang, "*High-efficiency graphene/Si nanoarray Schottky junction solar cells via surface modification and graphene doping*", J. Mater. Chem. A, 1, 6593-6601, 2013.
- [149] Y. Wu, X. Zhang, J. Jie, C. Xie, X. Zhang, B. Sun, Y. Wang, P. Gao, "*Graphene Transparent Conductive Electrodes for Highly Efficient Silicon Nanostructures-Based Hybrid Heterojunction Solar Cells*", J. Phys. Chem. C, 117, 11968-11976, 2013.
- [150] X. An, F. Liu, S. Kar, "*Optimizing performance parameters of graphene silicon and thin transparent graphite silicon heterojunction solar cells*", Carbon, 57, 329-337, 2013.
- [151] E. Shi, H. Li, L. Yang, L. Zhang, Z. Li, P. Li, Y. Shang, S. Wu, X. Li, J. Wei, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, Y. Fang & A. Cao, "*Colloidal Antireflection Coating Improves Graphene-Silicon Solar Cells*", Nano Lett., 13, 1776-1781, 2013.
- [152] Y. Song, X. Li, C. Mackin, X. Zhang, W. Fang, T. Palacios, H. Zhu & J. Kong, "*Role of Interfacial Oxide in High-Efficiency Graphene-Silicon Schottky Barrier Solar Cells*", Nano Lett., 15, 2104-2110, 2015.
- [153] X. Kong, L. Zhang, B. Liu, H. Gao, Y. Zhang, H. Yan & X. Song, "*Graphene/Si Schottky solar cells: a review of recent advances and prospects*", RSC Adv., 9, 863-877, 2019.
- [154] M. Parizeau, "*Réseaux de neurones*", Université Laval, Automne 2004.
- [155] C. Touzet, "*Le réseaux de neurones artificielles. Introduction et connexionnisme*", 1992.
- [156] F. Junod, M. Bornoz, "*A la découverte des réseaux de neurones*", Yverdone, 2002.
- [157] A. Borni, Thèse de magistère "*Etude et régulation d'un circuit d'extraction de la puissance maximale d'un panneau solaire*", Université de Constantine, 2009.
- [158] R. Kumar, B. R. Mehta, Mehar Bhatnagar, S. Mahapatra, S. Salkalachen & P. Jhawar, "*Graphene as a transparent conducting and surface field layer in planar Si solar cells*", Nanoscale Research Letters, 9:349, 2014.
- [159] Y. C. Lai, B. S. Wu, S. C. Yu, P. Yu & G. C. Chi, "*Doping of Monolayer Graphene for Silicon based Schottky Junction Solar Cells*", IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2436-2438, 2013.
- [160] F. Trahi, Thèse de magistère "*Prédiction de l'irradiation solaire globale pour la région de Tizi-ouzou par les réseaux de neurones artificiels*", Université de Tizi-ouzou, 2011.
- [161] G. Foggia, Thèse de doctorat, "*Pilotage optimal de système multi-sources pour le bâtiment*", Institut polytechnique de Grenoble, 2009.
- [162] K. Hornik, "*Approximation capabilities of multilayer feedforward networks*", neural networks, 4, 251-257, 1991.

- [163] Z. Meziani & Z. Dibi, "Modelling Graphene-based Transparent Electrodes for Si Solar Cells by Artificial Neural Networks". J. Nano. Electronic Physics. 10(2), 02021(6pp), 2018.
- [164] N. Touafek, Thèse de doctorat, "Contribution à l'étude d'une cellule solaire en couches minces à base de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ " Université de Constantine, 2015.
- [165] A. Gnisci, G. Faggio, G. Messina, L. Lancellotti, E. Bobeico, P. Delli Veneri, A. Capasso, T. Dikonimos & N. Lisi, "Graphene-Based Derivative as Interfacial Layer in Graphene/n-Si Schottky Barrier Solar Cells", Advances in Modelling and Analysis A, 55, 3, 144-150, 2018.
- [166] S. Riazimehr, S. Kataria, R. Bornemann, P. H. Bolívar, F. J. Garcia Ruiz, O. Engström, A. Godoy, & M. C. Lemme, "High Photocurrent in Gated Graphene–Silicon Hybrid Photodiodes", ACS Photonics, 4, 6, 2017.
- [167] T. Feng, D. Xie, Y. Lin, Y. Zang, T. Ren, R. Song, H. Zhao, H. Tian, X. Li, H. Zhu, & L. Liu, "Graphene based Schottky junction solar cells on patterned silicon-pillar-array substrate", Appl. Phys. Lett., 99, 233505, 2011.
- [168] G. Luongo, A. Grillo, F. Giubileo, L. Iemmo, M. Lukosius, C. A. Chavarin, C. Wenger & Antonio Di Bartolomeo, "Graphene Schottky Junction on Pillar Patterned Silicon Substrate", Nanomaterials, 9, 659, 2019.
- [169] J. Ahn, H. Chou & S. K. Banerjee, "Graphene- Al_2O_3 -silicon heterojunction solar cells on flexible silicon substrates", Journal of Applied Physics, 121, 163105, 2017.
- [170] S. Das, D. Pandey, J. Thomas & T. Roy, "The Role of Graphene and Other 2D Materials in Solar Photovoltaics", Adv. Mater., 31, 1802722, 2019.
- [171] Z. Arefinia, A. Asgari, "An analytical model for optimizing the performance of graphene based silicon Schottky barrier solar cells", Materials Science in Semiconductor Processing, 35, 181-188, 2015.
- [172] A. Adaine, Thèse de doctorat, "Optimisation numérique de cellules solaires à très haut rendement à base d' InGaN ", University de Lorraine, 2018.
- [173] A. M. Suhail, Thèse de doctorat, "Graphene/Silicon Schottky junction solar cells with high efficiency", University de Plymouth, 2018.
- [174] B. M. Kayes, H.A. Atwater & N.S. Lewis, "Comparison of the device physics principles of planar and radial p-n junction nanorod solar cells", J. Appl. Phys., 97(11), 114302, 2005.
- [175] J. A. Rogers, M. G. Lagally, R. G. Nuzzo, "Synthesis, assembly and applications of semiconductor nanomembranes", Nature, 477, 45, 2011.

