

UNIVERSITE ASSANE SECK DE ZIGUINCHOR



UFR des Sciences et Technologies

Département de Physique

Mémoire de master physique et Applications

Spécialité : Physique des Matériaux

Elaboration et caractérisation de couches minces de graphène sur substrat de silicium

Présenté par : **Fatou Binetou MANE**

Sous la direction de : **Pr Diouma KOBOR**

Soutenu publiquement le 21 /01/2020 devant le jury composé de :

Prénoms et Nom	Grade	Qualité	Etablissement
Lat Grand NDIAYE	Maître de conférences	Président du jury	UASZ/ST
Modou TINE	Assistant	Rapporteur	UASZ/ST
Moustapha THIAME	Maître Assistant	Examineur	UASZ/ST
Sérigne THIAO	Assistant	Examineur	UASZ/ST
Diouma KOBOR	Professeur	Encadreur	UASZ/ST

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

- Toute ma famille

- Mon mari

- Mes amis

Remerciements

Le présent travail a été effectué au laboratoire de chimie et de physique des matériaux à l'Université Assane Seck de Ziguinchor. Dans la perspective de l'obtention du diplôme de master.

Je remercie Allah le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et la force pour réaliser ce travail.

Je remercie très chaleureusement et exprime ma profonde gratitude au professeur **Diouma KOBOR** professeur à l'UASZ pour avoir accepté de m'encadrer et de m'avoir initié à la recherche scientifique aux couches minces de graphène, pour sa gentillesse, son ouverture d'esprit, ainsi que pour ses conseils judicieux et discussions scientifiques très riches.

J'exprime toute ma gratitude envers Messieurs **Lat Grand NDIAYE**, **Modou TINE**, **Moustapha THIAME** et **Sérigne THIAO** qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être les membres du jury de ce travail. Vos remarques et suggestions me sont d'un grand intérêt.

Je tiens à remercier mes superviseurs Dr **Abdoul Kadri DIALLO** et Dr **Rémi NDIOUKANE** qui m'ont bien assisté à réaliser les travaux pratiques.

Je remercie mes parents pour tout ce qu'ils ont fait pour moi. Ils se sont beaucoup sacrifiés pour m'offrir toutes les conditions nécessaires afin que je puisse devenir ce que je suis. Merci à vous mes chers frères, mes chères sœurs, mes chers cousins et mes chères cousines; vous qui m'avez soutenu et avez cru en moi.

Un remerciement à tous mes amis du laboratoire.

Un grand remerciement à mon cher mari qui m'a soutenu et m'a bien encouragé dans mes études.

Résumé

Le graphène présente de très nombreuses et intéressantes propriétés. Il est présent dans de nombreuses applications très utiles et plus particulièrement dans les cellules photovoltaïques. Ce travail présente l'étude des propriétés optiques et électriques de couches minces de graphène déposées en solution sur un substrat de silicium. Nous avons utilisé la méthode du spin coating pour le dépôt des couches minces de graphène en utilisant les mines de crayon et des graphites sur les marmites broyées et tamisées avant d'être mis dans différentes solutions. Les échantillons obtenus nous montrent au microscope optique plusieurs hétérogénéités et de petits nuages gris qui peuvent être des monofeuillets de graphène.

L'énergie du gap obtenue est égale à 1,6 eV pour la mine de crayon dans l'eau distillée et 1,8 eV pour la mine de crayon dans le toluène. L'énergie d'Urbach est égale à 0,64 eV et 0,9 eV respectivement pour la mine de crayon dans l'eau distillée et pour la mine de crayon dans le toluène. Ces valeurs de l'énergie d'Urbach représentent une image du désordre dans le réseau. L'étude des propriétés diélectriques et électriques nous ont également donné la variation des différents paramètres.

Mots Clés : Couches minces, Graphène, Graphite, Mine de crayon, Spin coating

Abstract

The graphene presents many interesting properties. It appear in many useful applications and particularly in photovoltaic cells. This work presents the study of optical and electrical properties of thin layers of graphene deposited in solution on a silicon substrate. We have used the spin coating method for the deposition of graphene thin layers using the pencil leads and graphite on pots crushed and sieved before being put into different solutions. The samples obtained show, under the light microscope, several heterogeneities and of a small gray cloud which can be single sheets of graphene.

The obtained gap energy is equal to 1.6 eV for pencil lead in distilled water and 1.8 for pencil lead in toluene. Urbach energy is 0.64 eV for pencil lead in distilled water and 0,9 eV for pencil lead in toluene. These values of Urbach's energy represent an image of disorder in the network.

The study of the dielectric and electrical properties also allowed us to determine the variation of the different parameters.

Keywords: Graphene, Graphite, Pencil lead, Spin coating, Thin layers

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique.....	3
Introduction.....	3
I.1. Les techniques de fabrication du graphène.....	3
I.1.1. La méthode d'exfoliation.....	3
I.1.2. Graphitisation sur le SiC.....	4
I.1.3 Dépôt chimique en phase vapeur (méthode CVD).....	4
I.1.4. Graphène produit par voie chimique.....	5
I.2. Méthodes d'élaboration des couches minces.....	5
I.2.1. Méthodes physiques	5
I.2.1.a. La pulvérisation cathodique	5
I.2.1.b. Evaporation sous vide	6
I.2.1.c. Ablation laser	6
I.2.2. Méthodes chimiques	7
I.2.2.a. Spray pyrolyse	7
I.2.2.b. Méthode sol gel	7
I.3. Interêt des technologies du graphène.....	8
I.4. Les principaux avantages du graphène.....	9
I.5. Les propriétés du graphène.....	9
CONCLUSION :	9
Chapitre II : ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCHES DE GRAPHITE.....	10
Introduction.....	10
II.1. Technique expérimentale utilisée.....	10
II.2. Procédure expérimentale	10
II.2.1. Préparation des substrats	10
II.2.1.a. Choix des substrats	10
II.2.1.b. Caractéristiques des substrats	11
II.2.1.c. Nettoyage des substrats	11
II.2.2. Préparation des échantillons.....	12
II.2.3. Préparation des solutions.....	12

II.2.4. Dépôts sur les substrats.....	13
II.2.5. Le séchage.....	15
II.2.6. Le recuit des couches.....	15
II.3. Les méthodes de caractérisation	16
Y II.3.1. Caractérisations électrique et diélectrique	16
II.3.1.a. Mesure électrique en fonction de la fréquence	17
II.3.1.b. Mesure diélectrique en fonction de la température	18
II.3.2. Caractérisation optique	18
II.3.3. Caractérisation microscope optique	18
Conclusion	19
Chapitre III : Résultats et discussion	20
Introduction	20
III.1. Caractérisation microscopique optique.....	20
III.2. Caractérisation électrique et diélectrique.....	21
III.2.1. Mesures en fonction de la fréquence.....	21
III.2.1.a. Variation de la conductivité σ_{ac} en fonction de la fréquence	21
III.2.1.b. Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence	21
III.2.1.c. Variation de la résistance en fonction de la fréquence	22
III.2.1.d. Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence	23
III.2.1.e. Variation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle de l'impédance	24
III. 2.2. Mesures en fonction de la température.....	25
III.2.2.a. Variation de la constante diélectrique en fonction de la température	25

III.2.2.b. Variation des pertes diélectriques en fonction de la température	26
--	-----------

III.2.2.c. Variation de la conductivité en fonction de la température	26
--	-----------

III.3. Spectre UV-Visible des échantillon.....	27
---	-----------

III.3.1. Détermination du coefficient d'absorption.....	27
--	-----------

III.3.2. Détermination de l'énergie du gap.....	27
--	-----------

III.3.3. Détermination de l'énergie d'Urbach.....	28
--	-----------

Conclusion.....	29
------------------------	-----------

Conclusion	générale
.....	31

Référence	32
------------------------	-----------

Liste des figures

Figure 1 : Du graphite au graphène.....	1
--	----------

Figure 2 :Image représentant la méthode d'exfoliation.....	3
---	----------

Figure 3: synthèse du graphène à partir du SiC.....	4
--	----------

Figure 4 : Schématique du dépôt de graphène sur un substrat métallique.....	4
--	----------

Figure 5 :La pulvérisation cathodique.....	5
---	----------

Figure 6: Schéma conventionnel d'une évaporation sous vide.....	6
--	----------

Figure 7: Schéma représentant le principe de préparation d'une couche mince par la méthode de trempage [17].....	8
---	----------

Figure 8: Les applications du graphène.....	8
--	----------

Figure 9: les étapes du dépôt pour la méthode de spin coating.....	10
---	-----------

Figure 10 : machine de nettoyage à ultrason et les substrats de silicium après nettoyage.....	12
--	-----------

Figure 11 : Images représentatives des mines de crayon et du graphite sur les marmites avant et après broyage.....	12
---	-----------

Figure 12 : l'agitation des solutions obtenues.....	13
--	-----------

Figure 13: un spinner installé avec la pompe.....	14
--	-----------

Figure 14 : Etapes du dépôt de graphène sur du substrat de silicium par la méthode de spin coating.....	14
Figure 15 : étuve pour le séchage.....	15
Figure 16: four thermolyne pour le recuit des échantillons.....	15
Figure 17: Les échantillons après métallisation avec la laque d'argent.....	16
Figure 18 : LCR Meter modèle LCR-819.....	17
Figure 19: Spectrophotomètre UV- visible.....	18
Figure 20: Microscope optique.....	19
Figure 21 : Image camera intégrée microscope optique de la couche de graphène de marmites.....	20
Figure 22 : Variation de la conductibilité en fonction de la fréquence.....	21
Figure 23: Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence.....	22
Figure 24 : variation de la résistance en fonction de la fréquence.....	23
Figure 25: Variation de la perte diélectrique en fonction de la fréquence.....	24
Figure 26: Variation de l'impédance en fonction de la fréquence.....	24
Figure 27: variation de la constante diélectrique en fonction de la température.....	25
Figure 28: Variation des pertes diélectriques en fonction de la température.....	26
Figure 29 : Variation de la conductivité diélectrique en fonction de la température.....	27
Figure 30: Représentation de $[(\alpha h\nu)]^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) pour les différents échantillons.....	28
Figure 31 : variation du logarithme de α en fonction de l'énergie $h\nu$	29

Liste des tableaux

Tableau 1 : Les énergies du gap.....28
Tableau 2 : les énergies d'Urbach.....29

Liste des abréviations

α : Coefficient d'absorption

C : carbone

C* : Capacité (F)

Cu : Cuivre

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

Co : cobalt

D : pertes diélectriques

e : Epaisseur (m)

E_g : Gap optique (eV)

E_u : Energie d'Urbach (eV)

ε : Permittivité absolue du matériau (F/m)

ε_r : Permittivité relative

ε_0 : Permittivité absolue du vide (F/m)

f : Fréquence (Hz)

hv: Energie d'un photon (eV)

K : Constante de Boltzmann

Ni : Nickel

Pt : platine

PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma)

PV : photovoltaïque

R : Résistance (Ω)

SiC : carbure de silicium

S : Surface (m^2)

T* : Transmittance (%)

T : Température ($^{\circ}C$)

Z : Impédance (Ω)

Z' : Partie réelle de l'impédance (Ω)

Z'' : Partie imaginaire de l'impédance (Ω)

σ_{ac} : Conductivité à courant alternatif ($\Omega^{-1}.m^{-1}$)

σ_{DC} : Conductivité à courant continu ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

Introduction générale

Le carbone tire ses origines du latin « carbo » qui signifie charbon. Le carbone était déjà connu dans l'Antiquité sous la forme de charbon, mais ce n'est qu'à la fin du XVIIIème siècle que le carbone a été identifié sous d'autres formes telles que le diamant ou le graphite. A la fin du XXème siècle, est apparu sous la forme de nouvelles variétés allotropiques, fullerènes et nanotubes (Figure 1). Et pourtant, cet élément qui existe depuis des milliards d'années n'a pas fini de nous surprendre. En effet au début du XXIème siècle, il a fait la une des journaux scientifiques avec la publication des propriétés inattendues du graphène [1]. Ce matériau est planaire de structure hexagonale, souvent comparé à un réseau en nid d'abeille.

