



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

Université A.MIRA de Béjaïa

Faculté des Sciences Exactes

Département de physique

Mémoire de Master

présenté par

MOUZAIA Fatah

En vue de l'obtention du diplôme de master en physique

Option : Physique des Matériaux et Nano - Composites

Intitulé

**Synthèse de films nano-composites de ZnSe/PMMA et
ZnSe/Polystyrène : caractérisations structurale et optique.**

Soutenu le 17/06/2013 devant le jury composé de :

| | | | |
|--------------------------------|------------|--------------------------------|------|
| Mr : SOUICI Abelhafid | Président | Maître de conférences classe B | UAMB |
| Mr : CHELOUCHE Azeddine | Rapporteur | Maître de conférences classe A | UAMB |
| Mr : OUHENIA Salim | Examineur | Maître de conférences classe A | UAMB |

2012 - 2013

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE) de l'université de Bejaia. Il a été dirigé par Mr CHELOUCHE Azeddine maître de conférences classe A à l'Université A. Mira Bejaia que je tiens à remercier vivement pour la confiance qu'il m'a témoignée et pour sa disponibilité dans les moments les plus difficiles. Ce qui m'a permis de mener à bien ce travail.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à l'égard de Mr Djamel Djouadi professeur à l'Université A. Mira Bejaia pour ces conseils et ces corrections. Il m'a aidé à surmonter les difficultés rencontrées au cours de ce travail.

Je souhaite également remercier toute l'équipe du laboratoire LGE pour leur sympathie et leur gentillesse.

Je remercie également mes collègues et ainsi que tous ceux que j'ai l'occasion de côtoyer le long de ces années du Master.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus profondes à ma famille. Tout d'abord mes parents, pour tout ce qu'ils ont fait afin que je puisse en arriver là et aussi pour leur soutien tant moral que financier sans oublier tous mes proches.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 4 |
| 1 Généralités sur les nanocristaux semi-conducteurs de(ZnSe). | 6 |
| 1.1 Structures cristalline du ZnSe | 7 |
| 1.2 Structure électronique et propriétés optoélectroniques | 8 |
| 1.2.1 Structure de bande | 9 |
| 1.2.2 La structure de bandes au voisinage du gap | 11 |
| 1.2.3 Propriétés optiques | 12 |
| 1.2.4 Effet de taille | 14 |
| 2 Procédés d'élaboration et techniques de caractérisation des films nanocomposites | 17 |
| 2.1 Définitions des nanocomposites | 17 |
| 2.2 Méthodes d'élaboration des nanocomposites | 19 |
| 2.2.1 Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) | 19 |
| 2.2.2 Le dépôt par ablation laser(PLD) | 19 |
| 2.2.3 La pulvérisation cathodique radiofréquence | 20 |
| 2.2.4 Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) | 21 |
| 2.2.5 Le procédé CVD assisté par plasma PECVD (Plasma Enhanced CVD) | 22 |
| 2.2.6 Le procédé Sol-Gel | 23 |
| 2.3 Élaborations des films nanocomposites ZnSe/PMMA et ZnSe/PS | 24 |
| 2.3.1 Les matrice PS et PMMA | 24 |
| 2.3.2 Préparations des solutions du dépôt des films nanocomposites. | 26 |
| 2.3.3 Dépôt des films nanocomposites par dip-coating | 27 |
| 2.3.4 Épaisseur des films | 29 |
| 2.4 Méthodes de caractérisation des films nanocomposites | 30 |
| 2.4.1 Mesures de l'épaisseur des films (profilométrie) | 31 |
| 2.4.2 la spectroscopie UV-Visible | 31 |
| 2.4.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) | 33 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.4.4 | La spectroscopie Raman | 34 |
| 2.4.5 | Diffraction Des Rayons X (DRX) | 36 |
| 3 | Résultats et discussions | 38 |
| 3.1 | Caractérisations des films par la diffraction des rayons X (DRX) | 38 |
| 3.1.1 | Diagramme de diffraction du substrat (lame de verre) | 38 |
| 3.1.2 | Diagramme de diffraction de la poudre de ZnSe | 39 |
| 3.1.3 | Diagramme de diffraction des films nanocomposites de ZnSe/PMMA | 41 |
| 3.1.4 | Diagramme de diffraction des films ZnSe/PS | 43 |
| 3.2 | Caractérisations des films par la spectroscopie UV-Visible | 44 |
| 3.2.1 | Spectres de transmission des films nanocomposites ZnSe/PMMA | 45 |
| 3.2.2 | Spectres de transmission des films nano-composites de ZnSe/PS | 46 |
| 3.2.3 | Spectre d'absorption des films nanocomposite ZnSe/PMMA | 47 |
| 3.2.4 | Spectre d'absorption des films nanocomposites ZnSe/PS | 49 |
| 3.2.5 | Comparaison de l'absorbance d'un film nanocomposites ZnSe/PMMA et ZnSe/PS | 50 |
| 3.2.6 | Indice de réfraction | 51 |
| 3.3 | Spectre Raman des films ZnSe/PMMA et ZnSe/PS | 52 |
| 3.4 | Spectroscopie IR des films nanocomposites | 53 |
| 3.4.1 | Spectres FT-IR des films ZnSe/PMMA | 53 |
| 3.4.2 | Spectre FT-IR des films ZnSe/PS | 54 |
| | Conclusion générale | 54 |
| | Bibliographie | 56 |

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'amélioration des propriétés physico-chimiques et thermomécaniques des matériaux nanocomposites à matrice polymériques a un intérêt important dans la recherche ces dernières décennies. Les polymères nanocomposites représentent une nouvelle classe de matériaux alternative aux polymères conventionnels. Dans cette nouvelle classe de matériaux des nanoparticules inorganiques et semi-conductrices sont dispersées dans des polymères amorphes et transparents dans le but d'améliorer leurs propriétés physiques [1].

Les physiciens s'intéressent aux propriétés des nanocristaux depuis les années 1980. La mise au point, dans les années 1990, de techniques de synthèse chimique performantes et sélectives a permis des avancées significatives dans le domaine des matériaux. Les semi-conducteurs II-VI tels que ZnS, CdS, et/ou ZnSe possèdent une bande interdite (gap) très large à la température ambiante. Ils sont de très bons matériaux luminescents et couramment utilisés dans des écrans TV fluorescents et afficheurs électroluminescents en films minces [2].

Le ZnSe, qui a un gap de 2.67 eV à la température ambiante, a été longtemps considéré comme candidat potentiel pour des diodes électroluminescentes émettrices dans le bleu et des diodes laser [3,4]. Il est aussi utilisé directement comme lentille pour les lasers IR, miroir diélectrique ou encore comme absorbant saturable pour les lasers impulsionnels [5].

Les chercheurs s'intéressent à la fonctionnalisation chimique des nanocristaux pour les rendre compatibles avec les différents milieux hôtes et les greffer à d'autres nano-objets. Les applications des nanocristaux ZnSe sont nombreuses. On peut citer, entre autres, le marquage fluorescent en biologie, le traçage d'objets de valeur, composant de nouveaux matériaux pour les cellules photovoltaïques [1] ou leur incorporation dans des matrices hôtes polymériques (com-

posites) pour améliorer leurs différentes propriétés physiques qui revêtent d'un grand intérêt ces dernières décennies.

Le défi principal dans la fabrication des nanocomposites polymériques est la dispersion uniforme des nanoparticules dans la matrice hôte [6]. Cependant, la bonne dispersion des nanoparticules dans les matériaux composites est extrêmement difficile à réaliser, puisque les nanoparticules tendent à s'agglomérer durant le processus d'élaboration (degré avec lequel les nanoparticules peuvent être dispersées d'une manière homogène dans le polymère). La matrice influence de manière significative les propriétés thermiques, mécaniques et optoélectroniques du matériau. Pour minimiser les problèmes liés à la dispersion les chercheurs ont essayé plusieurs méthodes comme l'agitation mécanique, la vibration ultrasonique, agents dispersifs, ... etc.

Dans ce travail nous avons dispersé des nanoparticules de ZnSe dans des films de poly-méthacrylate de méthyle (PMMA) et de polystyrène (PS) par une méthode simple. Les solutions élaborées diffèrent par la concentration en polymère dissous et la vitesse de retrait des films. Les propriétés optiques et structurales des films nanocomposites obtenus ont été étudiées.

Ce manuscrit comporte 3 chapitres. Le premier chapitre est consacré à une description des propriétés électroniques et optiques des nanocristaux semi-conducteurs II-VI plus particulièrement le ZnSe.

Le deuxième chapitre décrit les procédés l'élaboration des films nanocomposites ainsi que les techniques de caractérisations employées.

Enfin le dernier chapitre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenus sur des films minces nanocomposites de ZnSe/PMMA et ZnSe/polystyrène.

CHAPITRE 1

GÉNÉRALITÉS SUR LES NANOCRISTAUX

SEMI-CONDUCTEURS DE(ZNSE).

1.1 Structures cristalline du ZnSe

Le ZnSe fait partie de la famille des semi-conducteurs II-VI, où le zinc (Zn) et le sélénium (Se) appartiennent respectivement aux colonnes II et VI du tableau périodique de Mendeleïev. Le ZnSe se cristallise dans le système cubique avec la structure « zinc blende » et possède le groupe d'espace ($F\bar{4}3m$).

Chaque atome de Zn (Se) est entouré de 4 atomes de Se (Zn) voisins formant un tétraèdre parfaitement régulier. Chaque maille comporte 4 molécules de ZnSe (Figure 1.1).

Le ZnSe peut aussi se cristalliser dans la structure wurzite (hexagonale) de groupe d'espace $P6_3mc$ du ZnSe mais avec un degré de stabilité moindre à la température ambiante [5].

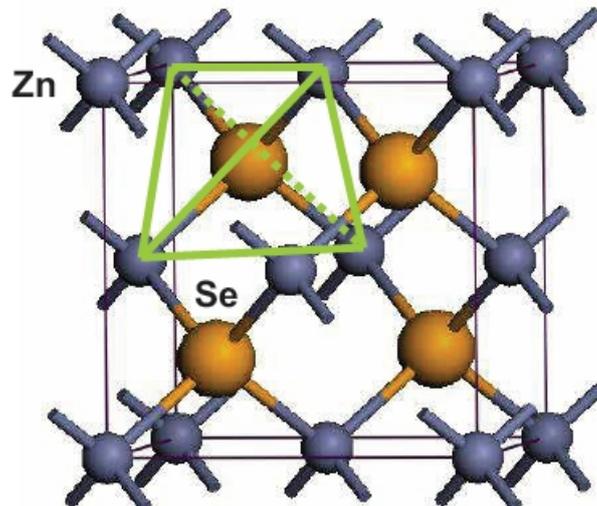


FIGURE 1.1 – Structure cristallographique « zinc-blende » du ZnSe [5].

Propriétés thermiques

Le ZnSe a une conductivité thermique plus importante ($C_T=18$ W/m K) qui est largement supérieure à celle du YAG (10W/m K) et relativement inférieure à celle du Saphir (28W/m K). Cette importante valeur implique des faibles gradients de températures au sien du matériau. Le tableau suivant résume les principales propriétés physiques de ZnSe [5].

Tableau 1-1 : Propriétés des cristaux massifs de ZnSe à température ambiante [5].