ANNEXES

ANNEXE I-1 : Caractérisation électrique par la méthode de Van Der Pauw et effet Hall

Les propriétés électriques telles que la résistivité ρ , la mobilité μ et la concentration des porteurs de charges n , ont été déterminées en utilisant le principe de l'effet Hall avec l'exploitation des équations de Van der Pauw appliquées sur un échantillon comprenant quatre contacts électriques (Figure ANX I-1). D'autre part, des mesures similaires sont réalisées sous l'influence d'un champ magnétique pour les mesures par Effet Hall. Un courant est injecté entre deux contacts et une tension est mesurée aux deux autres bornes. Les mesures sont répétées entre les différentes bornes. La valeur de la résistance surfacique R_S résulte de ces mesures. Le schéma de la figure ANX I-1. 1 représente la disposition des contacts utilisés sur un échantillon de forme carré.

La résistance dépendant des différentes bornes de chaque tension mesurée est calculée. Puis une résistance moyenne dépendant du point A (moyenne de la résistance de V_{ab} , V_{ac} et V_{da}) et du point B (V_{bc} , V_{cd} et V_{bd}) appelées R_A et R_B sont calculées.

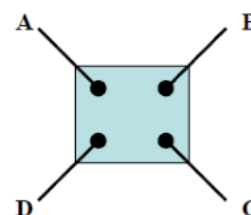


Figure ANX I-1. Motif de Van der Pauw.

D'après la méthode Van der Pauw, la résistance surfacique R_S se déduit de la résolution de l'équation ANX I-1. 1 en injectant les valeurs de R_A et R_B :

$$\exp(-\pi R_A / R_S) + \exp(-\pi R_B / R_S) = 1 \dots\dots\dots \text{ANX I-1. 1}$$

En connaissant l'épaisseur d de notre échantillon, on en déduit la résistivité ρ selon la relation :

$$\rho = R_S \cdot d \dots\dots\dots \text{ANX I-1. 2}$$

D'après la théorie de l'Effet Hall, la concentration surfacique des porteurs n_S [cm^{-2}] est calculée avec la relation ANX I-1. 3. Des mesures tensions sont effectuées en appliquant un champ magnétique. Les mesures sont répétées en inversant la direction du champ pour connaître le type de porteurs : électrons ou trous.

$$n_S = \frac{I \cdot B}{e \cdot V_H \cdot y} \dots\dots\dots \text{ANX I-1. 3}$$

Où : I : courant injecté.

B : champ magnétique.

e : la charge électrique élémentaire de l'électron de $1,6 \cdot 10^{-19}$ C.

V_H : la tension de Hall mesurée.

y : valeur géométrique de notre échantillon.

La concentration de porteurs volumique n_V [cm^{-3}] est le rapport de n_S par l'épaisseur : $n_V = n_S / d$.

Finalement avec les valeurs de n_S et R_S , la mobilité μ des porteurs est calculée suivant la relation ANX I-1. 4 :

$$\mu = \frac{1}{e \cdot n_S \cdot R_S} \dots\dots\dots \text{ANX I-1. 4}$$

Réf: L.J. Van Der Pauw, "A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape", Philips Technical Review, Vol. 26, N° 8, 1958.

ANNEXE I-2 : Echantillons de GRAPHENE sur marché

Goodfellow
Votre fournisseur international de matériaux

Graphène - Produits Standard -

Nous fournissons depuis nos stocks les formes suivantes :



Encre



Film



Poudre

GR001005 Film de Graphène

Epaisseur : 0,018 mm, L'épaisseur de la monocouche : 0.345nm, Substrat : Feuille de cuivre - 0.018mm d'épaisseur, Morphologie du film : Monocouche continue > 95%, La résistance de la feuille : Av. <250-400 ohms/sq (après transfert), Mobilité : >3500cm²/Vs, Transmittance : >97%, Taille du domaine : 10-20µm, Condition : Nanomatériaux

GR001010 Film de Graphène

Epaisseur : 0,525 mm, L'épaisseur de la monocouche : 0.345nm, Substrat : SiO₂ (300nm)/Si Wafer (Standard), Morphologie du film : Monocouche continue > 95%, La résistance de la feuille : Av. <250-400 ohms/sq (après transfert), Mobilité : ~1500cm²/Vs, Transmittance : >97%, Taille du domaine : 10-20µm, Condition : Nanomatériaux

GR001020 Film de Graphène

Epaisseur : 0,250 mm, L'épaisseur de la monocouche : 0.345nm, Substrat : PET, Morphologie du film : Monocouche continue > 95%, La résistance de la feuille : Av. <250-400 ohms/sq (après transfert), Mobilité : ~1500cm²/Vs, Transmittance : >97%, Taille du domaine : 10-20µm, Condition : Nanomatériaux

GR001030 Film de Graphène

Epaisseur : 0,500 mm, L'épaisseur de la monocouche : 0.345nm, Substrat : Verre Quartz, Morphologie du film : Monocouche continue > 95%, La résistance de la feuille : Av. <250-400 ohms/sq (après transfert), Mobilité : ~1500cm²/Vs, Transmittance : >97%, Taille du domaine : 10-20µm, Condition : Nanomatériaux

GR001040 Film de Graphène

Epaisseur : 0,500 mm, Support : Polymère amovible, L'épaisseur de la monocouche : 0.345nm, Transmittance : >97%, Etat : Transfert facile, Condition : Nanomatériaux

GR001410 Film de Graphène

Epaisseur : 0,1 mm, Etat : Monocristal, Condition : Nanomatériaux

GR006020 Poudre de Graphène

Densité apparente : 2,15 %, Taille de la surface des plaquettes : 0,3-5 µm, Epaisseur des plaquettes : <50 nm, Fonctionnalisé Avec : Oxygène, Condition : Nanomatériaux

GR006062 Poudre de Graphène

Densité apparente : 2,15 %, Taille de la surface des plaquettes : 0,3-5 µm, Epaisseur des plaquettes : <50 nm, Fonctionnalisé Avec : Ammoniac, Condition : Nanomatériaux

GR006082 Poudre de Graphène

Densité apparente : 2,15 %, Taille de la surface des plaquettes : 0,3-5 µm, Epaisseur des plaquettes : <50 nm, Fonctionnalisé Avec : Argon, Condition : Nanomatériaux

GR006092 Poudre de Graphène

Densité apparente : 2,15 %, Taille de la surface des plaquettes : 0,3-5 µm, Epaisseur des plaquettes : <50 nm, Fonctionnalisé Avec : Vapeur d'Acide, Condition : Nanomatériaux