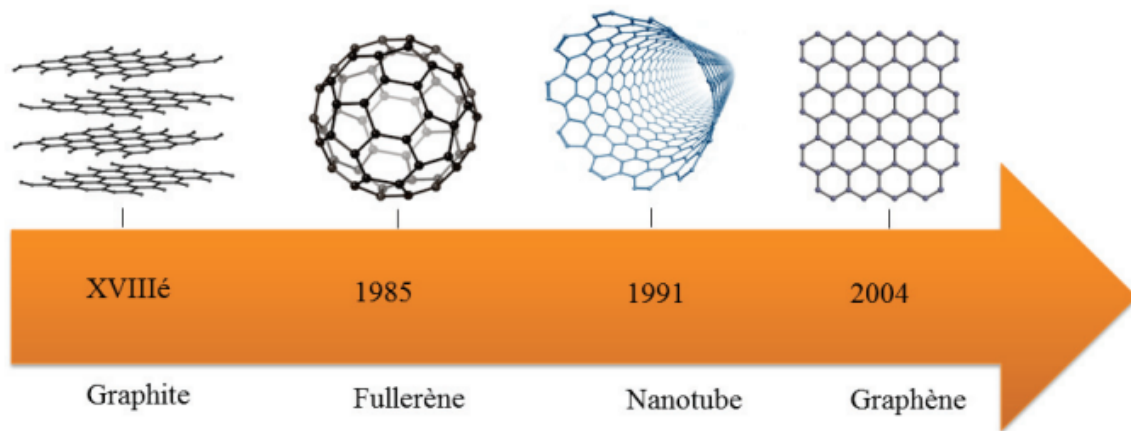


Figure 1 : Du graphite au graphène [2]

Ses propriétés sont transparentes, flexibles et très conductibles. En combinant ces propriétés, des applications ont été imaginées dans le domaine de l'énergie puisque les sources principales d'énergie électrique d'aujourd'hui (pétrole, gaz, charbon) sont de plus en plus questionnées du fait de leur caractère non renouvelable, c'est à dire limité d'une part et de leurs impacts sur l'environnement d'autre part.

Les énergies renouvelables sont en effet des sources d'énergie dont le renouvellement naturel est assez rapide pour qu'elles puissent être considérées comme inépuisables à l'échelle du temps de l'humain. Parmi elles, le photovoltaïque (PV) est une technologie déjà rentable pour les sites isolés et présente un grand intérêt pour lutter contre le changement climatique. Cette source d'énergie est aujourd'hui sur le point de devenir une source majeure de production d'énergie dans le monde. C'est ainsi que le graphène fait son intervention dans ce domaine pour permettre une plus grande productivité et accessibilité de cette ressource grâce à ses propriétés électroniques et optiques exceptionnelles.

Le graphène a été qualifié de matériau du futur [1]. Un grand nombre de méthodes visant sa production a été développé et de nombreuses techniques de caractérisation ont été appliquées sur ce matériau à savoir les mesures diélectriques et électroniques, les mesures optiques (UV-Visible). Cependant l'un des problèmes de ces matériaux est leur réalisation à moindre coût sur des substrats comme le silicium qui représente 90 % des matériaux pour le photovoltaïque. L'objectif de ce travail est de déposer une couche mince de graphène sur du silicium en utilisant les poudres de la mine de crayon et des graphites qui se trouvent sur les marmites. Des caractérisations comme l'observation au microscope optique, les mesures des propriétés diélectriques et électriques, les mesures optiques dans l'UV-Visible seront réalisées.

Dans ce mémoire, nous utiliserons la méthode de dépôt par spin coating grâce à la présence de cet appareil au Laboratoire de Chimie et de Physique des Matériaux (LCPM).

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante :

Dans le premier chapitre nous faisons une étude bibliographique sur les méthodes d'élaboration des couches minces de graphène, sur les propriétés de ce matériau et ses applications.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les méthodes expérimentales adoptées dans notre travail pour la réalisation des couches minces de graphène en l'occurrence la technique de spin coating. Puis nous donnons une description des différentes techniques de caractérisation des échantillons.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats et discussion.

Enfin, nous terminons ce mémoire par une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus et quelques perspectives.

Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction

Nous rappelons dans ce chapitre les principales méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces de graphène ainsi que leurs propriétés et applications.

Nous décrivons également quelques notions sur les techniques de dépôt des couches minces, en particulier la méthode par spin coating.

I.1. Les techniques de fabrication du graphène

I.1.1. La méthode d'exfoliation

La méthode dite d'exfoliation au scotch du graphite ou clivage micromécanique du graphite constitue la première méthode expérimentale qui a été utilisée pour la production des nanos feuillet de graphène.

Cette découverte a été réalisée par Novoselov et Geim en 2004 selon Eléonore Moreau [3].

En effet, les outils utilisés pour pratiquer cette méthode sont :

- Du graphite brut.
- Du scotch.
- Un microscope pour repérer les couches de graphène.

Après avoir récupéré une petite quantité de graphite sur le scotch, il suffit de briser la structure du graphite en repliant le scotch sur lui-même de nombreuses fois (Figure 2). Il faut ensuite identifier grâce au microscope le graphène éparpillé au milieu des autres morceaux de graphite. Afin d'obtenir du graphène, les couches observées doivent être les plus minces possible (un épaisseur d'un seul atome) [4].



Figure 2 : Image représentant la méthode d'exfoliation [1]

I.1.2. Graphitisation sur le SiC

Il s'agit de synthétiser du graphène à partir de carbure de silicium. Un échantillon de ce dernier est chauffé sous vide à 1300 °C afin que les atomes de silicium des couches externes s'en évaporent (Figure 3). Après un temps bien déterminé, les atomes de carbone restants se réorganisent en fine couche de graphène [5].

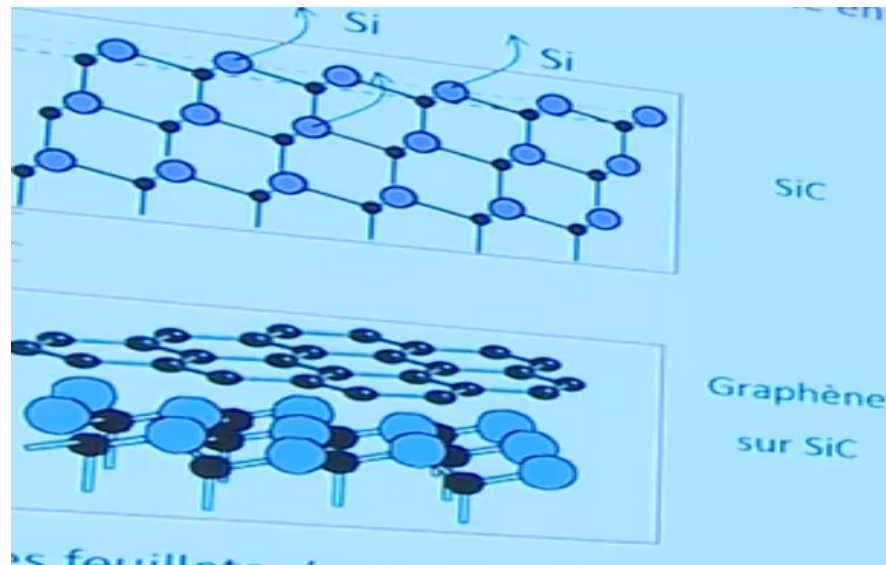


Figure 3: Synthèse du graphène à partir du SiC [6]

I.1.3 Dépôt chimique en phase vapeur (méthode CVD)

Cette méthode consiste à réaliser la couche de graphène par dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) sur un support métallique. Il existe différents métaux qui sont utilisés par cette méthode tels que le Cobalt (Co), le Platine (Pt), le Nickel (Ni) et le cuivre (Cu) [2]. Les sources gazeuses généralement utilisées pour ce type de dépôt sont des hydrocarbures comme le méthane, l'acétylène ou l'éthylène qui se décomposent (Figure 4) lors de leur mise en contact avec la surface des métaux pour former des couches de graphène [7].

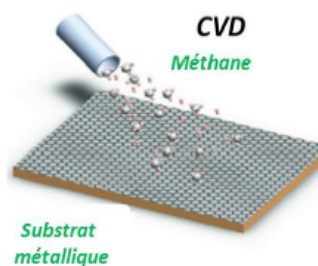


Figure 4 : schématisation du dépôt de graphène sur un substrat métallique [7]

I.1.4. Graphène produit par voie chimique

Le principe consiste à oxyder du graphite dans un milieu acide (par exemple acide sulfurique et permanganate de potassium), un échange d'ion s'effectue et on obtient de l'oxyde de graphite. Puis utiliser de l'hydrazine comme solvant réducteur pour purifier la couche de graphène. Ensuite on cuit cette couche à une température de 1600 °C. On obtient une plaque de graphène dont les atomes sont rangés en forme de nid d'abeille [8].

I.2. Méthodes d'élaboration des couches minces

Pour l'élaboration des couches minces il y'a le dépôt en phase liquide ou en phase vapeur par des procédés physiques ou chimiques. Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories :

- Méthodes physiques
- Méthodes chimiques

I.2.1. Méthodes physiques

Les procédés par dépôt physique en phase vapeur regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- La création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche [9].

I.2.1.a. La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique consiste en l'éjection de matière suite à l'impact de particules (atomes ou ions) sur le matériau à déposer. Ce processus mécanique dépend de la quantité de mouvement cédée au moment du choc de la particule avec l'atome du solide bombardé. Il est indépendant de la température et se distingue par le mode de création des particules [10].

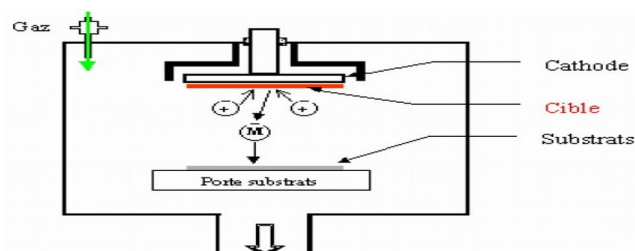


Figure 5 : La pulvérisation cathodique [11]

I.2.1.b. Evaporation sous vide

L'évaporation sous vide est une technique de dépôt de couche mince (généralement métallique), utilisée notamment dans la fabrication micro-électronique.

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : effet joule, induction (coulage d'une génératrice), canon à électron, faisceau laser ou arc électrique (Figure 6). L'évaporation est effectuée sous un vide poussé dans le but d'augmenter sa vitesse. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires aux flux de vapeur. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes [12].