(m_0 est la masse de l'électron libre = $9.1 \cdot 10^{-31}$ kg).

| | |
|---|--|
| Paramètres de maille à 300 K | Cubique : $a=5.669A^0$. Hexagonal : $a=b=3.996A^0$ et $c=6.550A^0$. |
| Densité (ρ) | Cubique : 5.263 g.cm^{-3} Hexagonal : 5.292 g.cm^{-3} |
| Gap (E_g) ZnSe cubique | 2.67 eV (300 K) et 2.82 eV (4 K) |
| Masse effective de l'électron | 0.13 – 0.17 m_0 |
| Masse effective du trou | $0.78m_0$ (lourd) et $0.145m_0$ (léger) |
| Constante diélectrique | $\varepsilon(0)= 9.6$ et $\varepsilon(\infty) = 6.2$ |
| Indice de réfraction (n) à 632.8nm et $10.6\mu m$ | 2.593 et 2.4 |
| Énergie de phonon optique maximum | 31 m eV (250cm^{-1}) |
| Énergie de liaison des excitons | 19 m eV |
| Conductivité thermique | 18 W/m K |
| Coefficient thermo-optique (dn/dT) | $7.10^{-5} K^{-1}(\lambda = 10.6\mu m)$ |
| Coefficient d'extension thermique linéaire | $77. 10^{-6} K^{-1}$ |

1.2 Structure électronique et propriétés optoélectroniques

Les propriétés optoélectroniques des nanocristaux semi-conducteurs sont gouvernées essentiellement par les effets de confinement quantique des porteurs de charges, et sont donc associées à leur structure électronique. Dans cette partie on va rappeler l'essentiel de la structure électronique des semi-conducteurs massifs, puis nous décrirons les effets de confinement quantique dans les nanocristaux ainsi que les propriétés optiques qui en découlent.

Semi-conducteur massif

1.2.1 Structure de bande

Pour illustrer la formation de bande, considérons le cas de deux atomes identiques de la colonne IV (le Si par exemple), possédant chacun quatre électrons de valence ; la configuration à l'état fondamental est $[\text{Ne}]3s^23p^2$.

Le couplage de ces atomes, mettant en commun leurs électrons de valence, crée des orbitales de type s et p , liantes (états occupés) et anti-liantes (états vides) (Figure 1.2).

Lors de la formation d'un cristal, l'interaction d'un grand nombre d'atomes entre ces orbitales

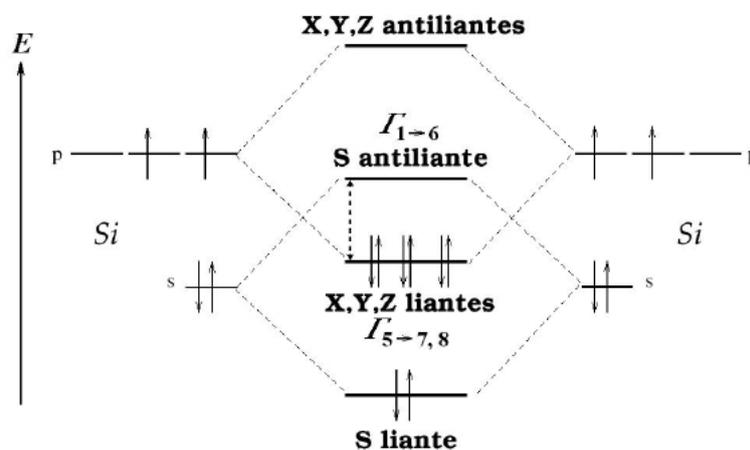


FIGURE 1.2 – Schéma des niveaux d'énergie s et p de deux atomes de Si couplés.

(s, px, py, pz) donne naissance aux bandes d'énergies (Figure 1.3).

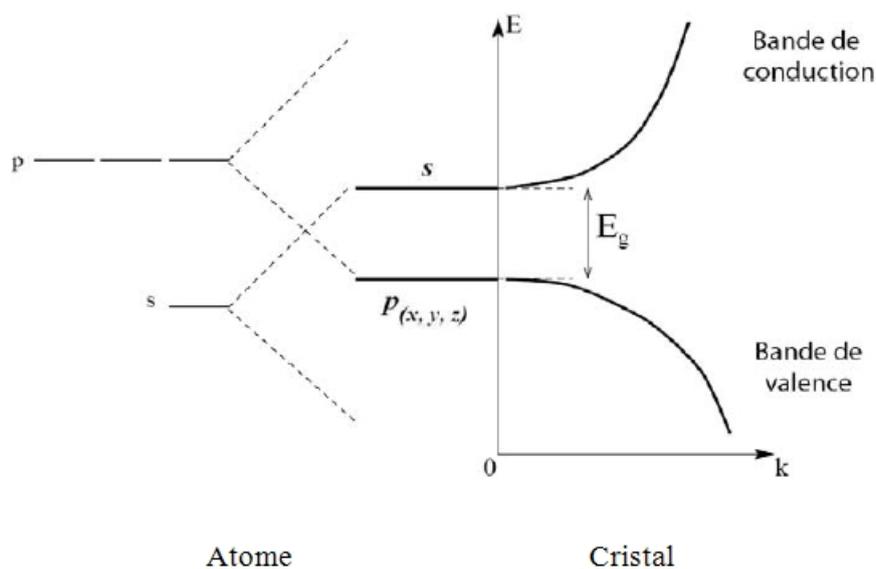


FIGURE 1.3 – Éclatement des niveaux s et p en bande dans un semi-conducteur massif [7].

Ainsi, la bande de valence est essentiellement constituée d'orbitales p liantes et la bande de conduction d'orbitales s anti-liantes.

Le ZnSe est un semi-conducteur de type II-VI, plus précisément, les atomes de Zn possèdent deux électrons de valence sur leur dernière orbitale s : $[Zn] \equiv [Ar]3d^{10}4s^2$, contre six sur les orbitales s et p du sélénium : $[Se] \equiv [Ar]3d^{10}4s^24p^4$. La liaison II-VI résulte donc de l'hybridation sp^3 orbitales atomiques (liaison covalente) avec une partie ionique non négligeable qui provient de la différence de nature entre le sélénium, très électronégatif (anion), et le Zn [8,9].

Donc les deux électrons de l'orbitale $4s$ de Zn sont transférés vers l'orbitale $4p$ du sélénium ainsi, la bande de valence du ZnSe massif est essentiellement constituée d'orbitales p du Se tandis que la bande de conduction est essentiellement constituée d'orbitales s du Zn [10].

La structure de bande de ZnSe (figure 1.4) a un gap direct où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent dans la verticale contenant le point Γ dans l'espace des k , (la bande de conduction et la bande de valence sont positionnées en une seule et même verticale).

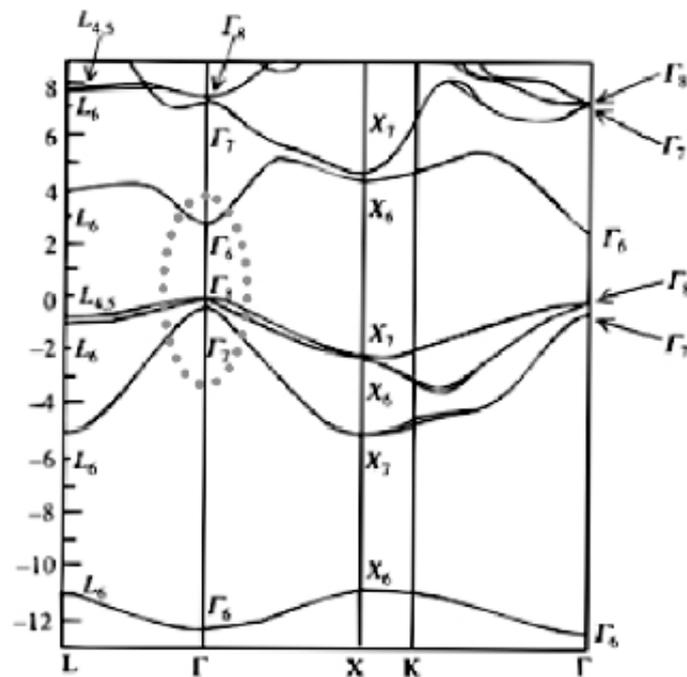


FIGURE 1.4 – Structure de bande de ZnSe [10].

Dans l'approximation du potentiel parabolique, chaque bande i possède, au voisinage de $k = 0$, une énergie :

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_i^*} \dots\dots\dots (1.2)$$

Où \hbar est la constante de Planck réduite $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

On définit m^* par rapport à la masse de l'électron au repos m_e . Par exemple, les électrons dans la bande de conduction de ZnSe ont une masse effective : $m_e^* = 0.17m_e$.

1.2.3 Propriétés optiques

On utilise généralement des photons d'énergies égale (excitation résonante) ou supérieure (excitation non résonante) au gap, pour exciter optiquement un semi-conducteur massif. L'excitation crée des paires électron-trou [11,13]. Donc l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$, au moins égale à la largeur de la bande interdite E_g va promouvoir un électron de la bande de valence dans la bande de conduction initialement vide.

L'électron et le trou (respectivement dans la bande de conduction et dans la bande de valence), résultant de l'excitation non-résonante relaxent par émission de phonons optiques et acoustiques jusqu'aux niveaux d'énergie les plus bas (Figure 1.6).

La paire électron-trou peut se recombiner alors de façon radiative, c'est la photoluminescence. L'électron et le trou interagissent par interaction coulombienne pour former un état lié (l'exciton). Le potentiel coulombien est donnée par :

$$V_c = \frac{-e^2}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{e-h}} \dots\dots\dots (1.3)$$

Où ϵ_r est la constante diélectrique du semi-conducteur en question et r_{e-h} , la distance entre le trou et l'électron.

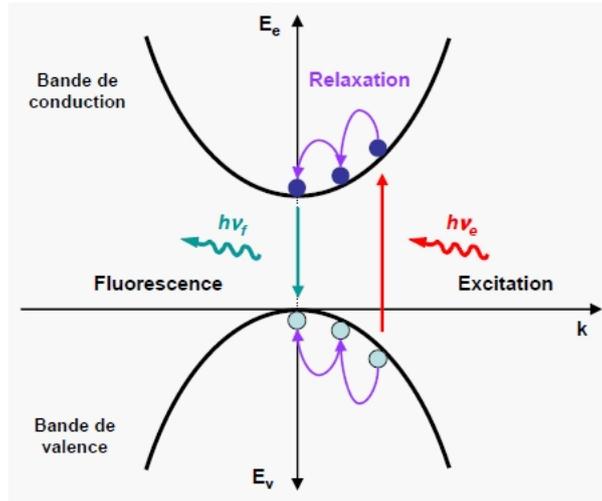


FIGURE 1.6 – Phénomène de photoluminescence dans un semi-conducteur massif [11].

Cette interaction abaisse l'énergie de la paire électron-trou d'une quantité égale à l'énergie de liaison de l'exciton E_x . Les photons émis ont donc une énergie :

$$\hbar\omega = E_g + E_x \dots\dots\dots(1.4)$$

Avec $E_x < 0$.

Par analogie avec l'atome d'hydrogène on définit le rayon de Bohr de l'exciton a_x .

Pour l'atome d'hydrogène, l'énergie de liaison E_0 et le rayon de Bohr a_0 sont donnés par :

$$E_0 = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = 13.6 \text{ eV}$$

et $a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} = 0.53 A^0$.

La masse réduite μ de l'ensemble proton-électron est environ égale à m_e (la masse du proton étant nettement plus grande), donc on ne va avoir que l'intervention de la masse de l'électron.

Par contre pour l'exciton, les masses effectives du trou et de l'électron sont du même ordre de grandeur. Ce qui nous oblige à prendre en compte la masse réduite μ telle que :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \dots\dots\dots(1.5)$$

Du faite qu'on est dans un massif il faut faire intervenir la constante diélectrique du semi-conducteur en question ε_r .