GR006094 Poudre de Graphène

Pureté : >99.8 %, Densité apparente : 0,030 g.cm⁻³, Epaisseur des plaquettes : 1+/-0.7 nm (3 +/- 2 couches), Condition : Nanomatériaux, Condition : Production Verte

GR006096 Poudre de Graphène

Pureté : >90 %, Densité apparente : 0,030 g.cm⁻³, Epaisseur des plaquettes : 3+/-2 nm (9 +/- 6 couches), Condition : Nanomatériaux, Condition : Production Verte

GR501012 Film d'Oxyde de Graphène

Epaisseur : 0,0135 mm, Tolérance : ±0.0015mm, Support : Filtre Millipore, Support Thickness : 105 Micron, Support Porosity (%) : 70, Condition : Nanomatériaux

GR506050 Poudre d'Oxyde de Graphène

Particules moyennes : 285 microns, Condition : Réduit, Condition : Nanomatériaux

GK00NK10 Encre de Graphène

Teneur en Matières Solides : 40 %, Viscosité : 5,5 Pa.s, Épaisseur (liquide) : 13 Micron, Épaisseur (sec) : 7 Micron, Résistivité Surfactive : 12 Ohms/carré, Couleur : Noir, Condition : Nanomatériaux

ANNEXE II-1 : Notion de résistance carrée et mesure quatre pointes

La résistance carrée ($R_{\square}$), appelée aussi "Sheet Resistance" (R_{sh}), est une grandeur qui n'est utilisable que pour des films minces, considérés de ce fait comme des entités à deux dimensions. C'est une résistance de surface : le courant circule le long du plan du film (horizontalement) et non pas verticalement. Dénommée résistance par carré ou simplement résistance carrée en français, cette grandeur permet de s'affranchir des dimensions du film puisque ce n'est autre que la résistance mesurée entre deux contacts parfaits situés sur les côtés opposés d'un carré théorique, la taille de ce carré n'étant pas importante. Son unité devrait donc être le Ohm, cependant pour éviter toute confusion avec la résistance, l'unité spécifique de résistance carrée est le Ohm/carré ou $\Omega/\square$. De façon pratique, la détermination d'une résistance carrée se fait par la mesure de la chute de tension aux bornes de celle-ci suite à l'injection d'un courant calibré. L'instrument de mesure (un multimètre) comporte donc à la fois un générateur de courant et un voltmètre. La résistance carrée est mesurée expérimentalement via un dispositif quatre pointes (exemple : modèle JIPELEC SRM 200). Ainsi, quatre pointes alignées et équidistantes sont appliquées par simple pression sur la surface de l'échantillon à analyser comme illustré en Figure ANX II-1. Un courant I est injecté par les pointes externes à l'aide d'une source de courant, créant ainsi une variation de potentiel. La mesure de la tension aux bornes des deux pointes centrales permet de déterminer la résistance carrée $R_{\square}$ grâce aux relations suivantes :

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} \dots \dots \dots \text{ANX II-1. 1}$$

ρ : la résistivité du film.

d : l'épaisseur du film.

La valeur de la résistivité ρ est liée aux mesures de I et V par la relation :

$$V = I \cdot \rho \cdot \frac{\ln 2}{2 \pi \cdot d} \dots \dots \dots \text{ANX II-1. 2}$$

D'où :

$$\rho = 4.53 \cdot d \cdot \frac{V}{I} \dots \dots \dots \text{ANX II-1. 3}$$

En remplaçant la valeur de la résistivité ρ dans la formule ANX II.1, nous obtenons :

$$R_{\square} = RCF \cdot \frac{V}{I} \dots \dots \dots \text{ANX II-1. 4}$$

Avec $RCF = 4.53$ (Resistivity Correction Factor) est un coefficient correctif sans dimension caractéristique de la géométrie de l'échantillon, de son épaisseur et de la position des pointes lors de la mesure. Si la distance entre les pointes est très petite par rapport à la surface mesurée (considérée comme infinie) le RCF est de 4,53. Typiquement, pour des électrodes de $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ le RCF utilisé est de 4,414. Ainsi la valeur de résistance carrée obtenue prend déjà en compte la dimension de l'échantillon, ce qui rend les valeurs comparables quelle que soit la taille substrat.

Réf: [93]

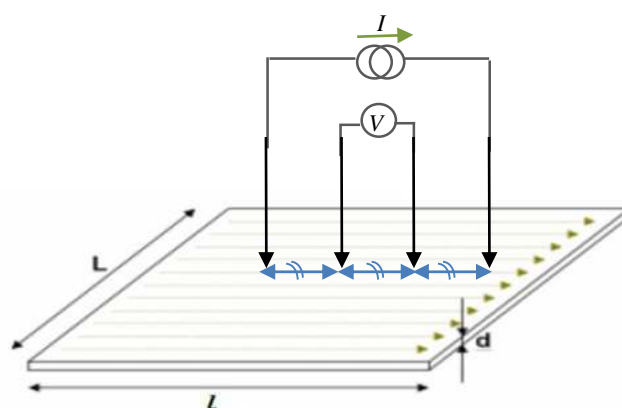


Figure ANX II-1. Schéma de principe pour la mesure quatre pointes.

ANNEXE II-2 : Notion de transmittance et mesure par spectroscopie UV-Vis-NIR

Généralement les spectres de transmission ont été réalisés avec un spectromètre *UV-Vis-NIR*. Il est constitué de lampes comme source lumineuse, de monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de détecteurs. Ce spectromètre est équipé d'un double faisceau qui permet de soustraire l'influence du substrat et d'acquérir le spectre de transmission de la seule couche étudiée. Le graphique de la figure ANX II-2(a) donne l'exemple d'un spectre de transmission pour un dépôt d'oxyde d'étain dopé avec 1% de fluor. On définit T_{moy} comme la valeur moyenne de la transmission dans le domaine du visible, i.e. de 400 nm à 800 nm. Dans notre exemple, T_{moy} égale à 90 %.