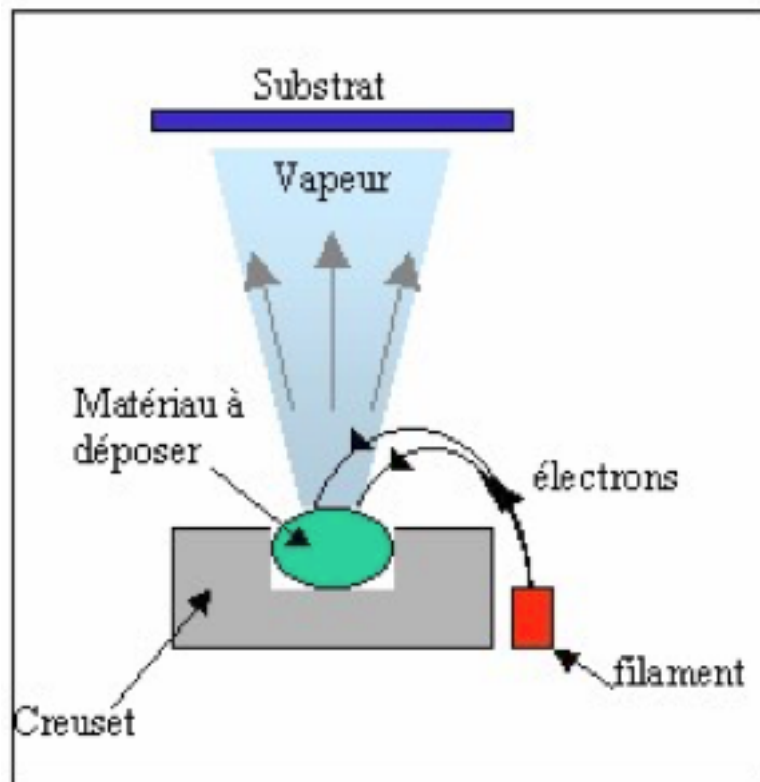


Figure 6: Schéma conventionnel d'une évaporation sous vide [11]

I.2.1.c. Ablation laser

Le dépôt de couche mince par ablation laser est une technique relativement récente par rapport à la plupart des autres techniques.

Le principe de dépôt, est relativement simple. Il consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts) [13].

I.2.2. Méthodes chimiques

I.2.2.a. Spray pyrolyse

La technique de pulvérisation chimique spray est un processus chimique de dépôt étant utilisée, dans la recherche, pour préparer les 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. Elle offre une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique souple. Enfin, la méthode de spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de pile solaire [14].

I.2.2.b. Méthode sol gel

Le procédé sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état gel. Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [15]. Le dépôt proprement dit peut-être réalisé de deux manières différentes:

Le spin coating ou centrifugation: consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette (spin coating en anglais). Cette technique a été utilisée pour préparer nos couches minces.

Le dip coating ou trempage : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt [16].

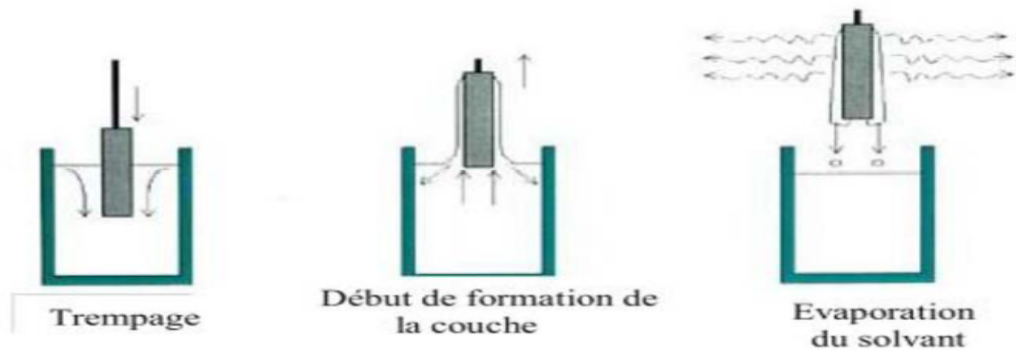


Figure 7: Schéma représentant le principe de préparation d'une couche mince par la méthode de trempage [16].

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.

Il y'a aussi d'autres techniques de dépôt utilisées tels que : dépôt par bain chimique, PECVD, spray pyrolytique ou pneumatique, etc.

Dans notre travail nous allons utiliser la méthode de spin coating qui consiste à déposer par centrifugation d'une solution sur un substrat soigneusement nettoyé.

I.3. Intérêt des technologies du graphène

Le graphène présente un ensemble de propriétés susceptibles de recevoir une application dans le domaine des cellules photovoltaïques. La mise en œuvre de technologies de fabrication des couches minces de graphène a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers tels que l'électronique, l'énergie, la santé et les matériaux.

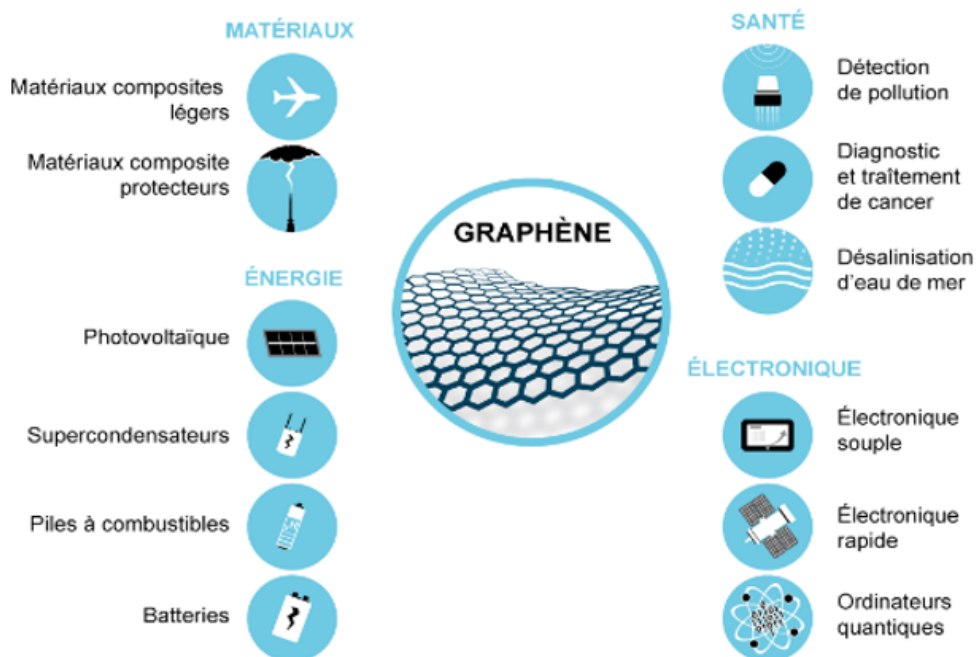


Figure 8: Les applications du graphène [17]

I.4. Les principaux avantages du graphène

- Conductivité thermique exceptionnelle jusqu'à $5300 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [18].
- Vitesse des électrons à sa surface 1000 km par seconde [19].
- Il a une résistance à la rupture 200 fois supérieure à celle de l'acier [20].
- Pratiquement transparent et imperméable [20].

I.5. Les propriétés du graphène

Le graphène est doté de très nombreuses propriétés qui en font un matériau unique en son genre : plus dur que le diamant, il est aussi le matériau le plus fin et le plus léger qui soit, 200 fois plus résistant que l'acier et plus conducteur que le cuivre ; il est enfin transparent, déformable et sans reflet. Ce qui fait sa particularité c'est qu'il couple trois propriétés essentielles : la transparence, la conductibilité, la flexibilité. La combinaison de ces propriétés essentielles nous permet d'imaginer une application au niveau des cellules photovoltaïques [21].

Conclusion:

Cette étude bibliographique a été consacrée majoritairement aux avantages et intérêts concernant le graphène et ses applications. Les formes allotropiques du graphite ainsi que les différentes techniques de préparation du graphène à partir du graphite ont été présentées et les méthodes d'élaborations des couches minces. Mais également nous avons vu tout au long de cette étude que le graphène est un matériau très prometteur. En effet, ses propriétés exceptionnelles pourraient révolutionner plus d'un domaine en lien direct avec la vie courante.

Chapitre II : ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE GRAPHENE

Introduction

Après avoir présenté une bibliographie sur le graphène et les techniques utilisées pour préparer les couches minces de ce dernier, nous allons, dans ce chapitre, exposer le dispositif de dépôt des couches minces de graphène. Ensuite nous présenterons les techniques de caractérisation UV-Visible ainsi que les propriétés électriques et diélectriques en fonction de la fréquence et de la température.

II.1. Technique expérimentalement utilisé pour le dépôt des couches minces

Le procédé de dépôt par « spin coating » est une méthode bien maîtrisée au LCPM à l'université Assane Seck de Ziguinchor pour la préparation des couches minces. Il consiste à verser le sol ou le gel par centrifugation sur un substrat mis en rotation par une tournette à vitesse élevée (Figure 9). Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [22]. Enfin, les solvants s'évaporent et le gel se forme.



Figure 9: Schéma représentant le principe de préparation d'une couche mince par la méthode de tournette [17].

II.2. Procédure expérimentale

II.2.1. Préparation des substrats

II.2.1.a. Choix des substrats

Le choix du substrat est dicté par

- ✓ L'adhésion : la solution doit adhérer au substrat.
- ✓ Les propriétés physiques : les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener.
- ✓ La composition chimique du substrat : le substrat ne doit pas contaminer les couches déposées par diffusion au cours des recuits.

II.2.1.b. Caractéristiques des substrats

Les substrats utilisés dans ce travail sont issus des wafers Si-type P et ont les caractéristiques suivantes :

- Résistivité : 5 – 10 Ω .cm
- Direction : $\langle 100 \rangle$;
- Déplétion : 250 – 306 μm

II.2.1.c. Nettoyage des substrats

Comme nous l'avons évoqué, ces substrats nécessitent une préparation particulière afin qu'ils servent de support au dépôt.

Le nettoyage des substrats est une étape très importante qui s'effectue dans un endroit propre, car elle détermine des qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées. Les substrats doivent être dépourvus de graisses, de rayures et d'impuretés comme la poussière. Pour commencer, on découpe d'abord le wafer de silicium en plusieurs échantillons avec un stylo à bille en diamant.

Les échantillons sont préparés dans le bain à ultrason selon le protocole de nettoyage suivant :

- ✓ Plonger les substrats dans un bécher contenant de l'acétone puis placer dans un bain à ultrason à 60°C pendant 15 mn, enfin rincer avec de l'eau distillée
- ✓ Plonger les substrats dans un bécher contenant de l'éthanol puis placer dans un bain à ultrason à 60°C pendant 15mn, enfin rincer avec de l'eau distillée
- ✓ Enlever les substrats et les déposer sur du papier absorbant pour résorber toute l'humidité.

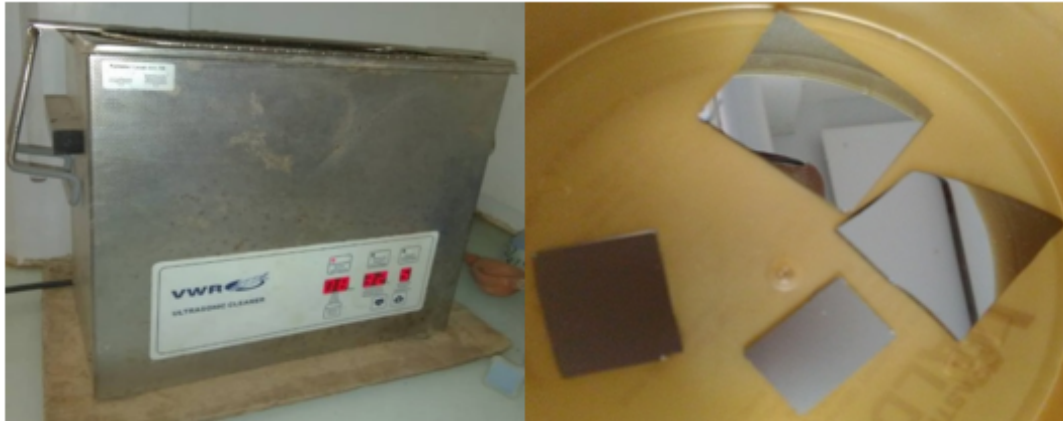


Figure 10 : machine de nettoyage à ultrason et les substrats de silicium après nettoyage

II.2.2. Préparation des échantillons

Dans notre travail, nous avons utilisé deux matières premières qui sont les mines de crayon et les graphites prélevés sur la surface des marmites de feu de bois. Ces deux produits ont été broyés puis tamisés afin d'avoir une poudre plus fine qui nous permettra de faire une solution plus homogène.