On a donc pour l'exciton :

$$E_x = -\frac{\mu e^4}{8(\varepsilon_0 \varepsilon_r)^2 h^2} = \frac{\mu}{m_e \varepsilon_r^2} E_0 \dots \dots \dots (1.6)$$

$$\text{et } a_x = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r h^2}{\pi \mu e} = \frac{m_e \varepsilon_r}{\mu} a_0 \dots \dots \dots (1.7)$$

Nanocristaux

1.2.4 Effet de taille

Les nanocristaux semi-conducteurs se caractérisent principalement par la dépendance de leurs propriétés physiques de leur taille. Par exemple, la température de fusion est inversement proportionnelle au rayon et donc au rapport surface/volume. L'énergie moyenne de liaison est réduite à cause de la diminution du nombre de coordination à la surface, ce qui induit la diminution de la température de fusion. Il existe aussi la possibilité de faire varier la largeur de la bande interdite (le gap), qui suscite beaucoup d'intérêts de la communauté scientifique.

Lorsque la taille des nanocristaux de semi-conducteurs est de l'ordre de grandeurs ou plus petite que le rayon de Bohr de l'exciton massif, il y a apparition de l'effet de confinement quantique. Le mouvement des électrons et des trous du cristal peuvent être quantifiés en restreignant suivant au moins une des directions de l'espace, leur déplacement sur une distance L , inférieure à la longueur d'onde de de Broglie, définie par :

$$\lambda_B = h / \sqrt{2m^* E} \dots \dots \dots (1.8)$$

où E est l'énergie du porteur de charge [11].

Sous l'effet de confinement quantique les niveaux d'énergie dans un nanocristal se scindent en

niveaux discrets dont l'écart augmente lorsque le rayon r du nanocristal diminue. C'est le cas des niveaux qui déterminent le gap (figure 1.7).

Dans le cas des nanocristaux sphériques le gap est donné par l'approximation suivante :

$$E_g = E_g^{massif} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} + S(r) \dots \dots \dots (1.7)$$

E_g^{massif} correspond au gap du matériau massif, m_e^* et m_h^* sont les masses effectives de l'électron et le trou respectivement et le dernier terme $S(r)$, qui est dû à la corrélation spatiale entre l'électron et le trou, est généralement petit comparé avec les autres et peut être négligé [14,15].

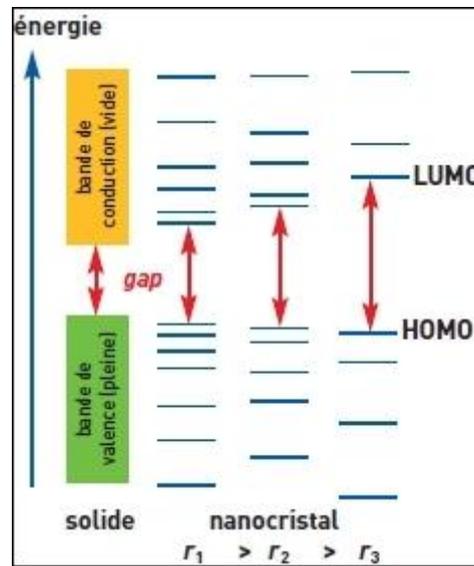


FIGURE 1.7 – Évolution schématique de la structure électronique entre le solide massif et des nanocristaux de taille décroissante. HOMO et LUMO représentent respectivement le dernier niveau occupé et le premier niveau vide [14].

L'effet de confinement quantique discrétise les niveaux énergétiques autorisés dans la direction de confinement et modifie aussi la densité d'états en fonction de l'énergie. La figure 1.8 représente les différentes possibilités de confinement dans un semi-conducteur.

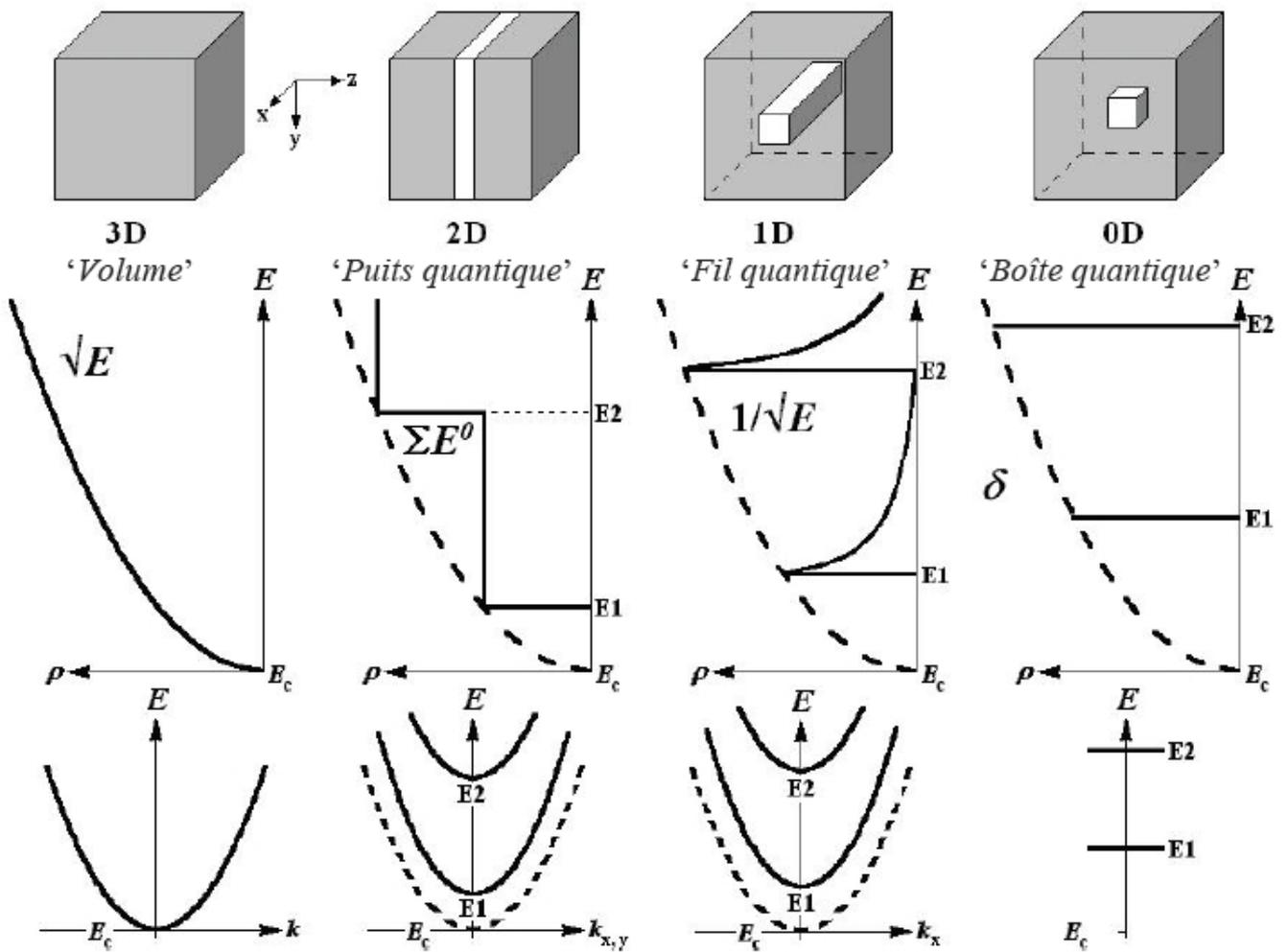


FIGURE 1.8 – Représentation des différentes possibilités de confinement dans un semi-conducteur et de la densité associée d'états électroniques. a) Schéma d'un semi-conducteur massif représenté par une boîte cubique ($L < \lambda_B$). b) Puits quantique : confinement suivant la direction z . c) Fil quantique : confinement suivant les directions y et z . d) Boîte quantique : confinement dans les trois directions de l'espace [8].

CHAPITRE 2

PROCÉDÉS D'ÉLABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES FILMS NANOCOMPOSITES

2.1 Définitions des nanocomposites

Le champ des nanocomposites est un domaine qui étudie les matériaux multi-phases où, au moins une des phases constitutives a une dimension inférieure à 100 nm. L'importance des nanocomposites se situe dans leur multifonctionnalité, la possibilité de réaliser des combinaisons uniques des propriétés inconcevables avec les matériaux traditionnels (massifs). Les défis pour atteindre cet objectif sont énormes. Ils incluent le contrôle de la taille et les distributions des nanoparticules dans ces matériaux. Les travaux sont orientés dans le but de comprendre le rôle des interfaces entre les phases et les propriétés structurales et chimiques des nanocomposites [11, 17,18].

Ces matériaux formés d'une matrice et d'un renfort peuvent être répartis dans trois grandes familles selon la nature de la matrice hôte :

- 1- Nanocomposites à matrice céramique (NCCM).
- 2- Nanocomposites à matrice métallique (NCMM).
- 3- Nanocomposites à matrices polymérique (NCMP).

Dans ce qui suit on va s'intéresser à la dernière catégorie (NCMP).

L'incorporation des nanoparticules dans une matrice polymérique a un intérêt théorique et expérimental significatif pour les scientifiques et les ingénieurs concepteurs de matériaux. Les minéraux tels que le carbonate de calcium, la fumée de la silice et les fibres en céramique ont été employés comme additifs dans les polymères depuis plus d'un siècle [19,20]. Ces dernières années, beaucoup de progrès ont été réalisés dans la préparation de divers types de nanocomposites à base de polymères. Par conséquent beaucoup de dispositifs électroniques et autres sont réalisés à base de nanocomposites polymériques tels que les diodes luminescentes (LED), les photodiodes et les piles solaires [20]. Colvin et al. ont publié en 1994, pour la première fois un travail sur la fabrication des diodes électroluminescentes à base de nanocomposites polymériques [21]. La partie active de la diode en question consiste en une couche nanocomposite CdSe/poly(p-phenylenevinylene) déposée sur un support conducteur. Depuis, beaucoup de travaux ont été réalisés dans ce domaine.

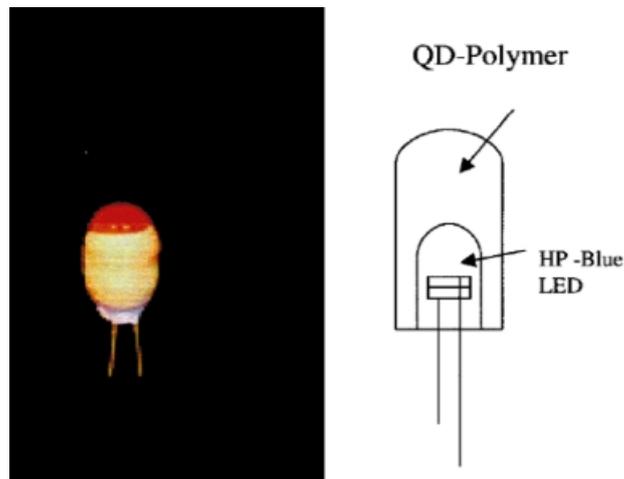


FIGURE 2.1 – LED en GaN émet dans le bleu à 425 nm, couvert d'une couche nanocomposite NCs/polymère son émission a changé à 590nm[22].

Les polymères nanocomposites sont réalisés en dispersant des quantités faibles (1-5%) de nanoparticules organiques ou inorganiques à l'intérieur d'une matrice polymère. Dans notre travail nous avons utilisé comme renfort (charge) le ZnSe sous forme de poudre très fine, et comme matrices le poly-méthyle méthacrylate commercialisé sous le nom PMMA et le polystyrène(PS), pour l'élaboration des films nanocomposites ZnSe/PMMA et ZnSe/PS.