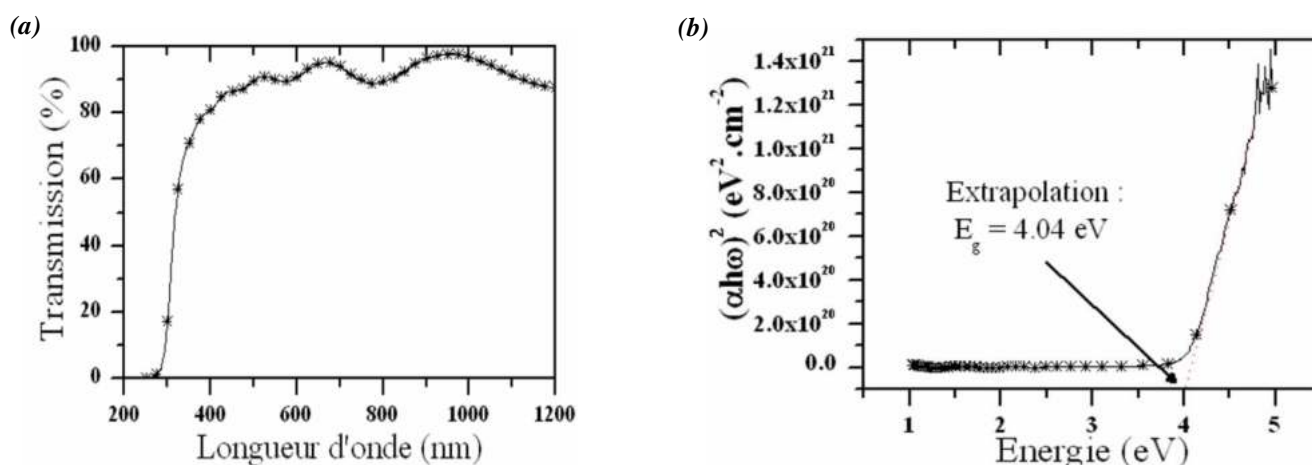


Figure ANX II-2. (a) Spectre de transmission d'une couche d'oxyde d'étain dopé avec 1% de fluor. (b) Graphique de $(\alpha \cdot \hbar \cdot \omega)^2$ en fonction de l'énergie du spectre électromagnétique, la courbe en pointillé représente l'extrapolation linéaire pour en déduire la valeur de E_g [98].

D'après les lois de l'optique, le coefficient d'absorption α (cm^{-1}) est défini par la relation ci-dessous (Avec T [%] le coefficient de transmission et R [%] le coefficient de réflexion) :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1-R}{T} \right) \dots \dots \dots \text{ANX II-2.1}$$

Le coefficient d'absorption est dépendant de la longueur d'onde mais dans le domaine du visible il reste sensiblement constant. Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs, et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, la formule ANX II-2.2 relie l'énergie de la bande interdite E_g au coefficient d'absorption α :

$$(\alpha \cdot \hbar \cdot \omega)^2 = C^{ste} \cdot (\hbar \cdot \omega - E_g) \dots \dots \dots \text{ANX II-2.2}$$

Avec ω : la pulsation de l'onde incidente du spectre électromagnétique.

En extrapolant la courbe pour $(\alpha \cdot \hbar \cdot \omega)^2 = 0$, droite en pointillé sur le graphique de la figure ANX II-2(b), nous en déduisons la valeur de E_g .

Réf: [98]

ANNEXE II-3 : Méthodes de dépôt des TCO en couche mince

Les couches minces des oxydes transparents conducteurs sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ces matériaux. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques (Figure ANX II-3).

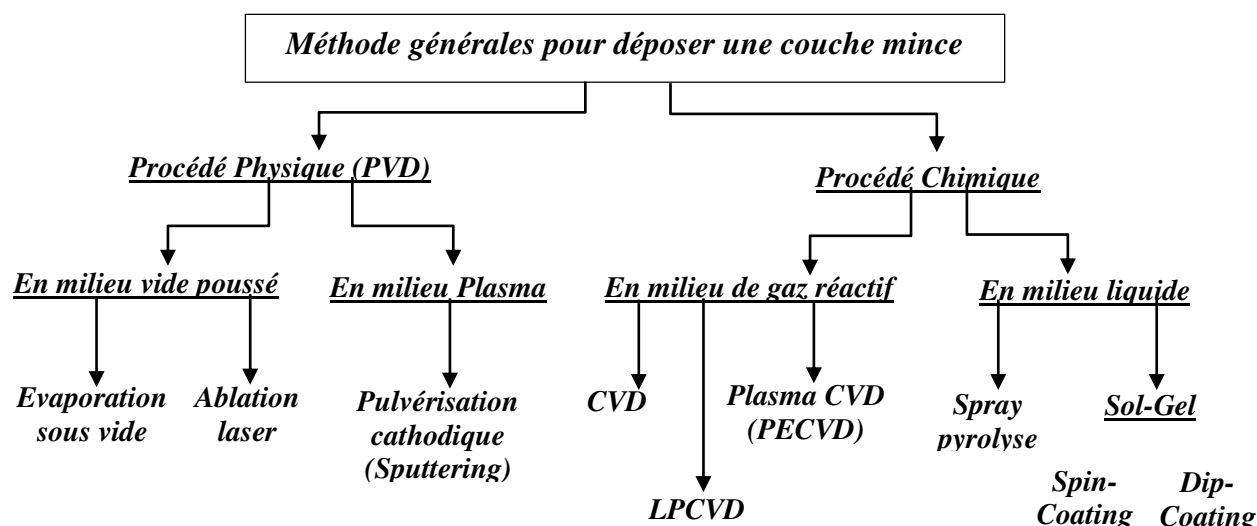


Figure ANX II-3. Classification des procédés de dépôt de couche minces [95].

Dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition)

Le dépôt de couches minces par la technique d'évaporation ou sublimation thermique sous vide consiste à chauffer un creuset contenant le matériau à évaporer, puis le condenser sur un substrat. La technique est basée sur le fait que lorsqu'on abaisse la pression, la température d'évaporation d'un matériau diminue, car sa pression de vapeur devient supérieure à la pression dans l'enceinte. Ainsi l'échauffement permet à la matière d'atteindre son point de fusion puis, dans un second temps son point de vaporisation ou de sublimation dans certains cas. D'autre part une faible pression permet d'éviter la contamination de la couche mince par les composés indésirables. Donc cette méthode consiste en la formation du film mince par évaporation puis condensation du matériau sur un substrat.

Pulvérisation cathodique (Sputtering)

La pulvérisation cathodique est une technique qui synthétise un matériau sur un substrat à partir d'une source solide appelée cible. L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur au sein d'une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma froid. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière. Elles communiquent alors leur quantité de mouvement, provoquant ainsi la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat et forment le film. La vitesse de croissance étant élevée, l'incorporation d'impuretés est moindre.