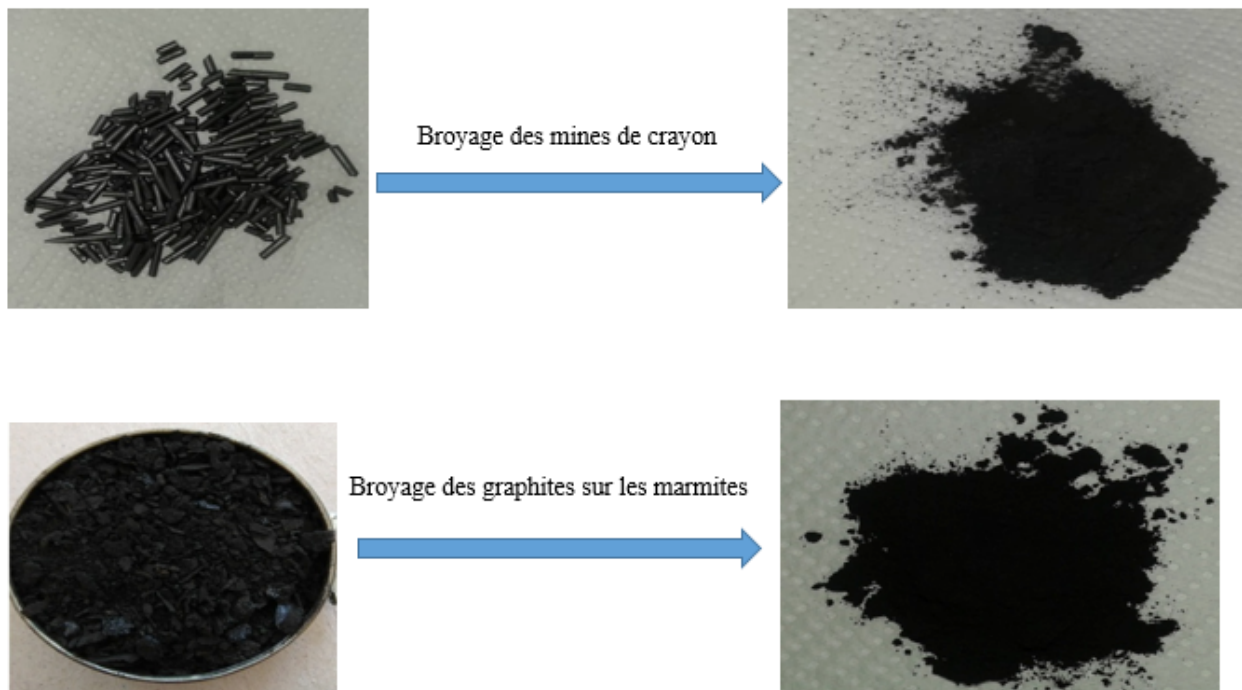


Figure 11 : Images représentatives des poudres de mines de crayon et de graphite avant et après broyage.

II.2.3. Préparation des solutions

Comme nous l'avons évoqué, la poudre des mines de crayons et des graphites qui se trouvent sur les marmites de cuisine au bois ont été utilisés pour faire les solutions de dépôt.

Les solutions sont réalisées comme suit :

H₂O comme solvant :

- une masse de 50 mg de la poudre de graphite
- un volume de 1 ml d'eau distillée

H₂O comme solvant:

- Masse du poudre de la mine de crayon = 50 mg
- Volume d'eau = 1 ml

Toluène comme solvant :

- Masse du poudre de la mine de crayon = 50 mg
- Volume du toluène = 1 ml

Les mélanges sont placés dans un agitateur thermique afin d'obtenir une solution homogène

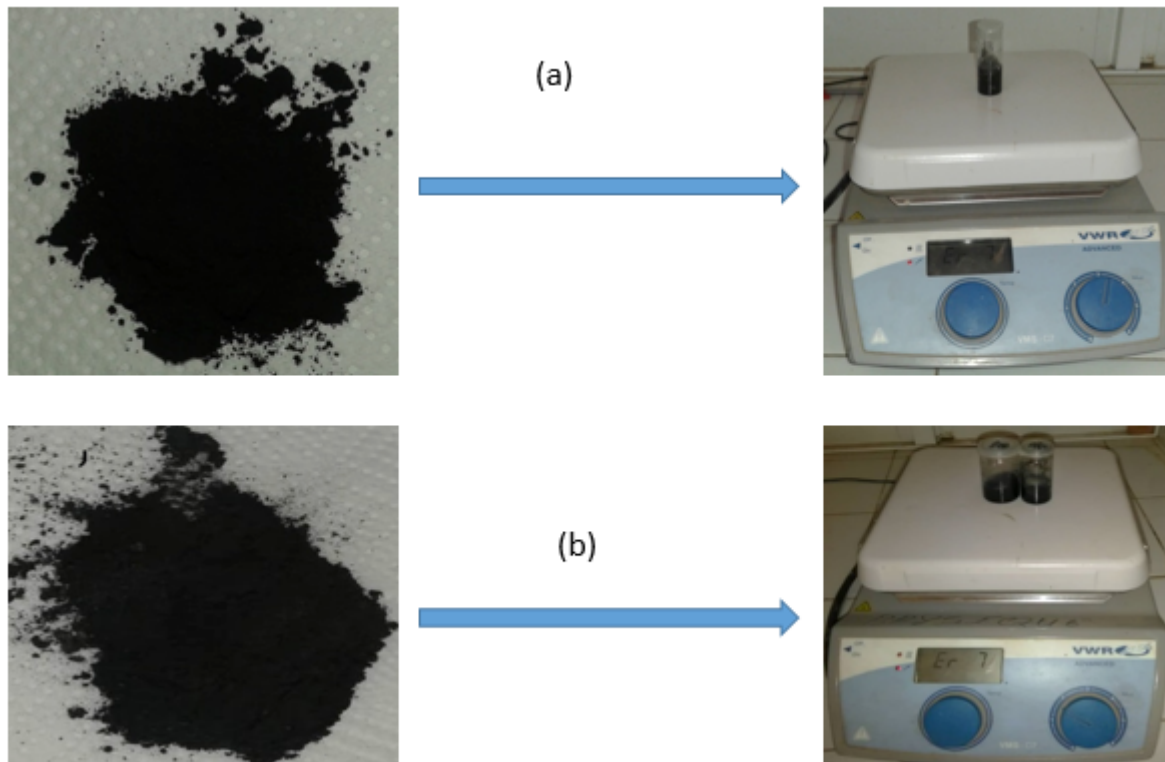


Figure 12 : Solutions sous agitation (a) la solution avec les graphites de marmites, (b) les solutions avec les mines de crayon

Les solutions sont agitées pendant quelques heures pour une meilleure homogénéité.

Après avoir obtenu des solutions homogènes nous avons effectué le dépôt sur des substrats de silicium bien nettoyés.

II.2.4. Dépôt sur les substrats



Figure13: Spin-coating MIDAS-1200D installé avec la pompe

La procédure de dépôt est la suivante :

- Le dépôt de la solution
- Le début de rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat par la force centrifuge
- La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme
- Le maintien de la rotation et l'évaporation de solvants les plus volatils accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

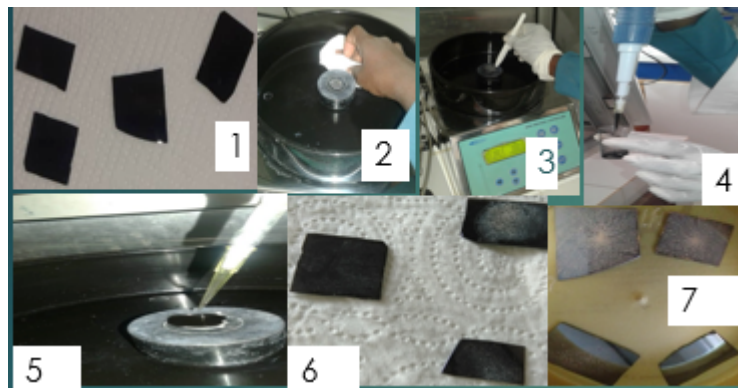


Figure 14 : Etapes du dépôt de graphène sur du substrat de silicium par la méthode de spin coating

- (1) : Les substrats du silicium bien nettoyés
- (2) : Le nettoyage du spinner
- (3) : Dépôt du substrat dans le spinner
- (4) : Prendre la solution avec la micropipette
- (5) : Dépôt de la solution sur le substrat, ensuite démarrer le spinner pour étaler la solution et former des couches homogènes comme sur les images 6 et 7

Après le dépôt, il est nécessaire de faire un traitement thermique car les propriétés physiques en dépendent, et cela s'effectue en deux étapes : le séchage et le recuit.

II.2.5. Le séchage

Le séchage consiste à évaporer lentement l'excès de solvant dans une étuve type VL115 à 100 °C pendant 30 minutes.



Figure 15 : Etuve pour le séchage

II.2.6. Le recuit des couches

Après le séchage, les échantillons subissent un traitement thermique de recuit destiné à la cristallisation.

Le recuit s'est effectué à 1000 °C dans un four thermolyne pour permettre d'avoir une meilleure adhésion de la couche sur du substrat de silicium. Le four a les caractéristiques suivantes :

- Modèle : four thermolyne FB1310M-33 ;
- Température maximale : 1100 °C
- Tension : 240 V
- Fréquence : 50/60 Hz
- Temps de fonctionnement en continu ;



Figure 16 : Four thermolyne pour le recuit des échantillons

Il y'a différentes étapes qu'obéit le recuit après le dépôt du silicium. La vitesse de chauffage qui permet d'atteindre la température de recuit est maintenue à 5 °C/min afin d'assurer un chauffage régulier, un palier de 30 mn a été effectué à 1000°C et enfin le refroidissement pour un pat de 5°C/min [23].

Après le recuit les échantillons ont été métallisés avec la laque d'argent en deux modes différents condensateur et transistor (Figure 17) pour permettre à la caractérisation des échantillons.

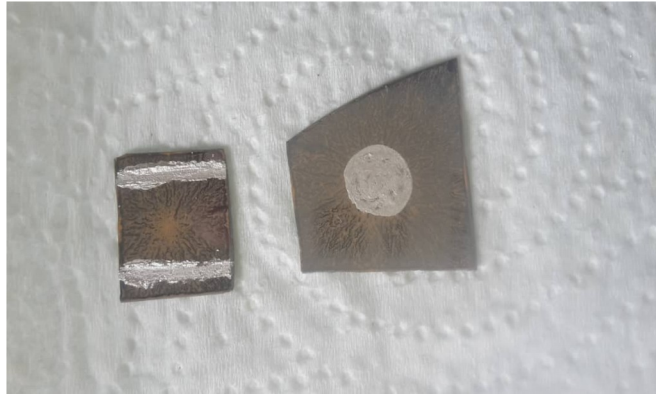


Figure 17 : les échantillons après métallisation avec la laque d'argent

II.3. Les méthodes de caractérisation

Le graphène est un matériau très sensible aux conditions de préparation. Par conséquent, un travail d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation, ce qui exige une analyse systématique des propriétés du matériau élaboré.