2.2 Méthodes d'élaboration des nanocomposites

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des films nanocomposites. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer les méthodes physiques telles que le dépôt physique en phase vapeur (PVD), le dépôt par ablation laser, et les méthodes chimiques comme le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt par processus sol-gel, dépôts électrochimiques, thermolyse, pyrolyse etc.

Méthodes physiques

2.2.1 Le dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Pour déposer des films nanocomposites par des processus PVD, les sources d'énergie, telles que le faisceau d'électrons, le laser, et le plasma, doivent pouvoir vaporiser les matériaux composants sous les mêmes conditions de traitement tels que la puissance, l'énergie, la température et le niveau de vide, et puis les condenser simultanément sur une surface de substrat pour former le film composite.

2.2.2 Le dépôt par ablation laser (PLD)

Le PLD emploie une puissance élevée d'un laser focalisé sur une cible qui contient les espèces à déposer (matrice et charge) sur un substrat pour former un film à l'intérieur d'une chambre à vide.

Le principe de ce procédé de dépôt (figure 2.2) est basé sur l'ablation d'une cible contenant

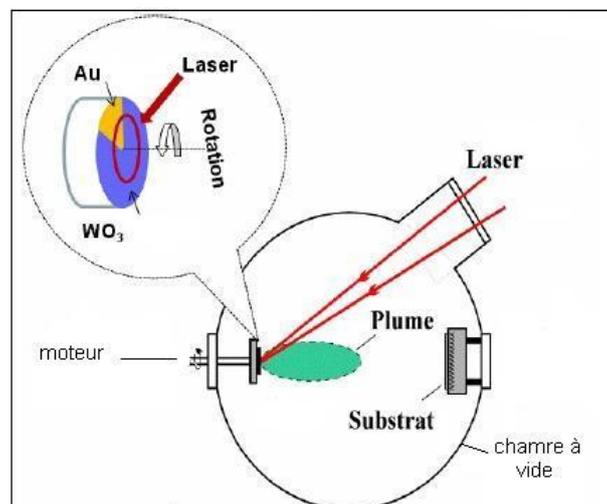


FIGURE 2.2 – Schéma d'une chambre de croissance par PLD [16].

les éléments qui formeront la matrice et les éléments de renfort par un faisceau laser.

Sous l'effet des impulsions du laser (entre 0.1 et 100 Hz), les constituants de la cible vont former après leur ablation un plasma, qui est projeté dans une direction perpendiculaire à la surface de la cible. Les constituants de la cible se déposent ainsi sur le substrat situé en face de la cible.

2.2.3 La pulvérisation cathodique radiofréquence

Le procédé d'élaboration des films nanocomposites par pulvérisation cathodique se faisait en bombardant la surface d'un matériau solide appelé cible par des particules énergétiques (en général des particules d'argon) pour arracher ses atomes et ensuite les déposer sur un substrat. On peut citer plusieurs exemples de films nanocomposites qu'on peut réaliser avec la méthode de pulvérisation tels que Al/Mo, Cu/W, Cu/Pb et Nd-Fe-B. Pour cela on utilise deux ou plusieurs portes-échantillons, selon la composition de la couche qu'on veut réaliser. Le mécanisme de pulvérisation se fait par le transfert de quantité de mouvement des particules incidentes (atome Ar^+) aux atomes du matériau cible pour les faire éjecter du matériau comme l'illustre la Figure(2.3 a).

On applique une décharge électrique au voisinage du matériau à pulvériser (appelé cible et

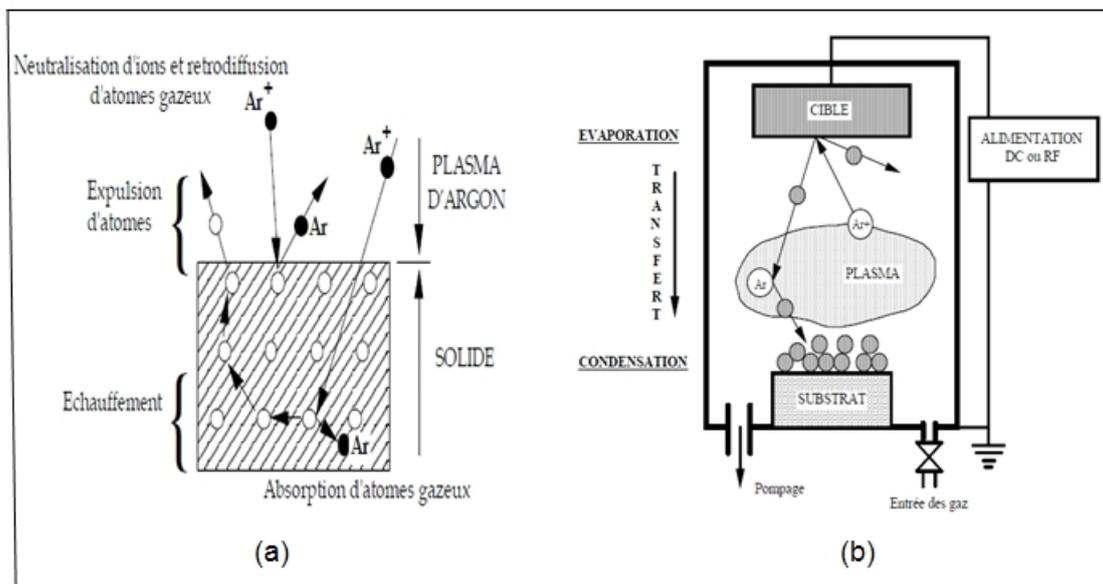


FIGURE 2.3 – a) Mécanisme de pulvérisation du matériau cible, b) principe de la pulvérisation cathodique en configuration diode (cible face au substrat) [23].

joue le rôle de la cathode), pour ioniser le gaz qui va bombarder la surface de la cible. Le gaz ionisé (généralement de l'argon) appelé plasma, est composé d'atomes neutres d'argon, d'ions

Ar⁺ et d'électrons (Figure 2.3 b). Donc les ions positifs Ar⁺ extraits du plasma bombardent la cible qui est alors négative (sur laquelle est appliquée une tension négative), une partie d'entre eux est réfléchi, mais la plupart transfèrent leur énergie au matériau à pulvériser.

Pour rompre les liaisons chimiques du matériau-cible (de quelques eV à quelques dizaines eV) lors de la collision, l'énergie des ions doit être suffisamment élevée (10 à 100eV). Les particules incidentes vont transférer une partie de leur énergie aux atomes éjectés (10 à 40eV). Ces atomes (ou clusters d'atomes) traversent le plasma et viennent se condenser sur le substrat. Des électrons secondaires vont être émis lors du bombardement de la cible par les ions Ar⁺, ionisent les molécules de gaz rencontrées lorsqu'ils traversent le plasma et entretiennent ainsi la décharge.

Les méthodes chimiques

2.2.4 Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les techniques de dépôt CVD sont variées et se différencient, principalement par la méthode d'activation des réactions chimiques nécessaires au dépôt de films nanocomposites. Tous les procédés CVD ont plusieurs étapes en commun telles que [24] :

- un précurseur qui génère un gaz réactif pour les espèces à déposer où la sélection de précurseur est essentielle. Pour le CVD classique le précurseur est généralement fortement volatil afin d'être facilement favorisé dans la phase gazeuse.
 - transport livrant le gaz précurseur dans la chambre de réaction : la livraison se fait par l'intermédiaire d'un gaz inerte (Ar) ou réactif (O_2 ou H_2) ou le mélange des deux.
 - adsorption du précurseur dans la surface chaude (substrat) : la surface chaude du substrat est essentielle pour surmonter la barrière d'énergie nécessaire pour la réaction ; mais on peut utiliser une surface froide.
 - décomposition du précurseur pour donner l'atome à déposer sur le film : la décomposition du précurseur peut se produire dans la phase gazeuse ou sur la surface du substrat si la réaction se produit dans la phase gazeuse. Le précurseur va "neiger" sur la surface du substrat et créant ainsi un film de faible densité.
 - migration des atomes à des sites accepteurs : les espèces extérieures visent un emplacement actif par exemple un emplacement de défaut ou un emplacement où l'énergie requise pour lier
-

est faible.

- nucléation qui mène à la croissance des couches minces.
- désorption de produits latéraux non désirés.
- déplacement de produits non désirés.

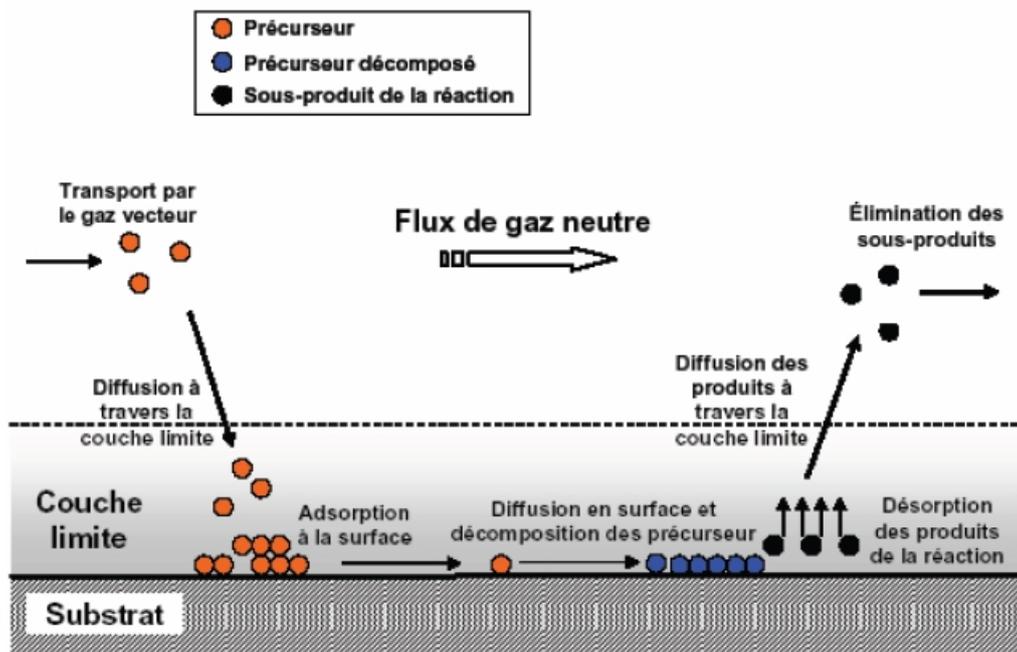


FIGURE 2.4 – Schéma de principe du processus CVD.

2.2.5 Le procédé CVD assisté par plasma PECVD (Plasma Enhanced CVD)

Le procédé PECVD est une méthode qui permet de réaliser des dépôts de films nanocomposites à partir des précurseurs en phase gazeuse où les réactions se font à des températures relativement faibles (inférieure à 500°C) contre plus de 800°C pour les CVD d'activation thermique.

Donc on peut faire un dépôt sur des substrats qui ne supportent pas des hautes températures (cas d'activation thermique) [25]. Cette technique à basse température évite la formation des composés qui nécessitent des températures élevées.

Ceci va générer une chimie différente lors de la production du plasma, impliquant des couches minces de composition, de nature et de propriétés différentes. La température relativement

basse peut être assurée par excitation électromagnétique. Cette dernière peut être générée par radiofréquence RF ou micro-ondes MW comme l'illustre le schéma de la figure 2.5.