CVD (Chemical Vapor Deposition)

Le dépôt par *CVD* (Chemical Vapor Deposition) est un procédé utilisé dans de nombreux domaines. Il est souvent utilisé dans l'industrie du semi-conducteur. Dans un procédé *CVD* typique, le substrat maintenu à une température fixe est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Cette technique peut, entre autres, être réalisée sous pression réduite. De nombreuses méthodes parallèles se sont développées telles que la *LPCVD* : Low pressure chemical vapour deposition, *PECVD* : Plasma enhanced chemical vapour deposition, etc.

Spray pyrolyse

La technique de pulvérisation chimique réactive spray est un processus technique de traitement et est utilisée dans la recherche pour préparer des couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne le coût d'équipement). C'est une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition, et elle n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité.

"Spray pyrolyse" est le nom le plus courant donné à cette technique. Spray : indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur, Pyrolyse : vient de pyrolytique et indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une chambre à réaction sous vide. Le dépôt de couches minces par Spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé. L'impact des gouttelettes sur le substrat conduit à la formation de structure sous forme d'une couche fine.

Procédé Sol-gel

A partir d'une solution chimique contenant le précurseur, deux types de procédés peuvent être utilisés pour former des films minces : le trempage (Dip-coating) et la centrifugation ou tournette (Spin-coating). Le premier consiste à tremper le substrat dans la solution afin de laisser une fine couche à sa surface. La vitesse verticale de trempage du substrat y influence l'épaisseur de la couche. Pour le second, le film résulte de la rotation du substrat où l'on a déposé la solution. En contrôlant la vitesse de rotation, l'accélération et les propriétés de la solution, l'épaisseur peut être ajustée assez précisément. Dans les deux cas, l'évaporation du solvant est très rapide. La dernière étape pour les deux techniques consiste à réaliser un traitement thermique de la couche pour assurer le retrait complet du solvant.

Les différentes techniques employées pour le dépôt des couches minces influencent différemment les propriétés de ces dernières. Un récapitulatif des propriétés des *TCO* en fonction de leur technique de dépôt a été réalisé sous forme de tableau (Tableau ANX II-3).

TCO	Méthode de dépôt	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	T_{moy} (%)	f ($10^{-3} \Omega^{-1}$)	E_g (eV)	n (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/(\text{V.s})$)
SnO ₂	Spray	4.3×10^{-3}	97	1.45	4.11		
SnO ₂	Sputtering	6.1×10^{-3}	95	56.4	4.13	1.3×10^{20}	7.7
SnO ₂ :F	Spray	5×10^{-4}	>80		4.41	4.6×10^{20}	28
SnO ₂ :F	CVD	1.9×10^{-3}	80	1.09		3.5×10^{20}	19
SnO ₂ :F	Spray CVD	4×10^{-4}	85	24.6	4.05		
Cd ₂ SnO ₄	Sputtering	5×10^{-4}	>80			5×10^{20}	40
Cd ₂ SnO ₄	Spray	2.4×10^{-4}	93		3.3	1×10^{20}	45
SnO ₂ :Sb	Spray	1×10^{-3}	85	19.6	3.75	7×10^{20}	10
SnO ₂ :Sb	Sputtering	8.6×10^{-3}	86.5	0.41			
In ₂ O ₃	Thermal ev.	2×10^{-4}	>90		3.56	4×10^{20}	70
In ₂ O ₃	Spray	9.75×10^{-3}	87.5	0.75			
In ₂ O ₃	PLD	2×10^{-4}	86			9×10^{20}	37
In ₂ O ₃ :F	Sputtering	6.7×10^{-4}	>80	3.5		6×10^{20}	16
In ₂ O ₃ :Mo	Sputtering	5.9×10^{-4}	90	7.7	4.3	5.2×10^{20}	20.2
ITO	e-beam ev.	2.4×10^{-4}	90		3.85	8×10^{20}	30
ITO	Sputtering	2.4×10^{-4}	95	70.4	4	1×10^{20}	12
ITO	Spray CVD	1.5×10^{-4}	90	116	3.9		
ITO	Sol-gel	5×10^{-3}				1.9×10^{20}	12
ITO	PLD	8.5×10^{-5}	85	72.9		1.4×10^{21}	53.5
ZnO	Sputtering	2×10^{-3}	>80	4		1.2×10^{20}	16
ZnO	ALD	4×10^{-3}				4.3×10^{20}	33
ZnO:In	Sputtering	2×10^{-2}	>80	3.29		7×10^{19}	1.9
ZnO:Ga	Sputtering	0.03	>85		3.59	10×10^{20}	10
ZnO:Ga	Spray	2×10^{-3}	>82	6.87	3.4		
ZnO:Al	Sputtering	0.01	90		3.52	4.7×10^{20}	1.47
ZnO:Al	CVD	3.3×10^{-4}	85	49.2		8×10^{20}	35

Tableau ANX II-3. Propriétés de TCO de type n déposés avec différentes techniques.

Réf: [98].