C'est dans ce but que les échantillons ont été analysés par différentes manières de caractérisation. Pour ce faire nous avons utilisé les caractérisations suivantes :

- Propriété électrique en fonction de la fréquence
- Propriété diélectrique en fonction de la température
- La spectroscopie UV-visible pour la mesure de la transmittance dans la gamme de longueur d'onde (350 à 1100) nm.
- Le microscope optique pour l'observation des échantillons.

Nous présentons, en détail, ces différentes caractérisations.

II.3.1. Caractérisations électrique et diélectrique

Les mesures électriques et diélectriques ont été réalisées au Laboratoire de Chimie et de Physique des Matériaux (LCPM) de l'Université Assane Seck de Ziguinchor.

Les mesures sont effectuées avec un analyseur LCR Meter modèle LCR-819 qui est un appareil spécifique pour les mesures directes de capacité, de résistance, d'inductance et des pertes diélectriques. Pour réaliser les mesures, les échantillons sont métallisés avec la laque

d'argent sur les deux faces en mode condensateur et en parallèle sur une face en mode transistor. Puis nous avons fait des mesures en température jusqu'à 450 °C.



Figure 18 : LCR Meter modèle LCR-819

II.3.1.a Mesures électriques en fonction de la fréquence

Avec le LCR Meter nous avons mesuré la capacité, la résistance, et les pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour une gamme de (0.01 à 100) kHz.

Les mesures nous ont permis de déterminer la permittivité absolue, la permittivité relative l'impédance et la conductivité en utilisant les formules suivantes.

$$C = \frac{\epsilon \times S}{e} \implies \epsilon = \frac{C \times e}{S} \quad \text{Eq (1)}$$

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad \text{Eq (2)}$$

$$|Z| = \left(R^2 + \frac{1}{4\pi^2 f^2 C^2} \right)^{1/2} \quad \text{Eq (3)}$$

$$Z'' = \frac{-1}{6,283 fC} \quad \text{Eq (4)}$$

$$\sigma_{ac} = \frac{Z^{\wedge}\{2\} * \{S\} \text{ over } \{e}}{\frac{Z'}{Z''}} \quad \text{Eq (5)}$$

C : Capacité (F)

f : fréquence (Hz)

Z : l'impédance (Ω)

Z'' : Partie imaginaire de l'impédance (Ω)

S : surface (m^2)

e : épaisseur (m)

R : Résistance (Ω)

ϵ_r : permittivité relative

ϵ_0 : permittivité dans le vide (F/m)

ϵ : permittivité absolu (F/m)

σ_{ac} : Conductivité à courant alternatif ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)

II.3.1.b. Mesures diélectrique en fonction de la température

Cette étude nous permet de déterminer les transitions de phases et donc les propriétés du matériau en variant la température. Ces mesures ont été réalisées à une fréquence fixe de 1kHz, à l'aide de l'analyseur LCR Meter couplé au four [24]. Comme précédemment nous avons mesuré la capacité, la résistance, et les pertes diélectriques en fonction de la température. Les mesures prises nous ont permis de déterminer la permittivité relative, l'impédance et la conductivité,

II.3.2. Caractérisation optique

Le spectrophotomètre UV-Visible de model UV1200 permet de mesurer les propriétés optiques de l'échantillon comme la transmittance, l'absorption de la lumière et de déterminer à partir de ces mesures l'énergie du gap et l'énergie d'Urbach. Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière avec l'échantillon. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour passer d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie [17].



Figure 19: Spectrophotomètre UV- visible

II.3.3. Caractérisation microscope optique

Le microscope optique permet de visualiser des objets ou des détails invisibles pour nos yeux dont la résolution est faible. Cet appareil nous a permis d'observer la surface modifiée de nos échantillons.



Figure 20: Microscope optique

Conclusion

Cette partie nous a permis d'énoncer les différentes techniques de dépôts et de caractérisations utilisées pour la fabrication et l'étude des propriétés diélectriques, électriques et optiques des couches minces de graphène sur du substrat de silicium. Nous avons pu expliquer les différentes relations permettant de déterminer à partir des mesures de capacité, de résistance et de pertes diélectriques, la permittivité diélectrique relative, la conductibilité et l'impédance des différentes couches réalisées.

Chapitre III : Résultats et discussion

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons nos résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de graphène élaborées par la technique de spin coating.

III.1. Caractérisation au microscope optique

Les images de la figure 21 montrent plusieurs hétérogénéités sur la surface. L'image (a) qui représente l'échantillon avec les graphites sur les marmites montre la présence de nombreux résidus noirs et de tâches claires. Le grossissement de l'image (a) représenté en (b) facilite la compréhension du contraste de l'image. Sur cette image on observe une forme de petite nuage grise qui peut être des monofeuillets du graphène [25].

Les images (c) et (d) représentent respectivement des mines de crayon avec comme solvant H₂O et des mines de crayon dans du toluène. Ces images montrent des couches grises qui pourraient correspondre aux monofeuillets de graphène. On remarque également que les couches provenant des marmites (b) et des mines de crayon (c) sont plus denses. Les couches (c) et (d) semblent aussi plus homogènes comparées à (b) où on remarque plus d'inhomogénéités. Ceci pourrait s'expliquer par la pureté des carbones provenant des mines de crayons par rapport à ceux issus des marmites.

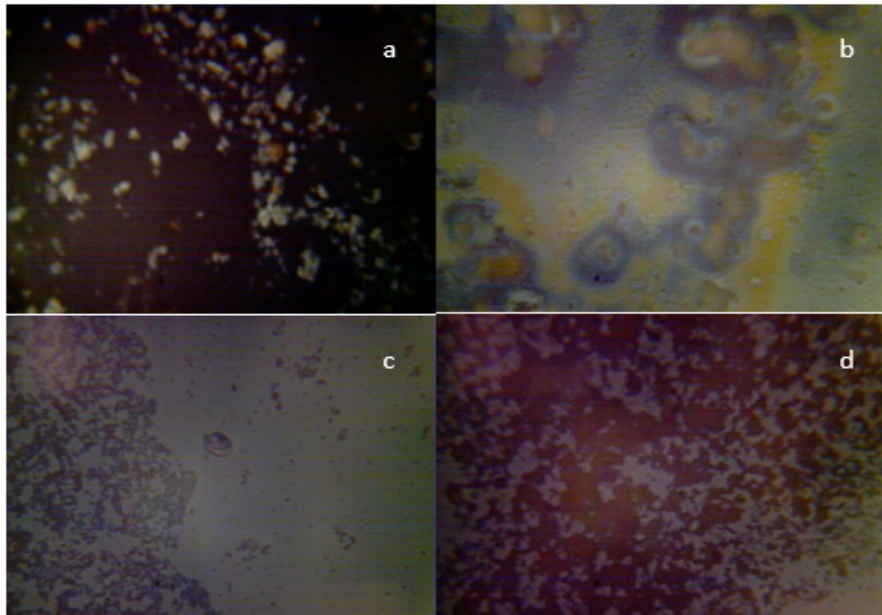


Figure 21 : Images camera intégrée microscope optique des couches de graphène : a) Couche de graphite avec un grossissement X4; b) Couche de graphite avec un grossissement X10; c) Couche de la poudre de mine de crayon avec H₂O avec un grossissement X4; d) Couche de la poudre de mine de crayon avec toluène avec un grossissement X4

III.2. Caractérisations électrique et diélectrique

III.2.1. Mesures en fonction de la fréquence

III.2.1.a. Variation de la conductivité σ_{ac} en fonction de la fréquence (mode condensateur)

La figure 22 montre la variation de la conductivité électrique en fonction de la fréquence pour les trois échantillons. Elle montre que la conductivité à courant alternatif (σ_{ac}) augmente progressivement avec l'augmentation de la fréquence. Il a été largement rapporté dans la littérature que la conductivité augmente progressivement avec l'augmentation de la fréquence. Car l'augmentation de la fréquence augmente la migration des électrons [26]. Ceci s'explique par le fait de l'augmentation du nombre de porteurs de charges.

On observe également un changement de pente de la figure (a) mais légèrement pour (b). Le graphe (c) montre aussi qu'il y'a au moins deux types de conduction à basses fréquences avec des électrons et à hautes fréquences qui pourrait être dû à celle ionique.

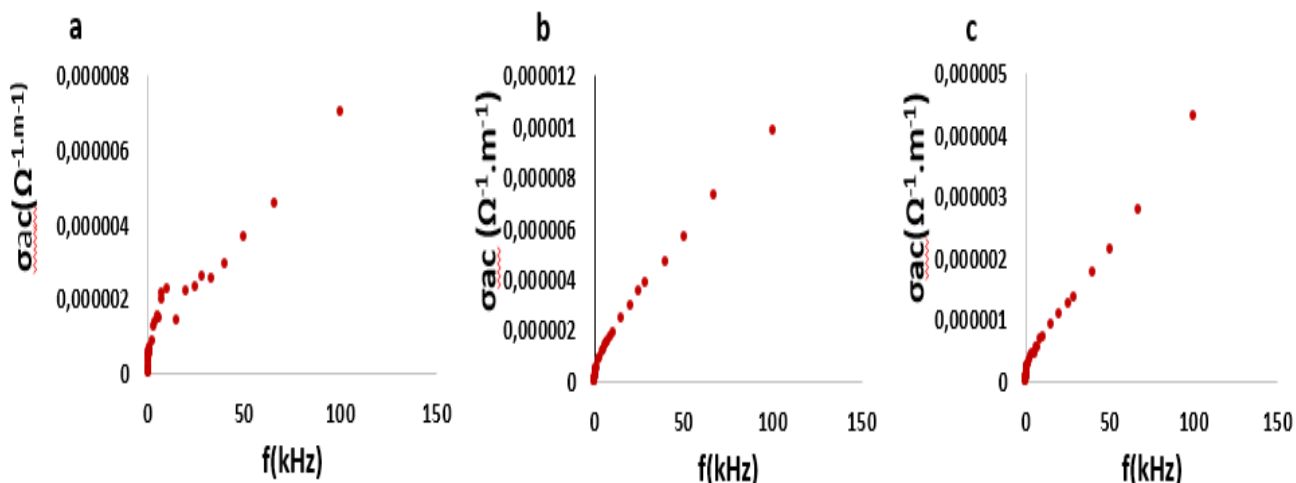


Figure 22 : Variation de la conductibilité en fonction de la fréquence: a) échantillon graphite sur les marmites avec H₂O b) échantillon mine de crayon avec H₂O c) échantillon mine de crayon avec toluène

III.2.1.b. Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence en mode condensateur

La figure 23 montre la variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour les différents échantillons utilisés. Pour ces courbes, on observe une décroissance remarquable des valeurs de la constante diélectrique.

Lorsque la fréquence croît, les contributions apportées par la polarisation disparaissent les unes après les autres, donc la permittivité décroît avec la fréquence [27].

Les valeurs de la permittivité diélectrique pour les mines de crayon sont beaucoup plus élevées que ce soit à basse ou à haute fréquence (130 000 et 250 000 contre 32 000 environ respectivement pour les mines de crayon (b) et (c) et les graphites de marmites (a) à très basse fréquence). Ces valeurs chutent à environ 50 000 et 25 000 pour les mines de crayon et 6 000 pour les graphites de marmites. On remarque ainsi que le meilleur résultat à 1 kHz est avec la mine de crayon dans H₂O montrant ainsi le rôle important que peut jouer le solvant ainsi que le type de graphite.

Pour les mines de crayon, on remarque également le même comportement qu'au niveau de la littérature. Ces valeurs sont élevées pour les hautes fréquences à $3,5 \cdot 10^7$ et aussi la valeur chute à environ $1 \cdot 10^7$ pour des fréquences faibles [28].