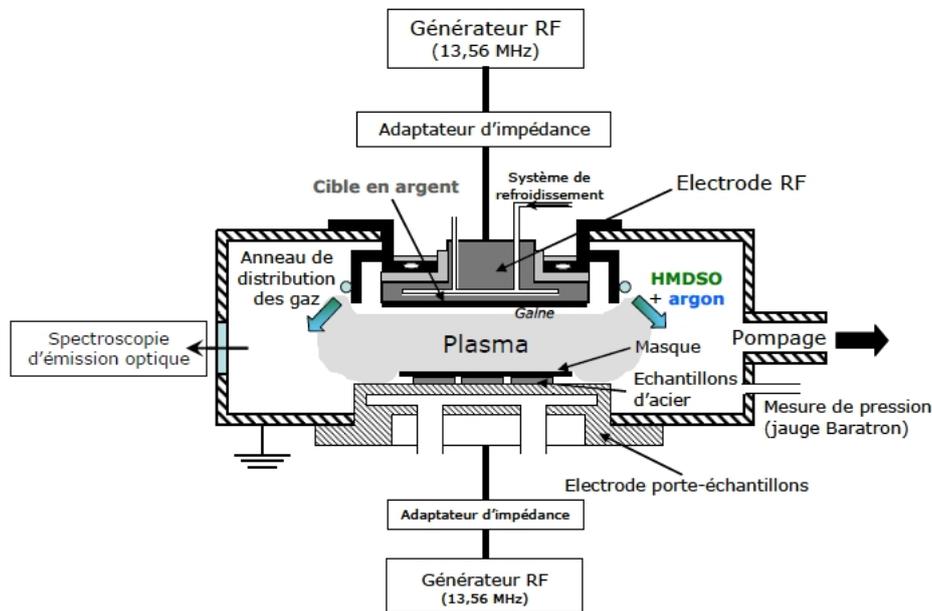


FIGURE 2.5 – Représentation schématique d'un réacteur PECVD (RF).

2.2.6 Le procédé Sol-Gel

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de céramiques, de verres, de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution.

Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse.

La synthèse s'effectue généralement à partir d'un précurseur alcoxyde de formation $M(OR)_n$ ou M est un métal de degré d'oxydation n (ex : Si, Ti, Zr, Al, Sn. . .), R est un groupe organique alkyle C_nH_{2n+1} . Par exemple, pour la synthèse des silicates, le composé le plus utilisé est le silicate tétra éthylique (ou le tétraéthoxy-silane) $Si(OC_2H_5)_4$, généralement connu sous l'acronyme TEOS, ou le tétraméthoxysilane (TMOS). Les réactions chimiques à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'un mélange

eau/solvant : dans un premier temps il se produit l'hydrolyse des groupements alcoxydes, puis dans un second temps la condensation des produits hydrolysés ce qui entraîne la gélification du système [27].

2.3 **Élaborations des films nanocomposites ZnSe/PMMA et ZnSe/PS**

L'objectif de notre travail est d'élaborer des films nanocomposites ZnSe/PMMA et ZnSe/PS. L'effet de la concentration en polymère (viscosité de la solution) et de la vitesse de retrait sur les propriétés structurales et optiques sera également étudié. Les nanocomposites élaborés sont déposés par la technique dip-coating sur des substrats en verre.

La méthode utilisée est la dispersion de nanoparticule de ZnSe dans des matrices polymériques PMMA et polystyrène.

Définitions des polymères

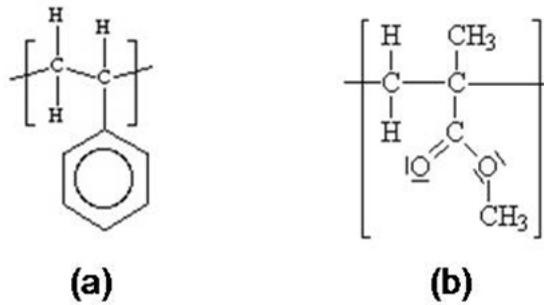
Un polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive qui est le monomère ; ce dernier lui-même est constitué généralement par une chaîne d'atomes reliés entre eux par des liaisons covalentes. Quelque soit leur origine, naturelle ou artificielle, tous ces matériaux sont obtenus par polymérisation (assemblage en grandes chaînes linéaires ou tridimensionnelles) de centaines ou milliers de molécules de base (les monomères) [28,29]. Il existe plusieurs types de polymères tels que les polymères semi-conducteurs (conjugués), polymères thermoplastiques, thermodurcissables, élastomères etc.

2.3.1 Les matrices PS et PMMA

Présentation

Les polymères jouant le rôle d'une matrice dans notre travail sont le poly méthyle méthacrylate (PMMA) et le polystyrène (PS). Ce sont des polymères thermoplastiques transparents de hautes températures de transition vitreuse T_g couramment utilisés pour synthétiser des

nanocomposites en recherche fondamentale ou dans l'industrie car ils sont facilement transformables. Ils sont synthétisés par polymérisation soit du styrène soit du méthacrylate de méthyle.



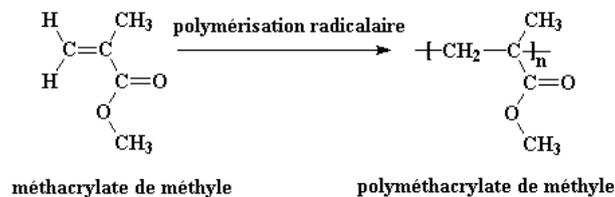
-(a) Polystyrène(PS).

-(b) poly méthyle méthacrylate(PMMA).

Ces deux polymères sont commercialisés sous forme de poudre pour le PMMA et de granulés pour le PS.

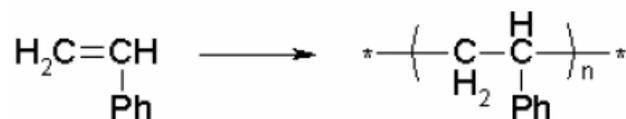
Le PMMA est un polymère non conducteur issu de la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) [30]. Il a de bonnes propriétés mécaniques et d'excellentes propriétés optiques telles que la clarté et la transparence au rayonnement proche UV et le proche IR [31].

Sa température de transition vitreuse T_g est comprise entre 48°C pour un PMMA syndiotac-



tique (les groupements sont alternés autour de la chaîne) et 160°C dans le cas d'un PMMA iso-tactique (tous les groupements esters sont alignés du même côté de la chaîne).

Le PS est issu de la polymérisation du monomère styrène, $C_6H_5CH = CH_2$. Ce dernier est préparé à partir de l'éthylène et du benzène qui se combinent en éthyle-benzène, lequel est déshydrogéné ou soumis à un cracking pour obtenir le styrène [32].



2.3.2 Préparations des solutions du dépôt des films nanocomposites.

Les polymères utilisés ne sont pas solubles dans l'eau mais ils le sont dans des solvants organiques tels que l'acétone, le benzène, le toluène, le tétrahydrofurone (THF) et le chloroforme. Ce dernier a été utilisé comme solvant dans notre travail.

On a préparé quatre solutions en polymères pour différentes teneurs en polymère :

Première solution : 1g du PMMA est dissous dans 10ml du chloroforme sous agitation magnétique pendant un certain temps pour que le polymère soit complètement fondu. Pour accélérer la dissolution du PMMA l'agitation a été réalisée à 50°C.

Deuxième solution : Une autre solution est préparée en ajoutant de ZnSe sous forme de poudre (d'une pureté de 99,99%) au chloroforme dans un bécher. Nous avons mélangé 1g de la poudre de ZnSe avec 40ml de chloroforme. La solution obtenue a été laissée sous agitation magnétique pendant un certain temps pour que la solution soit homogénéisée.

La solution finale utilisée pour le dépôt est un mélange des deux solutions préparées précédemment 10ml de la solution de ZnSe/chloroforme prise dans la partie proche de la surface libre avec une pipette (pour éviter que les plus grosses particules soient prélevés et d'avoir seulement les particules très légères) sont mélangés avec toute la solution PMMA/ chloroforme (figure 2.6). Le mélange obtenu est agité pour que la dispersion des cristallites de ZnSe dans la solution du polymère soit homogénéisée.

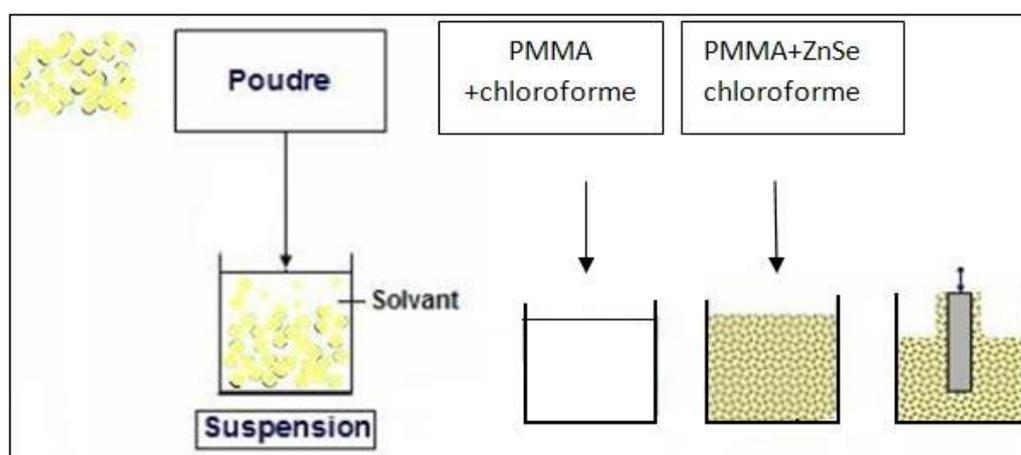


FIGURE 2.6 – Représentation schématique des différentes étapes d'élaboration de la solution du nanocomposites destinée au dépôt.

Pour la préparation des autres solutions nous avons procédé de la même manière que précé-

demment. La masse du polymère à dissoudre dans le chloroforme (même volume) est fixée à 1 et 1,5 g pour le PMMA et le PS.

Nettoyage des substrats

Avant de procéder au dépôt des films nanocomposites, des substrats en verre ont été préparés soigneusement pour accueillir les films. Les substrats mesurent entre 3,5cm de longueur et 2cm de largeur et 1 mm d'épaisseur.

Pour éliminer les impuretés qui sont attachées à la surface des substrats et qui peuvent nuire à la qualité des films, on a procédé aux rinçages des lames du verre.

Le rinçage se fait comme suit : on a lavé les lames du verre avec de l'eau distillée, puis on les a mises dans un bécher contenant de l'éthanol. Ensuite ce dernier est placé dans un bain à ultrasons pendant 15min. Les substrats sont ensuite rincés pour la deuxième fois à l'eau distillée. Les substrats plongés dans l'acétone ont été laissés, pour la seconde fois, dans un bain US pendant 15min. Enfin, les lames ont subi un dernier rinçage à l'eau distillée puis un séchage dans une étuve.

2.3.3 Dépôt des films nanocomposites par dip-coating

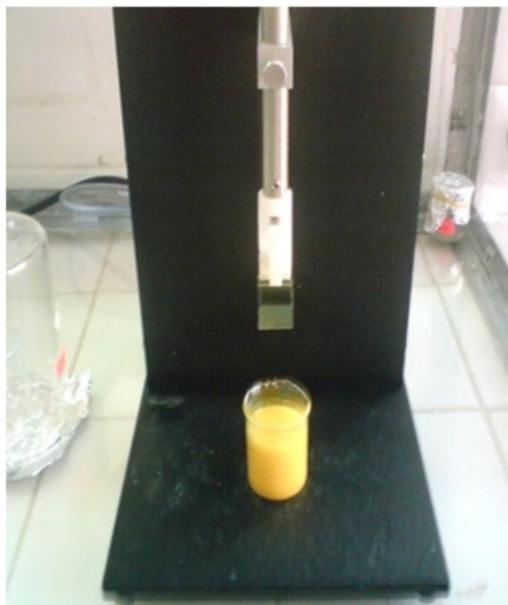
La méthode dip-coating consiste à faire tremper un substrat (ex : verre) dans la solution qui contient le matériau à déposer et de le retirer avec une vitesse constante puis le laisser sécher à l'air libre (laisser évaporer le solvant). L'épaisseur du film est contrôlée principalement par la vitesse de retrait et la viscosité de la solution. Cette technique permet d'obtenir un meilleur état de surface. Nous disposons au Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE) d'un dispositif de trempage-retrait (figure 2.7 A) qui est couvert pour éviter que les échantillons soient contaminés par des impuretés. Il existe des appareils qui sont équipés de régulateurs de température et l'humidité.