ANNEXE II-4 : Performances de quelques exemples de GTE

Material	Details	Deposition/Transfer Techniques	Sheet Resistance ($\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$)	Transmission (%)
CVD graphene	HNO ₃ doping	Dry transfer/thermal release tape	~30 (4-layers)	90
	Cu catalyst	Polymer-free transfer	810 (1-layer) 230 (4-layers)	97.4 (1-layer) 89.4 (4-layers)
	Cu catalyst, HNO ₃ doping	Clean-lifting transfer	50 (4-layers)	~90 (4-layers)
	Cu catalyst	Roll-to-Roll green transfer	97.5	5.2k
	Ni catalyst	Wet transfer	500	75
	No catalyst	Direct CVD	370–510	82
	No catalyst, 400–600 °C	Direct CVD	5.2k	84.6
	Ni/C films on dielectrics	Transfer-free growth	50	96
	Cu-Ni alloy	Wet transfer	409	96.7
	Layer-by-layer, acid-doping	Wet transfer	80 (4-layers)	90 (4-layers)
rGO	Dual n-doping (NH ₂ -SAMs/DETA)	Wet transfer	86 ± 39	96
	Thermal reduction of GO	Spin-coating	10 ² –10 ³	80
	rGO/POEGMA layer	Dip-coating	23.8k	90
	Thermal reduction of GO	Filtration	43k	95
	Thermal reduction of GO	Dip-coating	1.8 ± 0.08k	70.7
Graphene/CNT	Graphene growth on SWNT	Wet transfer	300	96.4
	Graphene flake/SWNT	Filtration	100	80
	CVD Synthesis	Wet transfer	~600	95.8
	Thermal reduction of rGO on MWNT	Electrostatic adsorption	151k	93
	Chemically converted graphene/SWNT hybrid suspension	Spin-coating	636	92
	Ultralarge GO/SWNT	Langmuir-Blodgett	180–560	77–86
Graphene/metallic nano-structure	CVD graphene on AgNW	-	22	88
	AgNW on GP	-	33	94
	GP on AgNW	-	64 ± 6.1	93.6
	Roll-to-roll encapsulation	-	8	94
	Graphene/CuNW-Core/shell structure	-	36	79
	Graphene/CuNW Embedded structure	-	25	82
	Ag-mesh/Graphene	-	5.39 (GP on mesh) 4.54 (Mesh on GP)	88.1 (GP on mesh) 89.3 (Mesh on GP)
Graphene/organics	Graphene/PEDOT:PSS, hybrid ink	Spray coating	600	80
	rGO/PEDOT:PSS, hybrid ink	Filtration	2.3k	80
	PEDOT:PSS supporting layer on CVD graphene	Wet transfer	80 ± 4	84.6
Graphene/inorganics	CVD graphene on ITO film	-	76.46	88.25
	ITO nanoparticle on CVD graphene	-	522.21	85

Tableau ANX II-4. Performances des électrodes conductrices transparentes à base de matériaux liés au graphène. CVD : dépôt chimique en phase vapeur, DETA : diéthylènetriamine, rGO : oxyde de graphène réduit, CNT : nanotubes de carbone, SWNT : nanotubes de carbone à paroi simple, MWNT : nanotubes de carbone à parois multiples, NW : nanofil, GP : graphène, (PEDOT: PSS): poly (3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au polystyrène sulfonate, ITO : oxyde d'indium dopé d'étain.

Réf: Y. S. Woo, "Transparent Conductive Electrodes Based on Graphene-Related Materials", Micromachines, 10, 13, 2019.

ANNEXE III-1 : Meilleures rendement des différentes technologies de cellules solaires

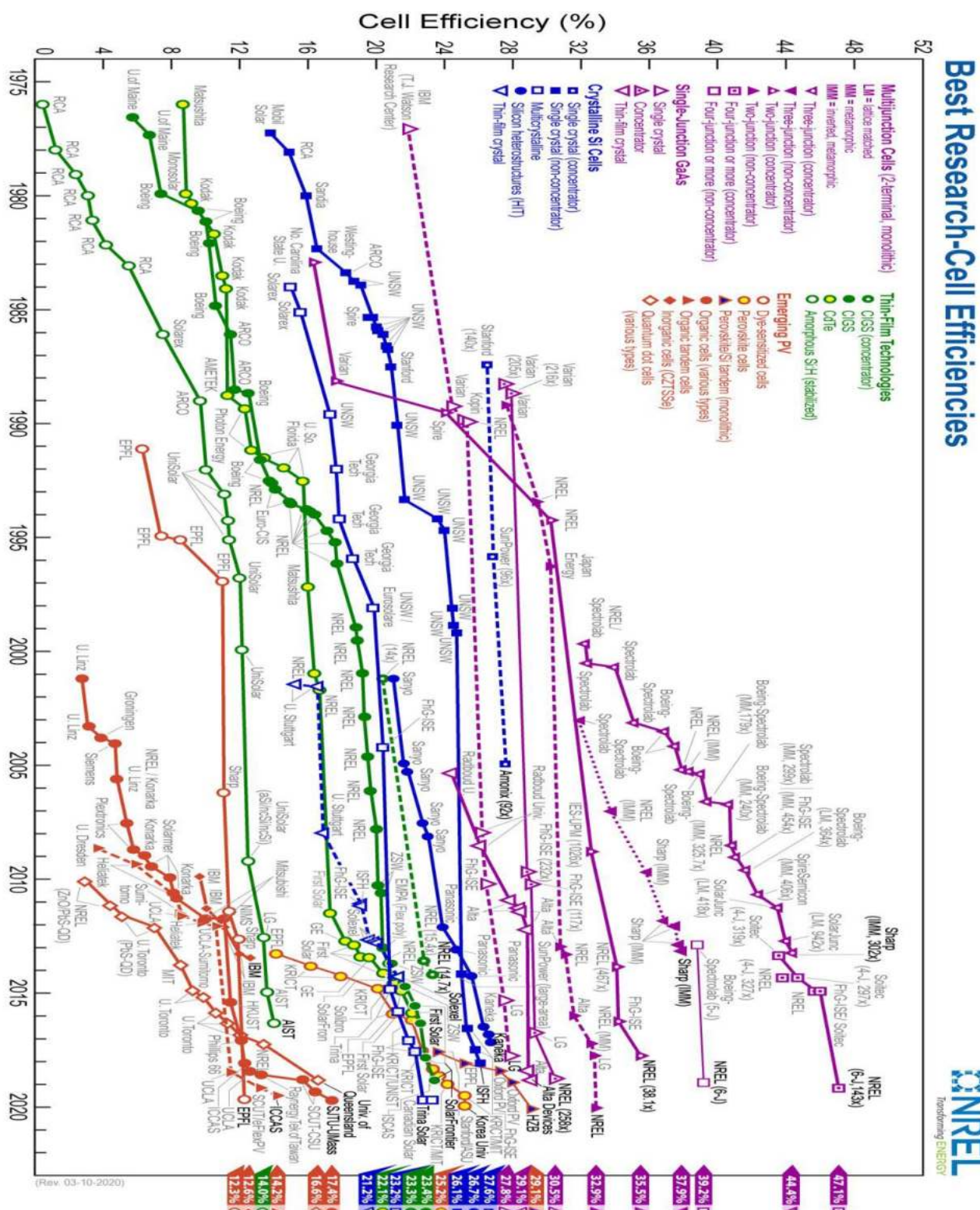


Figure ANX III-1. Meilleures rendement des différentes technologies de cellules solaires.

Réf: NREL: National Renewable Energy Laboratory.

ANNEXE III-2 : Hauteur de la barrière Schottky et facteur d'idéalité de quelque exemple de Contact Schottky : graphène/semi-conducteur.