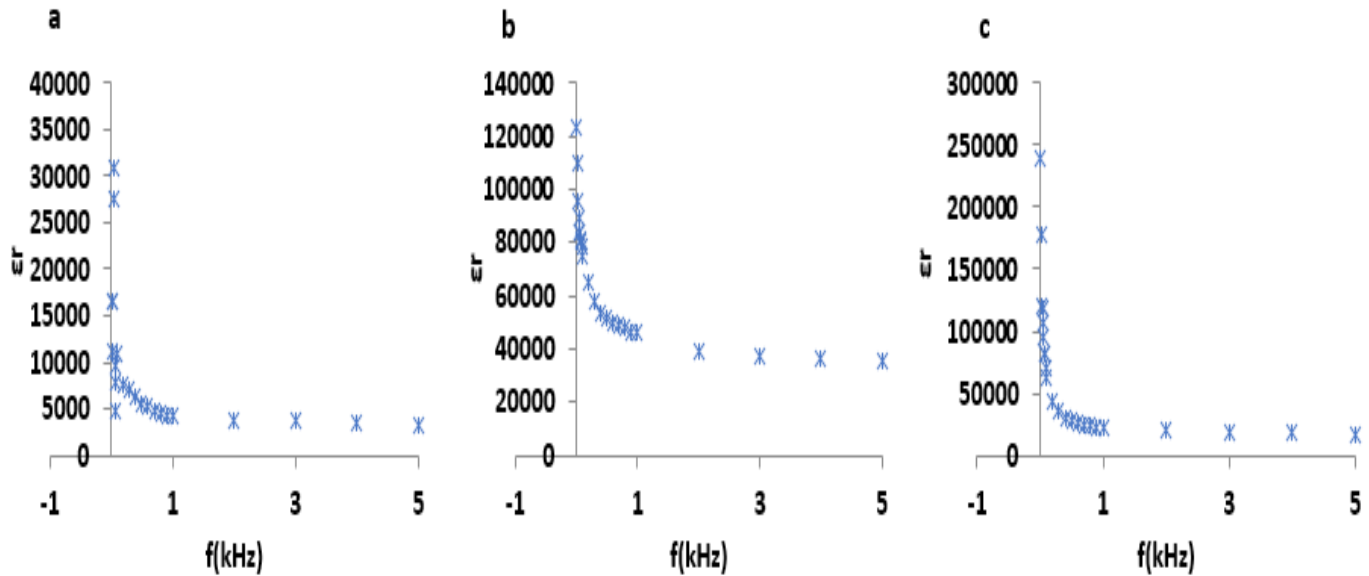


Figure 23: Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence: a) échantillon graphite sur les marmites avec H₂O b) échantillon mine de crayon avec H₂O c) échantillon mine de crayon avec du toluène

III.2.1.c. Variation de la résistance en fonction de la fréquence (mode transistor)

La figure 24 représente la variation de la résistance en fonction de la fréquence pour les différents échantillons. Pour les trois courbes, on observe qu'à fréquences basses, les valeurs de la résistance sont élevées confirmant ainsi le caractère isolant des couches. Elles diminuent avec l'augmentation de la fréquence, puis elles deviennent constantes pour des fréquences moyennes. Ce qui explique l'augmentation de la conductivité, qui peut être due aussi à la libération des charges d'espace dans le matériau qui résulte de l'abaissement des barrières de potentiel [3]. On remarque aussi que la résistance est plus faible dans le matériau à base de mine de crayon dans le toluène et tend vers la plus faible possible alors que celles à base de mine de crayon dans l'eau distillée tourne autour de 800 et 1000 k Ω . Le graphite provenant des marmites tourne autour de 0 et 500 k Ω . Pour la littérature la résistance tourne autour de 10¹ et 800 k Ω [29]. Donc on a une réduction de la valeur de la résistance qui peut être due à la nature du carbone.

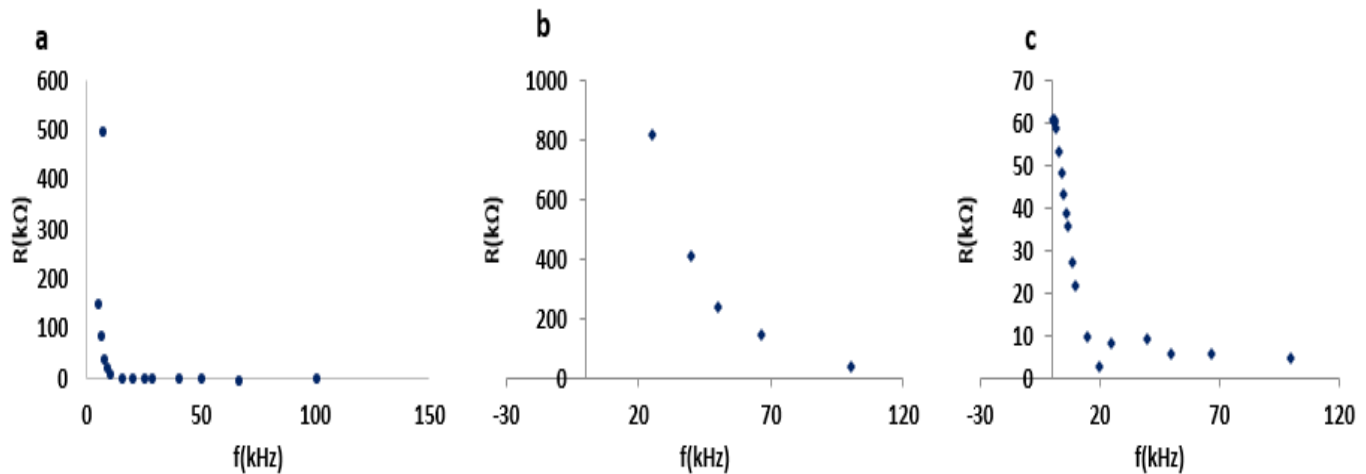


Figure 24 : variation de la résistance en fonction de la fréquence: a) échantillon graphite sur les marmites dans H₂O b) échantillon mine de crayon dans H₂O c) échantillon mine de crayon dans du toluène

III.2.1.d. Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence (mode transistor)

La figure 25 représente la variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence. Pour les différentes courbes, on constate que l'évolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence est similaire à celle de la permittivité. En outre, les courbes montrent que les pertes diélectriques à basses fréquences prennent des valeurs relativement élevées. Cela peut être dû à la présence de tous les types de polarisations électroniques, ioniques, et d'orientations.

Par contre, ces pertes diélectriques diminuent considérablement avec l'augmentation de la fréquence pour atteindre une valeur assez faible à des fréquences élevées.

On remarque que les pertes diélectriques de (a) et (b) augmentent avec des valeurs élevées alors que (c) avec des valeurs faibles et c'est ce qui correspond à la littérature dont les pertes évoluent faiblement de 10^{-4} à 10^6 [29]. Donc on peut dire que c'est les mines de crayon avec le toluène qui donne les meilleurs résultats.

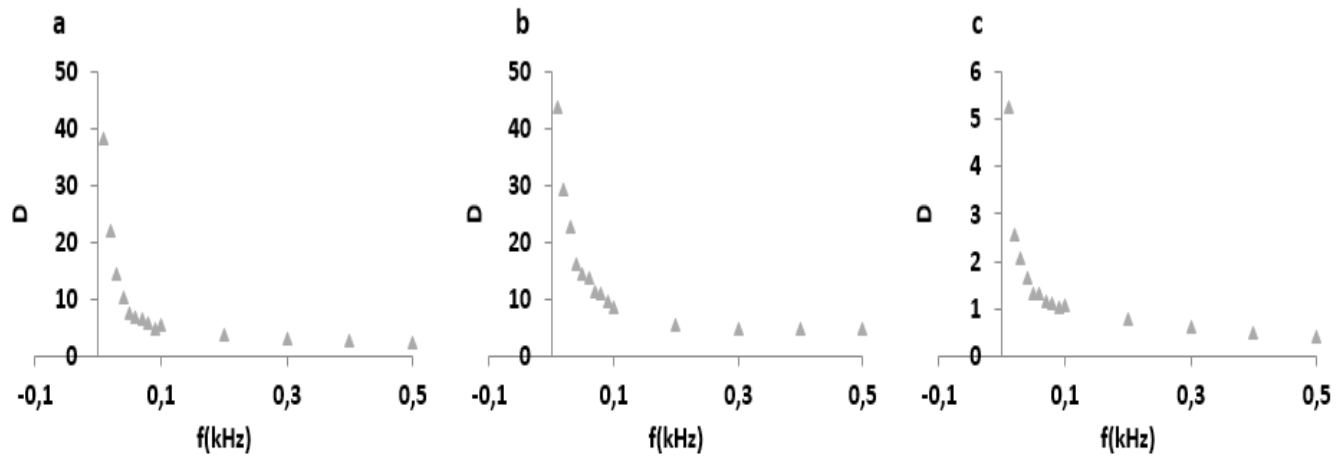


Figure 25: Variation de la perte diélectrique en fonction de la fréquence: a) échantillon graphite sur les marmites avec H₂O b) échantillon mines de crayon avec H₂O, c) échantillon mine de crayon avec le toluène

III.2.1.e. Variation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle de l'impédance (mode transistor)

La figure 26 montre l'évolution de Z'' en fonction Z' . Pour la courbe (c) on enregistre l'apparition d'un demi-cercle engendré par des grains semi-conducteurs dans la région des hautes fréquences et par des joints de grains isolants dans la région des basses fréquences. Pour les courbes (a) et (b), la variation de Z'' est différent cela peut être expliqué par l'effet des grains. On peut dire qu'avec le toluène on a le meilleur résultat attendu.

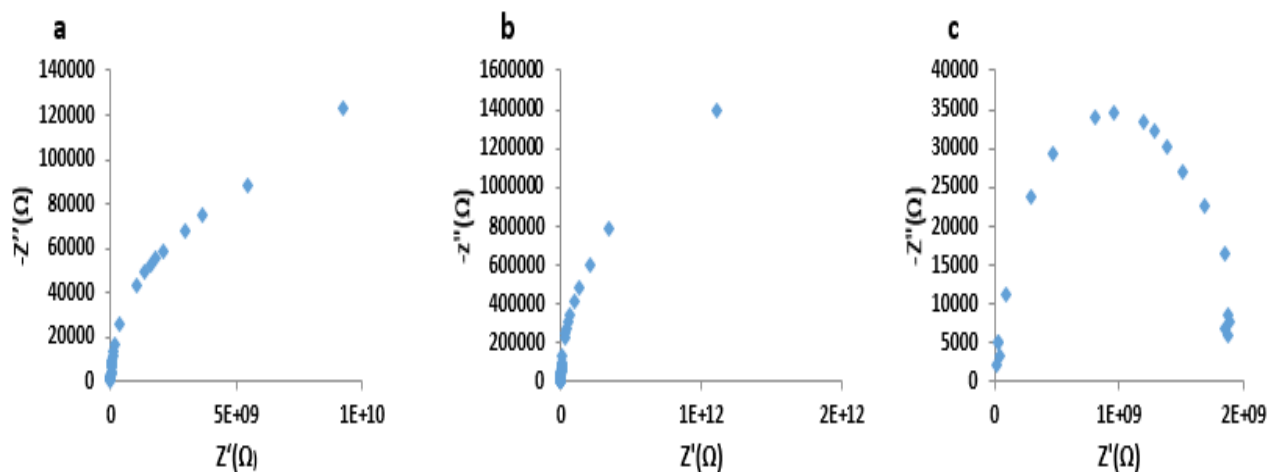


Figure 26: Variation de l'impédance en fonction de la fréquence: a) échantillon graphite sur les marmites avec H₂O, b) échantillon mine de crayon avec H₂O, c) échantillon mine de crayon avec le toluène

III. 2.2. Mesures en fonction de la température

III.2.2.a. variation de la constante diélectrique en fonction de la température (mode transistor)

La figure 27 présente la variation de la constante diélectrique en fonction de la température. Pour chacune des courbe (a), (b) et (c) on a une montée et une descente qui s'explique respectivement par l'augmentation et la chute de la température. Les courbes (a) et (c) nous montrent qu'à des températures entre 50 °C à 150 °C les matériaux changent totalement de caractère semi-conducteur à un isolant. Ces trois courbes montrent également que l'augmentation de la température entraîne une augmentation des valeurs de la constante diélectrique. Cela peut être due à l'augmentation de la taille des grains sous l'effet du recuit. Par contre de récentes recherches montrent une décroissance de la constante diélectrique lorsque la température augmente. A la chute de la température on constate que la constante diélectrique diminue pour les trois courbes. Cela peut être due à l'effet de refroidissement du matériau.