On a utilisé deux vitesses de retrait pour chacune des solutions préparées précédemment pour les dépôts des films minces : $V=100\text{mm}/\text{min}$ et $V=150\text{ mm}/\text{min}$

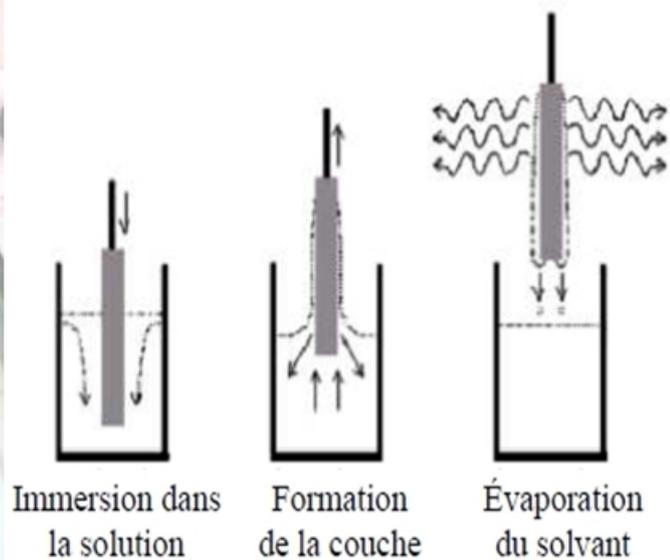
Les échantillons élaborés (au nombre de 8) sont dénommés selon les paramètres de préparation et de dépôt et représentés dans le tableau 2.1 suivant :

Tableau 2.1 : Représentation de différentes notations pour chaque film.

| | Masse du polymère (g) | Volume du solvant (ml) | Vitesse de retrait mm/min | Notation |
|------------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------|---------------|
| ZnSe/PMMA | 1g | 10ml | V=100 mm/min | PMMA 1gV100 |
| | 1g | 10ml | V=150 mm/min | PMMA 1gV150 |
| | 1,5g | 10ml | V=100 mm/min | PMMA 1,5gV100 |
| | 1,5g | 10ml | V=150 mm/min | PMMA 1,5gV150 |
| ZnSe/PS Polystyrène | 1g | 10ml | V=100 mm/min | PS 1gV100 |
| | 1g | 10ml | V=150 mm/min | PS 1gV150 |
| | 1,5g | 10ml | V=100 mm/min | PS 1,5gV100 |
| | 1,5g | 10ml | V=150 mm/min | PS 1,5gV150 |



(A)



(B)

FIGURE 2.7 – (A) dispositif de labo, (B) Schéma de Principe de la méthode dip-coating.

Le solvant utilisé pour la préparation des solutions est le chloroforme. Il a une température de fusion de 60°C ce qui nous donne la possibilité d'utiliser une température de séchage de 50°C.

2.3.4 Épaisseur des films

Lors du retrait le film s'amincit sous l'effet de l'écoulement gravitationnel et de l'évaporation des solvants (figure 2.8). Des renflements, de quelques micromètres d'épaisseur, sont souvent observés sur les bords.

L'épaisseur du film dépend fortement de la vitesse de retrait mais aussi de la viscosité de la

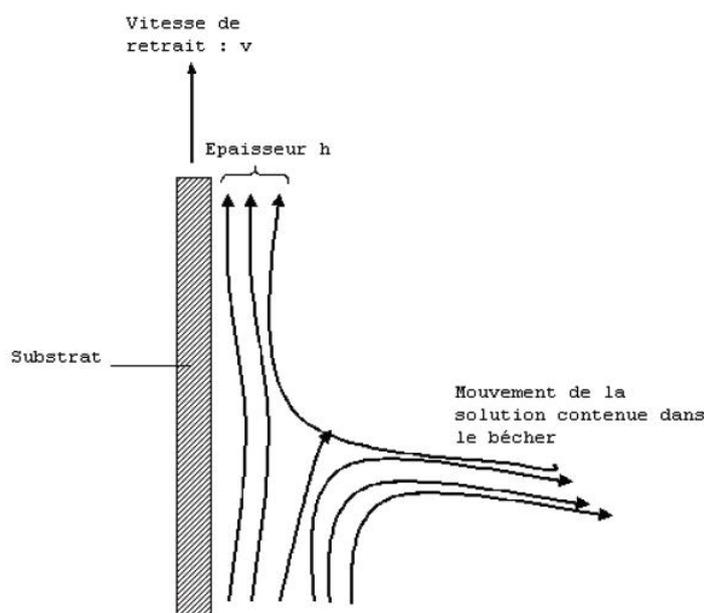


FIGURE 2.8 – *Détail sur le mouvement du sol lors du trempage-retrait [29]*

solution. Dans la littérature, deux relations semi-empiriques sont habituellement utilisées pour relier l'épaisseur des couches minces déposées par trempage-retrait et les paramètres physiques du sol[33] :

$$d = c \sqrt{\frac{\eta V}{\rho g}} \dots\dots\dots 2.1$$

Avec d l'épaisseur de la couche, c une constante, η la viscosité, V la vitesse de tirage, ρ la densité du sol et g la constante gravitationnelle.

L'équation (2.1) s'adapte bien aux films réalisés à partir des solutions dilués moins de 4 fois en masse.

- La courbure du ménisque augmente si la viscosité de la solution et la vitesse de tirage sont assez faibles.

L'épaisseur des couches produites par trempage-retrait peut être calculée par la formule :

$$d = 0.94 \frac{(\eta V)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \dots\dots\dots 2.2$$

Où γ_{LV} est la tension de surface liquide-vapeur. L'équation 2.2 est adaptée à des couches réalisées à partir d'un sol dilué 5 fois avec une vitesse de tirage de $v=15$ cm/min.

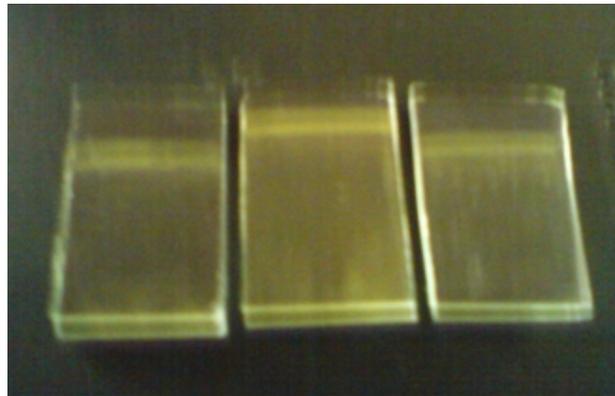


FIGURE 2.9 – Échantillons des films élaborés.

2.4 Méthodes de caractérisation des films nanocomposites

L'emploi d'un matériau destiné à assurer un ensemble de fonctions n'est décidée qu'après un examen minutieux de ses propriétés et de leurs évolutions prévisibles au cours de la durée de vie de la structure, de l'appareil ou du composant à fabriquer.

Le rapport entre les caractéristiques des nanocomposites, les conditions de synthèse et les propriétés doit être bien établi puisqu'il affecte les applications futures de ces matériaux. Les modifications sur la composition, quantité et distribution des nanoparticules incorporées, structure et morphologie des films de nanocomposites induites par des changements des conditions de dépôt doivent être correctement évaluées par l'analyse du volume et de la surface caractéristiques du dépôt [34]. Pour que le matériau soit examiner minutieusement il existe plusieurs

méthodes de caractérisation, parmi ces méthodes on peut citer la spectroscopie UV-Visible, IR la spectroscopie Raman, diffraction des rayons X (DRX), et les méthodes microscopiques tels que le microscope électronique à balayage MEB. Nous allons citer et décrire seulement les méthodes utilisées dans ce travail.

2.4.1 Mesures de l'épaisseur des films (profilométrie)

Pour la mesure de l'épaisseur, il existe plusieurs méthodes, telles que l'ellipsométrie et la profilométrie. Dans notre travail nous avons utilisé cette dernière.

Le principe de la profilométrie est de faire un balayage de la surface d'un dépôt par un palpeur mécanique (généralement une pointe en diamant) en contact direct avec la surface de l'échantillon et qui suit les variations de la hauteur lors du déplacement de la pointe. Ces variations sont converties en signal électrique qui produit un profil transversal avec une résolution verticale dépendante de la résolution de l'appareil (généralement 10/20 nm).

La pointe commence le balayage à partir de la zone où il n'y a pas de dépôt et lorsqu'il arrive au dépôt, elle s'élève verticalement et un signal sera enregistré et transmis à un ordinateur qui traite le signal et nous donne, enfin, la hauteur de la couche.

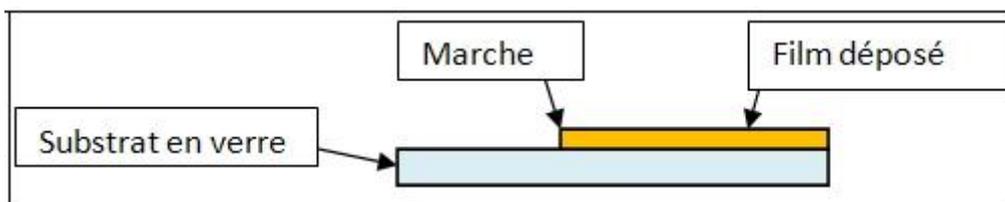


FIGURE 2.10 – Représentation schématique de la marche obtenue, vue en coupe.

2.4.2 la spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse qui permet de mesurer l'absorbance d'un milieu en fonction de la longueur d'onde et d'en étudier l'évolution. Le domaine des longueurs d'onde utilisé est celui qui s'étend dans le domaine du proche UV au proche IR (utilisant des longueurs d'onde comprises entre 180nm et 1100 nm). En appliquant la loi de Beer-Lambert on peut analyser quantitativement l'absorbance du matériau étudié.

$$I = I_0 \exp(-\alpha l) \dots \dots \dots (2.3)$$

Ou :

I_0 :est l'intensité de la lumière incidente,

I :est l'intensité après passage à travers l'échantillon (intensité transmise),

l :est la distance traversée par la lumière (épaisseur de l'échantillon) (en cm),

α : est le coefficient d'absorption.

Cette équation peut se réécrire comme suit :

$$\log(I_0/I) = \epsilon l C / 2.3 = \epsilon l C \dots \dots \dots (2.4)$$

$\log(I_0/I)$ est appelé absorbance (A) ; $I/I_0 = T$ est la transmission ; T% est la transmittance.

ϵ est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ϵ est en $Lmol^{-1}cm^{-1}$.

On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log(T) = \epsilon l C \dots \dots \dots (2.5)$$

Le spectre UV-Visible décrit l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde λ .

L'appareillage

Il existe dans le commerce différents modèles de spectrophotomètres. Tout d'abord les spectrophotomètres de type mono-faisceau dont un schéma de principe est représenté sur la figure 2.11. Il y a deux possibilités selon que l'on travaille en faisceau monochromatique ou non.

Source lumineuse \implies Échantillon \implies Système dispersif \implies détecteur poly chromatique.

Il y a, dans ce cas, une acquisition instantanée de l'ensemble du spectre. Le système dispersif peut être un prisme et le détecteur une barrette de photodiodes.