Substrate	Device type	SBH (eV)	Ideality factor	Substrate doping (cm ⁻³) or resistivity (Ω-cm). Notes
n-Si	Graphite/n-Si	0.40	1.25-2.0	1×10 ¹⁵ cm ⁻³
	Bilayer graphene/n-Si	0.41	4.89-7.69	2.4×10 ¹⁵ cm ⁻³
	4-layer graphene/n-Si	0.52-0.67	1-2	0.295 Ω×cm
	Few-layer graphene/n-Si	0.78	1.57	1.5-3×10 ¹⁵ cm ⁻³
	Few-layer graphene/n-Si	0.6	1.94	4-6 Ω×cm. Si nanowires.
	Graphene/n-Si	0.86	1.2-5	2-6×10 ¹⁵ cm ⁻³
	Graphene/n-Si	0.62	1.08	1×10 ¹⁶ cm ⁻³
	Graphene/n-Si	0.57	1.5	CVD graphene on etched Cu
	Graphene/n-Si	0.69	1.46	1×10 ¹⁵ cm ⁻³ , exfoliated graphene
	Graphene/n-Si	0.83	2.53	1×10 ¹⁵ cm ⁻³ , CVD graphene
	Graphene/n-Si	0.79	na	1-10 Ω×cm. E _F pinned
	Graphene/n-Si	0.32	na	0.1-1×10 ¹⁶ cm ⁻³
	Graphene/n-Si	0.79	1.6-2	0.8-1×10 ¹⁵ cm ⁻³
	Graphene/n-Si	0.89	1.3-1.5	0.8-1×10 ¹⁵ cm ⁻³
	Graphene/n-Si	0.833-0.858	1.56-1.58	Graphene doped with TFSA
	Graphene/n-Si	0.79	1.41	0.05-0.2 Ω×cm
	Graphene/n-Si	0.71	3.7	5×10 ¹⁴ cm ⁻³
	Graphene/n-Si	0.407	1.1	1-10 Ω×cm
	Graphene/n-Si			1×10 ¹⁶ cm ⁻³
p-Si	Bilayer graphene/p-Si	0.44	29.67-33.50	1.25×10 ¹⁴ cm ⁻³
	4-layer graphene/n-Si	0.61-0.73	1-2	21 Ω-cm
	rGO/p-Si	0.47	na	10 nm thick rGO flakes on p-Si
	Graphene/p-Si	0.48	na	3×10 ¹⁶ cm ⁻³
	Graphene/p-Si	0.51	na	0.1-1×10 ¹⁶ cm ⁻³
	Graphene/p-Si	0.44-0.47	1.3-2.1	1-10 Ω×cm
	Graphene/p-Si	0.74	1.31	1.5×10 ¹⁵ cm ⁻³
	Graphene/p-Si	0.652	4.88	1-10 Ω×cm
GaAs	Graphite/n-GaAs	0.60	1.25-2.0	3×10 ¹⁶ cm ⁻³
	Graphene/n-GaAs	0.79	1.2-5	3-6×10 ¹⁶ cm ⁻³
GaN	Few-layer graphene/n-GaN	0.74	2.9	1×10 ¹⁶ cm ⁻³
	Few-layer graphene/n-GaN	0.70	2.4	1×10 ¹⁶ cm ⁻³ . Two days 900K anneal
	Graphene/n-GaN	0.73	1.2-5	1-3×10 ¹⁶ cm ⁻³
	Graphene/n-GaN	0.72		Undoped substrate.
	Graphene/GaN	0.90*	1.32	*Eq (33)-(35) fit in forward bias
	Graphene/n-GaN	0.33	na	6×10 ¹⁸ cm ⁻³ barrier analysis with self-developed model with interface states
	Graphene/p-GaN	0.40	na	4.5×10 ¹⁷ cm ⁻³ barrier analysis with self-developed model with interface states
CdS	Graphene/n-CdS	0.4*	1.37	n-CdS nanowires. * turn-on voltage
SiC	Graphite/n-4H-SiC	1.15	na	1×10 ¹⁶ cm ⁻³
	Graphite/n-4H-SiC	0.85		Exfoliated graphene on SiC
	Graphene/4H-SiC(0001)	0.36	na	Epitaxial graphene on SiC
	Graphene/n-4H-SiC	0.91	1.2-5	1-3×10 ¹⁷ cm ⁻³

Tableau ANX III-2. Hauteur de la barrière Schottky et facteur d'idéalité de quelque exemple de Contact Schottky : graphène/semi-conducteur.

Réf: A. Di Bartolomeo, "Graphene Schottky diodes: an experimental review of the rectifying graphene/sicemonductor heterojunction", University degli Studi di Salerno, Italy, 2015.

ANNEXE IV-1 : Fonction d'activation des réseaux de neurones

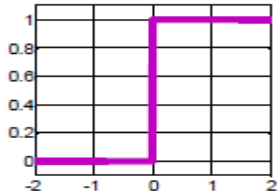
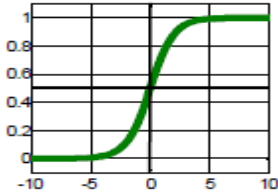
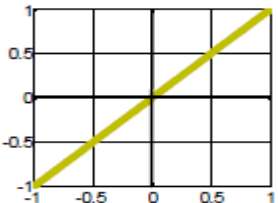
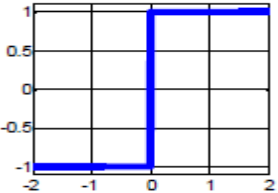
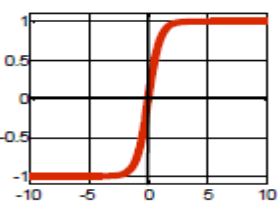
Nom de la fonction	Relation d'entrée / sortie	L'allure
Seuil	$D = 0 \text{ si } \tilde{x} < 0$ $D = 1 \text{ si } \tilde{x} \geq 0$	
Sigmoïde	$D = \frac{1}{1+e^{-\tilde{x}}}$	
Linéaire	$D = \tilde{x}$	
Seuil symétrique	$D = -1 \text{ si } \tilde{x} < 0$ $D = +1 \text{ si } \tilde{x} \geq 0$	
Tangente hyperbolique	$D = \frac{e^{-\tilde{x}} - e^{\tilde{x}}}{e^{-\tilde{x}} + e^{\tilde{x}}}$	

Tableau ANX IV-1. Quelques fonction d'activation les plus utilisées des réseaux de neurones.