Ces trois courbes révèlent aussi la présence des températures de transition pour des valeurs moins de 300°C. Cela peut être dû à la variation de la taille des grains.

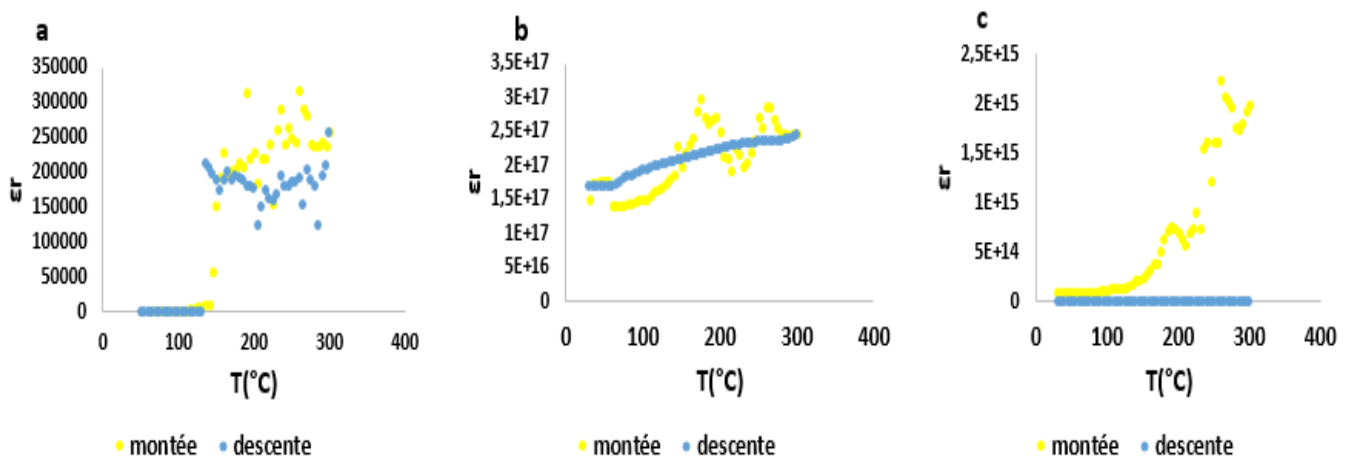


Figure 27: variation de la constante diélectrique en fonction de la température : a) échantillon graphite sur les marmites avec H₂O, b) échantillon mine de crayon avec H₂O, c) échantillon mine de crayon avec le toluène

III.2.2.b. variation des pertes diélectriques en fonction de la température (mode transistor)

La figure 28 montre la variation des pertes diélectriques en fonction de la température. Pour chacune des courbes (a), (b) et (c) on a une montée et une descente qui s'explique

respectivement par l'augmentation et la chute de la température. Les courbes (a) et (c) nous montrent qu'au refroidissement les pertes diélectriques deviennent plus élevées puis décroissent, contrairement à la courbe (b). Les pertes diélectriques sont élevées quand la température augmente et diminuent de plus en plus à la baisse de la température. On observe également pour les courbes (b) et (c), deux températures de transition aux environs 190°C, la deuxième au environ de 240°C. Cela peut être dû à la variation de la taille des grains.

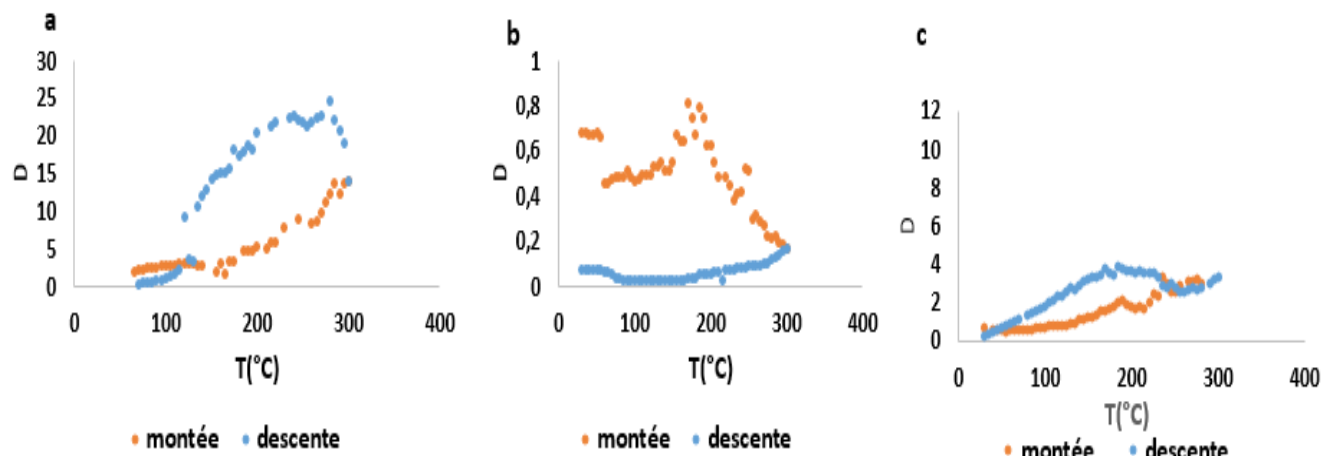


Figure 28: Variation des pertes diélectriques en fonction de la température : a) échantillon graphite sur les marmites dans l'eau distillée, b) échantillon mine de crayon dans l'eau distillée, c) échantillon mine de crayon dans le toluène

III.2.2.c. variation de la conductivité en fonction de la température (mode transistor)

La figure 29 montre la variation de la conductivité en fonction de la température. Pour chacune des courbes (a), (b) et (c) on a une montée et une descente qui s'explique respectivement par l'augmentation et la chute de la température. On observe que pour les trois courbes qu'au refroidissement la conductivité prend des valeurs élevées. Alors qu'au réchauffement la conductivité chute. Cela s'explique par l'augmentation de la température provoquant un gêne qui entraîne la diminution de la conductivité. Ces résultats nous renvoient au propriété du graphite [30]. On remarque aussi que la constante diélectrique change de semi-conducteur à un isolant pour des températures faibles.

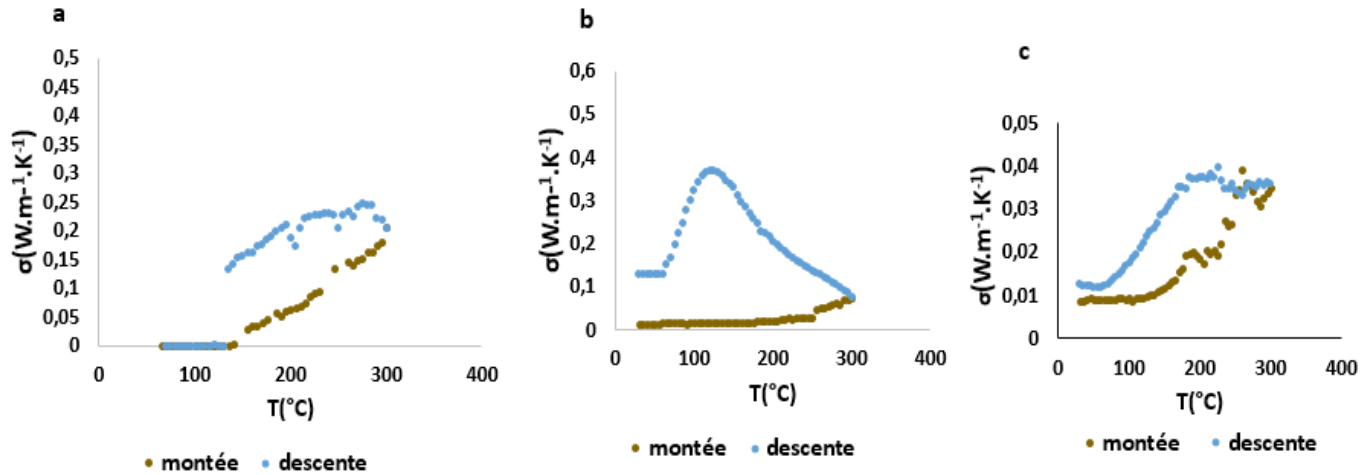


Figure 29 : Variation de la conductivité diélectrique en fonction de la température : a) échantillon en utilisant les graphites sur les marmites dans l'eau distillée, b) échantillon mine de crayon dans l'eau distillée, c) échantillon mine de crayon le toluène

III.3. Spectre UV-Visible des échantillons

III.3.1. Détermination du coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer (ou souvent appelée tout simplement la loi de Beer) :

$$T = e^{-\alpha e} \quad \text{Eq (6)}$$

On peut exprimer la transmittance T en (%) et le coefficients d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \left(\frac{100}{T} \right) \quad \text{Eq (7)}$$

Où e est l'épaisseur de la couche et T la transmittance.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que (1-T) est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchi.

III.3.2. Détermination de l'énergie du gap

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc d'après Romasanta et al [28], où E_g est relié au coefficient d'absorption α par l'équation ci-dessous :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{Eq (8)}$$

A est constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe, E_g est le gap optique exprimé en eV, $h\nu$ est l'énergie photonique en eV, n constante pour la transition

($n=1/2$) pour la bande interdite indirecte et ($n=2$) pour la bande interdite directe [28]. Nous avons essayé d'utiliser le modèle de gap direct du modèle de Tauc car le graphène a une énergie de gap direct.

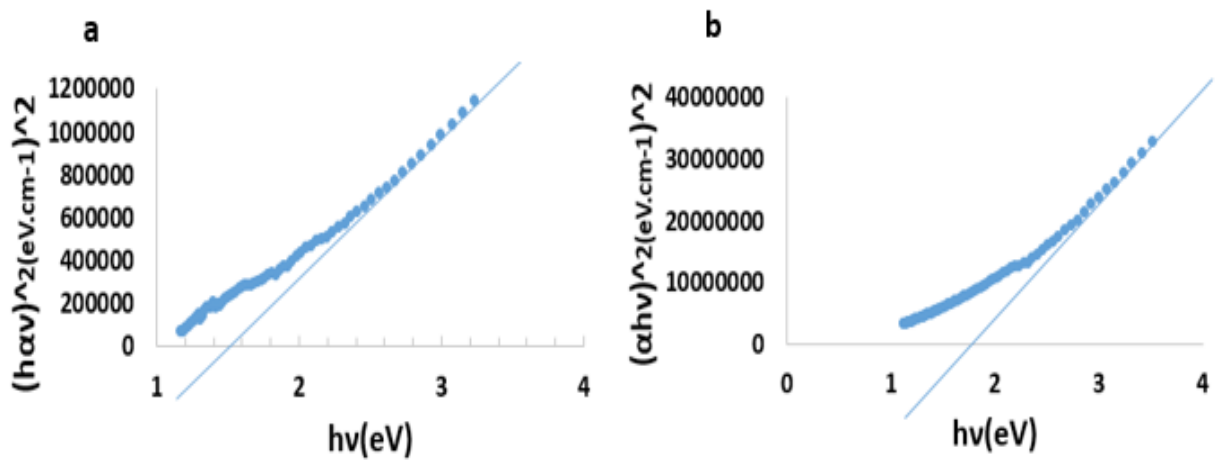


Figure 30: Représentation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie (hv) pour les différents échantillons : a) mine de crayon dans H_2O b) mince de crayon dans le toluène

Tableau 1 : les énergies du gap

échantillons	Energies E_g (eV)
Mine de crayon dans l'eau distillée	1,6
Mine de crayon dans le toluène	1,8
Pour la littérature	2,5

La valeur de la bande interdite est égale à la valeur trouvée par l'intersection de la tangente de la courbe avec l'axe des abscisses. Les résultats obtenus sont 1,6 eV pour l'échantillon de la mine de crayon dans l'eau distillée et 1,8 eV l'échantillon mine de crayon dans le toluène. D'après la littérature l'énergie du gap d'une couche mince de graphène est égale à 2,5 eV [28] donc on a une réduction d'énergie qui peut être dû à la nature du graphite. L'augmentation apparente de E_g pour les mines de crayon dans le toluène peut être expliquée par le toluène utilisé comme solvant.