Il y a aussi les spectrophotomètres à double faisceaux avec lesquels il n'est pas nécessaire de faire des blancs ou des lignes de bases. Un faisceau traverse le compartiment échantillon et le second le compartiment référence. La soustraction du blanc est faite automatiquement par le

logiciel de traitement.

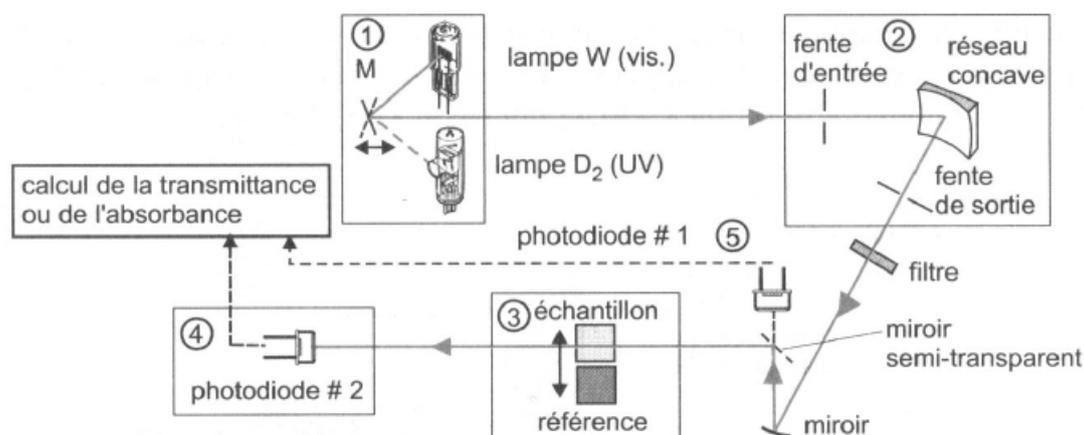


FIGURE 2.11 – Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type mono-faisceau à monochromateur [12].

2.4.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse structurale basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser [36]. Elle permet d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre ce dernier et la radiation électromagnétique. Si l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la liaison ou de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement. Il y aura un enregistrement de la variation de l'intensité réfléchie ou transmise.

La région infrarouge se divise en trois parties : le proche IR ($15600\text{cm}^{-1} - 4000\text{cm}^{-1}$), le moyen IR ($4000\text{cm}^{-1} - 400\text{cm}^{-1}$) et l'IR lointain ($400\text{cm}^{-1} - 40\text{cm}^{-1}$). Chacune de ses trois parties nécessite l'usage de sources, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une bande d'absorption dans le spectre, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes, de la constante de force entre elles et des masses des atomes.

Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier et de caractériser les composants du matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge, mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités transmises ou réfléchies. La Figure 2.12 donne le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

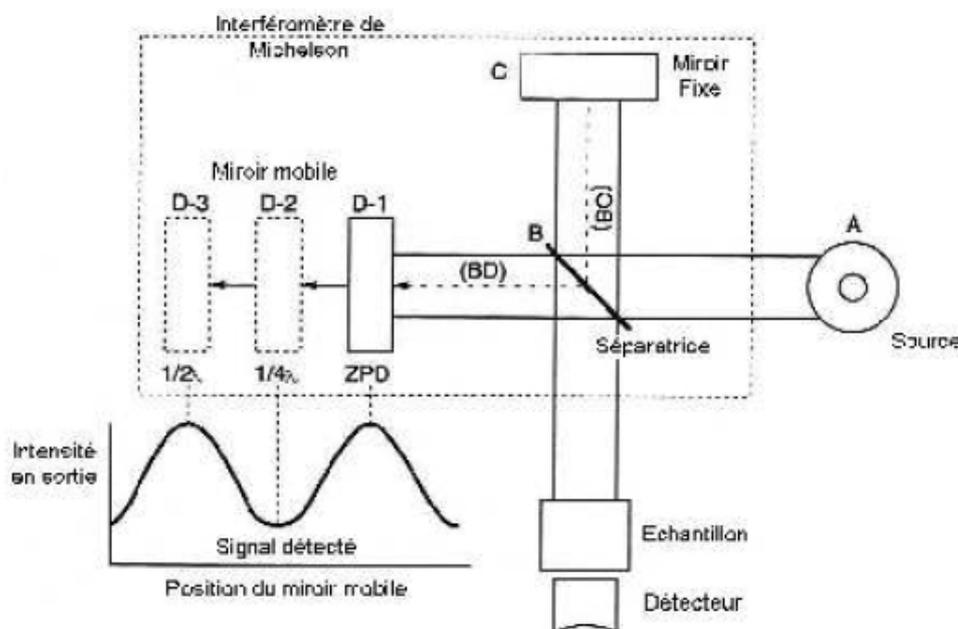


FIGURE 2.12 – Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

2.4.4 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive qui permet l'identification et la caractérisation de composés ou de phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégalée. La diffusion Raman se produit suite à l'interaction des phonons optiques longitudinaux et transversaux avec les photons incidents [37].

Les molécules irradiées émettent un rayonnement contenant des photons de même fréquence (énergie) que ceux de rayonnement incident (c'est la diffusion élastique ou Rayleigh), mais aussi des photons de fréquence différente seront émis avec une longueur d'ondes différente de la longueur d'onde incidente. Ce changement de fréquence est appelé effet Raman en référence à

son découvreur. Cet effet est très faible (approximativement un photon sur un million 0.0001%).

Principe de la spectrométrie Raman

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il ré-émet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur approprié. Cette radiation comporte deux types de signaux.

- Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de même longueur d'onde.
- Le deuxième où des photons, dans un nombre très limité de cas, peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi des radiations de fréquence différente ν_{diff} (c'est la diffusion Raman) (Figure 2.13).

Si $\nu_{diff} < \nu_0$, on parle alors de la diffusion Raman Stokes et si $\nu_{diff} > \nu_0$, on a affaire à

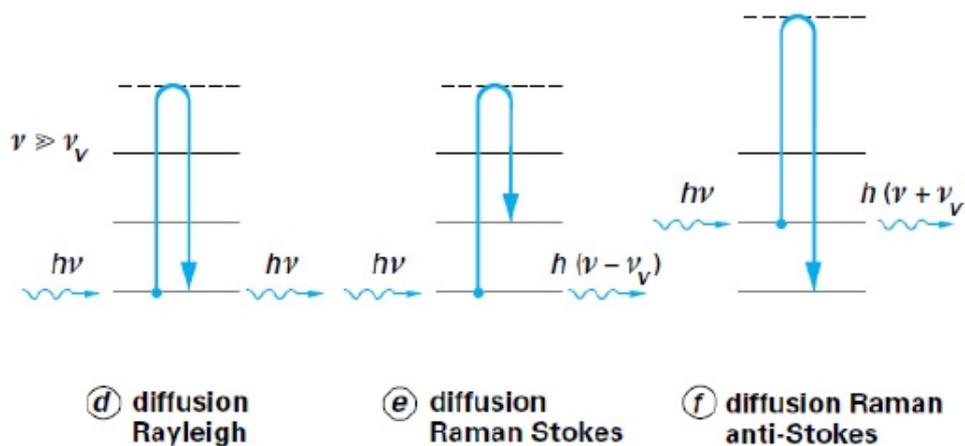


FIGURE 2.13 – Schéma de principe de la diffusion Raman [37].

la diffusion Raman anti-Stokes d'intensité généralement plus faible. La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues :

- identification de phases ou de composés chimiques.
- caractérisation des matériaux.

- détermination de la structure moléculaire.
- étude des systèmes amorphes et cristallins.

2.4.5 Diffraction Des Rayons X (DRX)

Du fait de la longueur d'onde du rayonnement utilisé, la diffraction des rayons X est une méthode particulièrement bien adaptée pour la caractérisation des propriétés structurales des matériaux. En plus de la détermination des phases présentes, cette méthode non destructive permet par l'analyse de la distribution de l'intensité autour des pics de diffraction de Bragg de déterminer la taille, la forme des grains et les microdéformations [38].

Lorsque l'angle θ formé par le faisceau incident et un plan cristallographique, satisfait la loi de Bragg (2.6) on observe un pic de diffraction.

$$2d\sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots(2.6)$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X et n l'ordre de diffraction.

Les phases présentes dans l'échantillon seront identifiées en faisant une comparaison de son

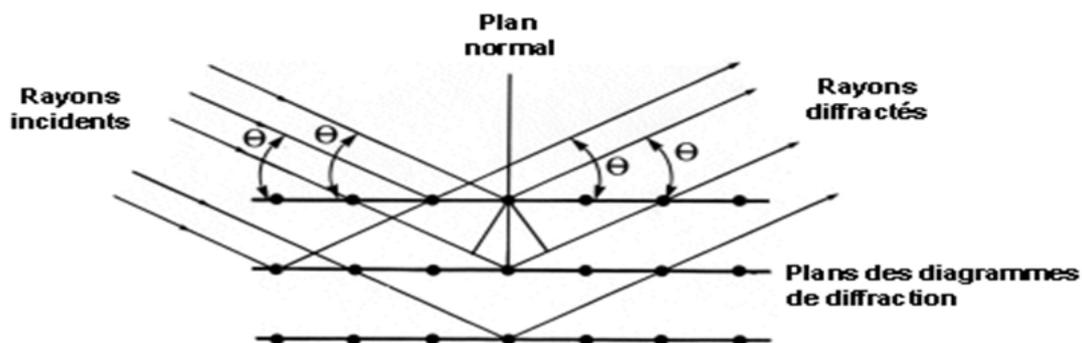


FIGURE 2.14 – Principe de diffraction de rayons X [38].

diffractogramme (position, intensité des raies diffractées) avec les diffractogrammes de phase connue (les fiches ASTM ou JPDS).

Pour pouvoir comparer les diffractogrammes obtenus par les différentes radiations (λ) on utilise

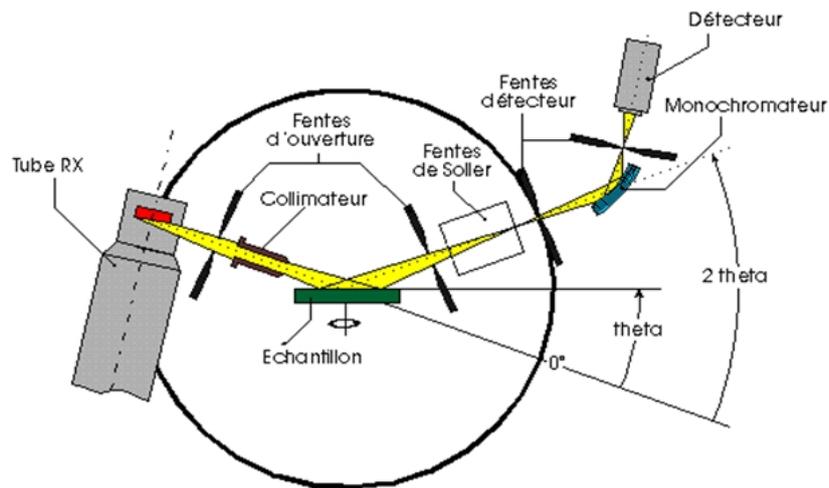


FIGURE 2.15 – Schéma de principe d'un diffractomètre.

les valeurs de d_{hkl} qui sont propres au cristal que les angles $2\theta_{hkl}$.

La procédure d'identification des phases se présente comme suit :

- Mesurer d'abord les angles $2\theta_{hkl}$ sous lesquels des intensités diffractées sont observées.
- Calculer, ensuite, les valeurs de d_{hkl} correspondantes selon la loi de Bragg et comparer les valeurs de d_{hkl} obtenues avec celles de substances connues (fiches).
- Enfin, comparer les intensités relatives des pics dans les diffractogrammes donnés avec ceux de substances connues.