RÉSUMÉ

Titre : Modélisation de cellules solaires à base de graphène

Résumé— Les cellules solaires à jonction Schottky (*SJSC*) utilisant des électrodes transparentes (*TEs*) envahissent de plus en plus le domaine photovoltaïque (*PV*) en raison de la capacité des *TEs* à concilier une bonne conductivité électrique avec une transmittance élevée. Le marché des *SJSC* utilisant les *TEs* est dominé par l'oxyde d'indium dopé à l'étain (*ITO*) avec une résistance carrée de $30\text{-}80\Omega/\text{sq}$ et une transmittance de 90% dans le visible. Cependant, sa forte teneur en indium augmente son coût, ce qui explique l'encouragement de la recherche sur les matériaux alternatifs nécessaires au développement des technologies *PV*. C'est dans ce thème que le graphène, un matériau aux propriétés exceptionnelles, est testé comme matériau de conception des *TEs* des cellules solaires *graphène/n-Si* à jonction Schottky (*G/n-Si SJSC*). Dans cette thèse nous avons optimisé optiquement et électroniquement les électrodes transparentes à base de graphène (*GTE*) en proposant un modèle de simulation basé sur l'intelligence artificielle et spécifiquement les réseaux de neurones artificiels (*ANN*) qui est le modèle *ANN*. Par conséquent, pour réaliser une caractérisation appropriée du comportement de notre *GTE*, le modèle *ANN* a été réalisé pour simuler et optimiser différents paramètres en contrôlant le nombre de couches de graphène et ajustant son travail de sortie et par la suite déduire la transmittance et la résistance carrée appropriée afin d'avoir un ajustement complet des paramètres de notre *GTE*. Notre étude a rapporté qu'une *G/n-Si SJSC* avec $N = 3$, $WF = 5,10\text{eV}$, $T = 91,4\%$ et $R_{sh} = 4\Omega/\text{sq}$ conduit à un rendement η de 5,88%. Ces résultats révèlent que la *G/n-Si SJSC* est un concurrent prometteur car elle fournit de nouvelles perspectives dans le domaine des cellules solaires.

Mots clés— Graphène, cellules solaires *n-Si*, jonction Schottky, modèle *ANN*.

Title: Modelling of graphene-based solar cells

Abstract— Schottky junction solar cells (*SJSC*) using transparent electrodes (*TEs*) are increasingly invading the photovoltaic (*PV*) field due to easy processing attributes and the ability of *TEs* to reconcile good electrical conductivity with high transmittance. The market of *SJSC* using *TEs* is dominated by the Indium oxide doped with Tin (*ITO*) with a sheet resistance of $30\text{-}80\Omega/\text{sq}$ and a transmittance of 90% in the visible range. However, its high indium content increases its cost, which explains the encouragement of research on alternative materials necessary for the development of *PV* technologies. It is in this theme that graphene, a material with exceptional properties, is tested as a design material for *TEs* of *graphene/n-Si* Schottky junction solar cells (*G/n-Si SJSC*). In this work, we optimized optically and electronically the graphene-based transparent electrodes (*GTE*) by proposing a model of simulation based on artificial intelligence and specifically artificial neural networks (*ANN*) which is the *ANN-model*. Therefore, to achieve an appropriate characterisation of a behaviour of *GTE*, the *ANN-model* has been performed to simulate and optimise different parameters of the our *GTE*, by controlling graphene layer number, tuning graphene work function, and deduce the suitable transmittance and sheet resistance in order to have a complete adjustment for these parameters. Our study reported that a *G/n-Si SJSC* with $N=3$, $WF=5.10\text{eV}$, $T=91.4\%$ and $R_{sh}=4\Omega/\text{sq}$ leads to a solar efficiency η of 5.88%; these results reveal that *G/n-Si SJSC* is a promising concurrent because it provides a new insights in the field of solar cells.

Keywords— Graphene, *n-Si* solar cells, Schottky junction, *ANN-model*.

العنوان: نمذجة الخلايا الشمسية القائمة على الجرافين

الخلاصة- الخلايا الشمسية ذات الوصلة شوتكي (SJSC) و التي تستخدم الأقطاب الكهربائية الشفافة (TEs) تغزو بشكل متزايد المجال الكهروضوئي (PV) بسبب قدرة TEs على الموازنة بين الموصلية الكهربائية الجيدة و الشفافية العالية. يهيمن أكسيد الإنديوم المنشط بالقصدير (ITO) على سوق TEs المستعملة في SJSC بمقاومية $80-30 \Omega/sq$ و شفافية 90% في المجال المرئي. ومع ذلك ، فإن محتواه العالي من الإنديوم يزيد من تكلفته ، وهو ما يفسر تشجيع البحث عن مواد بديلة اللازمة لتطوير التقنيات الكهروضوئية. في هذا الموضوع يتم اختبار الجرافين ، وهو مادة ذات خصائص استثنائية ، بحيث تم اختياره كعنصر أساسي لتصميم TEs الخاصة بالخلايا الشمسية : جرافين/n-Si (G/n-Si SJSC). في هذه الرسالة ، قمنا بدراسة و توصيف الأقطاب الكهربائية الشفافة القائمة على الجرافين (GTE) ضوئياً وإلكترونياً من خلال اقتراح نموذج محاكاة يعتمد على الذكاء الاصطناعي وعلى وجه التحديد على الشبكات العصبية الاصطناعية (ANN) وهو نموذج ANN. لذلك ، ولتحقيق تخصيص مناسب لسلوك GTE ، تم إنشاء نموذج ANN لمحاكاة الاعدادات المختلفة وتحسينها من خلال التحكم في عدد طبقات الجرافين (N) وتعديل عمل المخرجات (WF) ثم استنتاج المقاومة (R_{sh}) و الشفافية (T) المناسبة من أجل الحصول على تعديل كامل لاعدادات GTE. أفادت دراستنا أن الخلية الشمسية G/n-Si SJSC مع $N=3$ ، $WF=5.10 eV$ ، $T=91.4\%$ و $R_{sh}=4 \Omega/sq$ تؤدي إلى مردود η بقيمة 5.88% . تكشف هذه النتائج أن G/n-Si SJSC هي منافس واعد في المجال الكهروضوئي لأنها تقدم وجهات نظر جديدة في مجال الخلايا الشمسية.

الكلمات المفتاحية — الجرافين ، الخلايا الشمسية n-Si ، وصلة شوتكي، نموذج-ANN.