III.3.3. Détermination de l'énergie d'Urbach

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad \text{Eq (9)}$$

En traçant $\ln\alpha$ en fonction de hv (figure 31), on peut accéder à la détermination de la valeur de E_u :

$$\ln\alpha = \ln \alpha_0 + \frac{hv}{E_u} \quad \text{Eq (10)}$$

d'où graphiquement E_u correspond à la valeur de l'inverse du coefficient directeur représenté sur la figure (31)

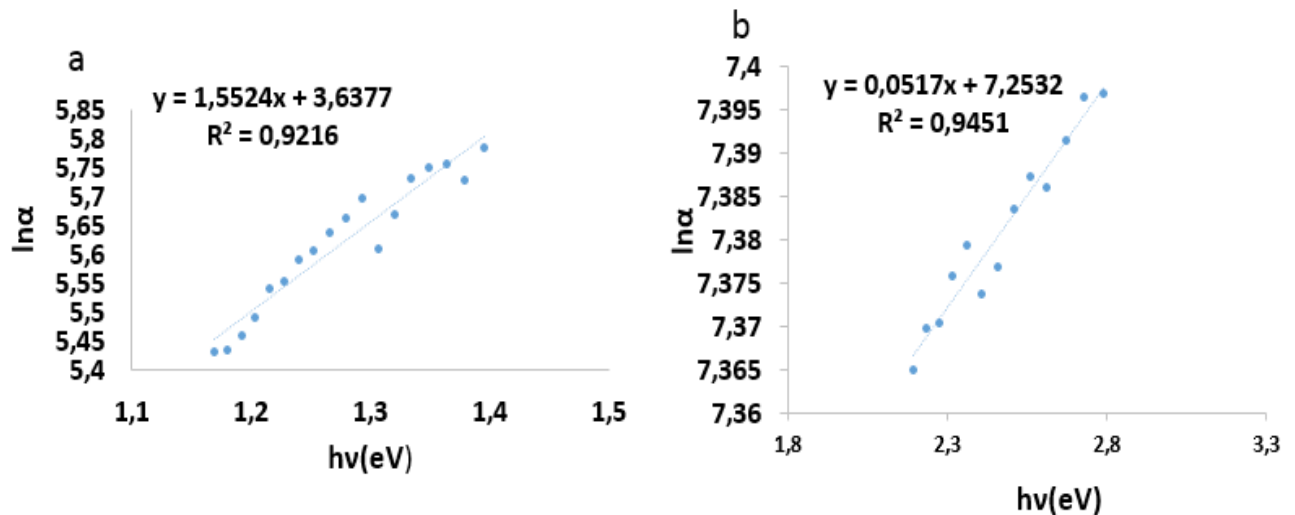


Figure 31 : variation du logarithme de α en fonction de l'énergie hv : a) mine de crayon dans l'eau distillée b) mince de crayon dans le toluène

Tableau 1 : les énergies d'Urbach

Echantillons	Energies E_u (eV)
Mine de crayon dans l'eau distillée	0,64
Mine de crayon dans le toluène	0,9
Pour le silicium	0,16

Ces valeurs correspondent aux énergies d'Urbach et elles sont inférieures à la valeur de l'énergie de notre gap. En comparant les valeurs avec l'énergie du silicium qui est égal à 0.16 [31], on constate qu'on a une augmentation d'énergie qui peut être due au type de carbone. Les énergies représentent une image du désordre dans le réseau. Plus l'énergie d'Urbach est importante, plus la densité d'états localisés s'étend profondément dans le gap et plus les défauts de structure sont importants.

Conclusion

Ce chapitre nous a permis de déterminer l'observation des échantillons faites au microscope optique, la variation des différents paramètres électriques et diélectrique mais également la détermination des énergies d'Urbach et du gap des échantillons à travers les propriétés optiques.

Conclusion générale

Dans ce travail de mémoire nous avons élaboré et caractérisé les couches minces de graphène par la technique de spin coating sur des substrats de silicium.

Nous avons fait la caractérisation par des méthodes variées : l'utilisation du LCR Meter pour l'étude des propriétés électriques et diélectriques, l'utilisation du microscope optique pour l'étude structurale, la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques.

En ce qui concerne l'étude des propriétés morphologiques, nos couches minces observées au microscope optique ont montré une hétérogénéité et une présence possible du graphène. Les propriétés optiques des couches ont été étudiées par l'exploitation de la mesure de l'absorption dans l'UV-Visible. Le calcul a montré que l'énergie d'Urbach pour les mines de crayon dans le toluène est trop importante pour une valeur de 1,05 eV, et mine de crayon dans l'eau distillée est 0,64 eV. Le gap optique est égal à 1,6 eV pour les mines de crayon dans l'eau distillée et 0,9 eV pour les mines de crayon dans le toluène.

L'étude des propriétés électriques en fonction de la fréquence a révélé une diminution de la constante diélectrique, les pertes diélectriques et de la résistance. De plus, on a pu montrer grâce aux études des propriétés diélectriques que les couches minces se comportent comme des matériaux de transition pouvant passer de la phases plus conductrice à moins conductrice. L'analyse d'impédance montre un demi-cercle qui explique un caractère semi-conducteur du matériau.

Cependant il est nécessaire d'effectuer l'élaboration dans un environnement contrôlé et faire des caractérisations structurales et morphologiques avec un matériel de plus haute qualité comme le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope électronique à transmission (MET).

Il est également nécessaire d'aller plus loin avec le graphène en étudiant ses autres applications (au niveau des matériaux, dans l'électronique et dans la santé).

Références

- [1] K. Fouzia, Etude des caractéristiques physiques des feuilles de graphène, thèse, Université Djillali Liabes, 2014.
- [2] A. Dhahri, Synthèse et caractérisation de nano composites conducteurs à base de ‘graphène’ et de polysaccharides, Thèse, Université Claude Bernard-Lyon1, 2017.
- [3] E. Moreau, Elaboration de graphène par épitaxie par jets, Thèse, Université Lille1 Science et Technologies, 2011.
- [4] Ufr lonsles aunier. free.fr/MD2012/projet tut/projet. Graphen/grapheneobtention. Consulté le 17 Octobre 2019
- [5] L. Muehlhoff, W. Choyke, M. Bozack, J. Yates. (1986), Comparative electron spectroscopic studies of surface segregation on SiC (0001) and SiC (000-1), journal of applied physic 60 (8), 2842-2853
- [6] [https:// www.espace-sciences.org](https://www.espace-sciences.org) 'conférence' le graphène-un-materiau-miracle. Consulté le 22 Octobre 2018
- [7] iramis.cea.fr/phocea/vie-des-labos/Ast/ast-sstechnique. Consulté le 24 Novembre 2019
- [8] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Graphène>. Consulté le 2 janvier 2019
- [9] A. Moustaghfir, Elaboration et caractérisation se couche mince d'oxyde de zinc application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse, Université Blaise Pascal, 2004.
- [10] H. Salim, Etude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique, Thèse, Université d'Oran des Sciences et de la Technologie, 2015.
- [11] <https://www.researchgate.net/figure/principe-de-la-pulverisation-cathodique-DC-fig2.322026410>. Consulté le 24 Novembre 2019
- [12] <http://www.Dossier-technique-sol-gel-blog-rescol11>. Consulté le 4 février 2019
- [13] M. OTHMANE, Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique, Mémoire de Master, Université Mohamed kheider -Biskra, 2010.
- [14] Zhong Lin Wang Zinc oxide nanostructures : growth, properties and Applications Journal of physics: condensed Matter Georgia Institue of Technology, Atlanta, GA30332-0245, USA 2004

- [15] H. Abdelkader, Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices, Thèse, Université des frères mentouri constantine, 2016.
- [16] G. Yazid, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de nickel (NIO), Mémoire de master, Université de Labri Tébessi-Tébessa, 2016.
- [17] <https://acies-cg.com>. Consulté le 14 Avril 2019
- [18] <https://fr.m.wikipedia.org>. Consulté le 8 Décembre 2019
- [19] https://www.equipes.Ips.U-psud.fr/GOERBIG/SPR_Graphene.pdf. Consulté le 8 Décembre 2019
- [20] www.innvatech.be/graphene-materiau-miracle-tarde-a-trouver-marcher/. Consulté le 9 Décembre 2019
- [21] <https://www.futura-sciences.com/sciences/a>. Consulté le 9 Décembre 2019
- [22] G. Aimane, Elaboration et caractérisation des couches minces ZnO élaborées par spray pyrolyse, Mémoire de master, Université de Labri Tébessi-Tébessa, 2016.
- [23] N, C, Y. Fall, Perfectionnement d'une nouvelle technique de dopage du silicium du type P en type N, Mémoire de master, Université Assane Seck de Ziguinchor, Sénégal, 2016.
- [24] R. Ndioukane, Elaboration et caractérisation de matériaux à base de pérovskites inorganiques pour des applications photovoltaïques et électroniques, Thèse, Université Assane Seck de Ziguinchor, Sénégal, 2019.
- [25] www.phys.ens.fr publication. Consulté le 15 Décembre 2019
- [26] J.Wang, Y. Jin, C. Wang, Y. Wang, Z. Han. Electrical conductivity, dielectric permittivity and dynamic mechanical properties of graphene/epoxy nanocomposites, Digest journal of nanomaterials and biostructures Vol.13, No.4, october-december 2018, P. 959-967
- [27] R. Rachdi, Etude des propriétés électriques et diélectriques des nanoparticules de l'hématite pures et de l'hématite dopées avec du cobalt synthétisé par voie hydrothermale, Mémoire, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2016.
- [28] L. Romasanta, M. Hernandez, M. Lopez-Manchado, R. Verdejo. Laura, Functionalised graphene sheets as effective high dielectric constant fillers, Nanoscale Research Letters 2011, 6 :508
- [29] S. Drieschner, A. Guimera, R. Cortadella, D. Viana, E. Makrygiannis, B. Blaschke, J. Vieten, J. Garrido, Frequency response of electrolyte-gated graphene electrodes and transistors, in journal of physics D : applied physics, vol.50, no.9
- [30] www.sft.asso.fr/dir/congres. Consulté le 15 Décembre 2019

[31] M.Touré, Elaboration et caractérisation des nanostructures de silicium et hétéro-structure 3C-SiC/Si pour cellule photovoltaïques, Thèse, Université Assane Seck de Ziguinchor, Sénégal, 2016.