Le diamètre des cristallites peut être calculé par la formule de Scherrer suivante :

$$D = \frac{0.89\lambda}{(\Delta\theta^0) \cos \theta} \dots\dots\dots(2.7)$$

Ou : D est le diamètre moyenne des cristallites.

$\Delta\theta^0$ est la distance à mi-hauteur (en radian) pour le pics qui corresponde a l'angle θ . λ longueur d'onde incidente du rayon X. θ angle de diffraction de Bragg pour chaque pics correspondant.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre est consacré à la discussion des résultats d'élaboration et de caractérisation des films nanocomposites de ZnSe/PMMA et ZnSe/PS élaborés par la méthode décrite dans le chapitre précédent. Le principe des méthodes de caractérisation utilisées sont déjà cités dans le chapitre II.

3.1 Caractérisations des films par la diffraction des rayons X (DRX)

3.1.1 Diagramme de diffraction du substrat (lame de verre)

La diffraction des rayons X nous permet d'identifier les différentes phases cristallines existantes dans un matériau et en particulier celles des films nano-composites élaborés (particules de ZnSe dispersées dans la matrice polymère). Comme les films nano-composites étudiés sont déposés sur des lames en verre, nous avons enregistré le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) sur un substrat en verre. L'objectif étant de faire une comparaison avec les spectres des films nano-composites étudiés dans ce travail. Le diagramme DRX sur une lame en verre, utilisée comme substrat, est représenté sur la figure 3.1.

On constate qu'il n'y a aucun pic de diffraction, ce qui montre que la silice est un matériau amorphe. Il est aussi remarquable qu'il y a présence d'une bosse centrée autour de 25° qui est caractéristique du verre.

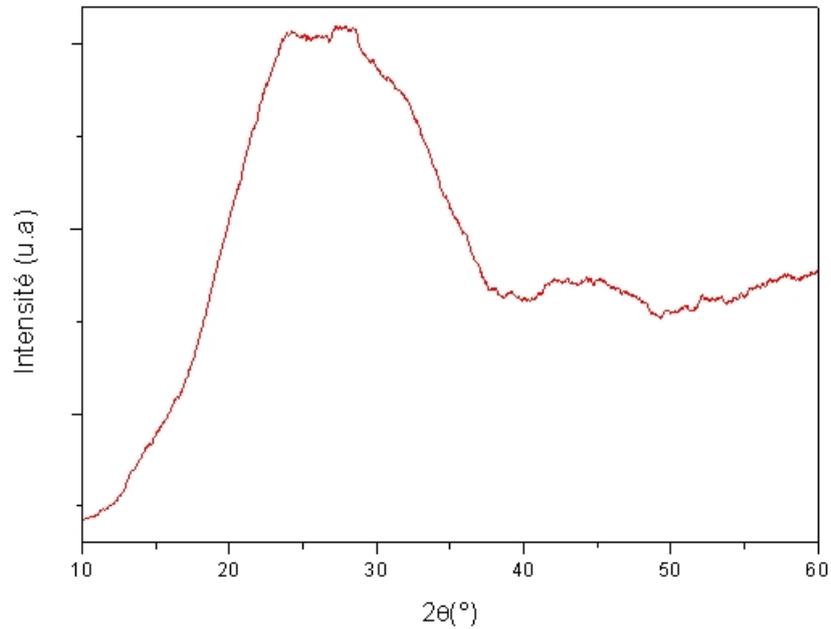


FIGURE 3.1 – Diagramme de diffraction sur substrat en verre.

3.1.2 Diagramme de diffraction de la poudre de ZnSe

La figure 3.2 représente le diagramme DRX de la poudre de ZnSe utilisée pour la dispersion des cristallites semi-conductrices dans les matrices de polystyrène et de PMMA en solution. On peut constater la présence de pics de diffraction dans les positions 27.22° , 45.23° , 53.61° , 65.86° et 72.67° correspondant respectivement aux plans cristallographiques (111), (220), (311), (400) et (311) de ZnSe de structure cubique de type zinc blende (fiche JCPDS $N^\circ 00-037-1463$; $a=b=c=0.565$ nm; groupe d'espace $F\bar{4}3m$).

Les pics de diffraction sont relativement larges ce qui témoigne de la petitesse des grains formant la poudre. La taille estimée par la formule de Scherrer (2.7) est de l'ordre de 50 nm.

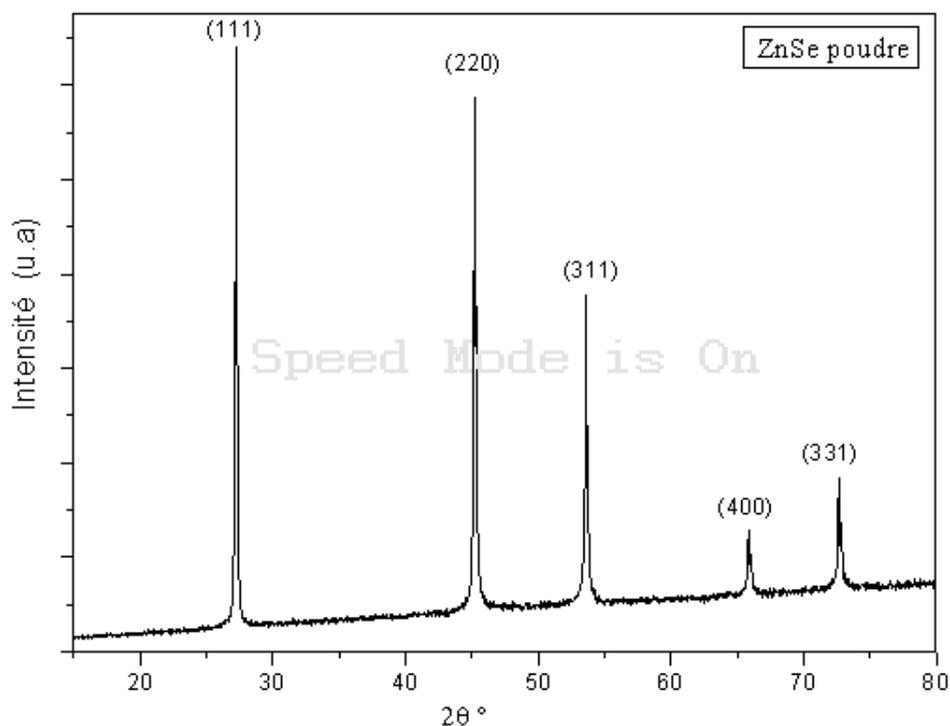


FIGURE 3.2 – Diagramme DR X sur la poudre de ZnSe utilisée

Tableau 3.1 : Fiche JCPDS de ZnSe.

| <u>Name and formula</u> | | <u>Comments</u> | | | | | | |
|--|-------------------------------|---------------------|--|---|---|---------|--------------|-------|
| Reference code: | 00-037-1463 | Color: | Yellow | | | | | |
| Mineral name: | Stilleite, syn | General comments: | References to other early patterns will be found in Swanson et al., [3]. | | | | | |
| PDF index name: | Zinc Selenide | Sample source: | The sample was obtained from Aesar, a branch of Johnson Matthey, Inc., Seabrook, New Hampshire, USA. It was labelled as 99.9% pure. The structure was determined by Zachariasen [1]. | | | | | |
| Empirical formula: | SeZn | Structure: | A metastable hexagonal polymorphic form was found by Pashinkin et al. [2]. | | | | | |
| Chemical formula: | ZnSe | Polymorphism: | To replace 5-522, Swanson et al. [3]. | | | | | |
| | | Additional pattern: | The mean temperature of data collection was 25.2 C. | | | | | |
| | | Temperature: | | | | | | |
| <u>Crystallographic parameters</u> | | <u>References</u> | | | | | | |
| Crystal system: | Cubic | Primary reference: | McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Zhang, Y., <i>Powder Diffraction</i> 1 , 345, (1986) | | | | | |
| Space group: | F-43m | Structure: | [1] Zachariasen, W., <i>Z. Phys. Chem. (Leipzig)</i> 124 , 436, (1926) | | | | | |
| Space group number: | 216 | Polymorphism: | [2] Pashinkin, A., Tishchenko, G., <i>Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)</i> 6 , 243, (1960) | | | | | |
| a(Å): | 5, 6688 | Additional pattern: | [3] Swanson, H., Fuyat, R., Ugrinic, G., <i>Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ.</i> 5393 , 23, (1954) | | | | | |
| b(Å): | 5, 6688 | | | | | | | |
| c(Å): | 5, 6688 | | | | | | | |
| Alpha(°): | 90, 0000 | | | | | | | |
| Beta(°): | 90, 0000 | | | | | | | |
| Gamma(°): | 90, 0000 | | | | | | | |
| Volume of cell (10 ⁶ pm ³): | 182, 17 | | | | | | | |
| Z: | 4, 00 | | | | | | | |
| RIR: | . | | | | | | | |
| <u>Subfiles and Quality</u> | | <u>Peak list</u> | | | | | | |
| Subfiles: | Inorganic | No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta [deg] | I [%] |
| | Mineral | 1 | 1 | 1 | 1 | 3,27294 | 27,225 | 100,0 |
| | Alloy, metal or intermetallic | 2 | 2 | 0 | 0 | 2,83493 | 31,533 | 1,0 |
| | Common Phase | 3 | 2 | 2 | 0 | 2,00461 | 45,196 | 65,0 |
| | Educational pattern | 4 | 3 | 1 | 1 | 1,70936 | 53,569 | 37,0 |
| | NBS pattern | 5 | 2 | 2 | 2 | 1,63662 | 56,155 | 1,0 |
| | Star (S) | 6 | 4 | 0 | 0 | 1,41700 | 65,860 | 8,0 |
| Quality: | | 7 | 3 | 3 | 1 | 1,30063 | 72,634 | 12,0 |
| | | 8 | 4 | 2 | 0 | 1,26775 | 74,834 | 1,0 |
| | | 9 | 4 | 2 | 2 | 1,15720 | 83,466 | 13,0 |
| | | 10 | 5 | 1 | 1 | 1,09102 | 89,827 | 7,0 |
| | | 11 | 4 | 4 | 0 | 1,00214 | 100,467 | 4,0 |
| | | 12 | 5 | 3 | 1 | 0,95822 | 107,005 | 7,0 |
| | | 13 | 6 | 0 | 0 | 0,94476 | 109,241 | 1,0 |
| | | 14 | 6 | 2 | 0 | 0,89629 | 118,505 | 5,0 |
| | | 15 | 5 | 3 | 3 | 0,86450 | 126,008 | 2,0 |
| | | 16 | 6 | 2 | 2 | 0,85462 | 128,668 | 1,0 |
| | | 17 | 4 | 4 | 4 | 0,81823 | 140,582 | 1,0 |
| | | 18 | 5 | 5 | 1 | 0,79378 | 152,061 | 3,0 |

3.1.3 Diagramme de diffraction des films nanocomposites de ZnSe/PMMA

La figure 3.3 représente les diagrammes DRX de quatre films nanocomposites ZnSe/PMMA obtenus pour deux teneurs en PMMA (1g et 1.5g dans 10 mL de chloroforme) et pour deux vitesses de retraits (100 et 150 mm/min). Ces échantillons sont notés par PMMA1gV100, PMMA1gV150, PMMA1.5gV100, et PMMA1.5gV150. On constate la présence de trois pics de faible intensité et d'une largeur importante centrés autour des positions angulaires 27.41° , 45.35° et 53.90° qui correspondent respectivement aux plans réticulaires (111), (220) et (311) de ZnSe cubique.

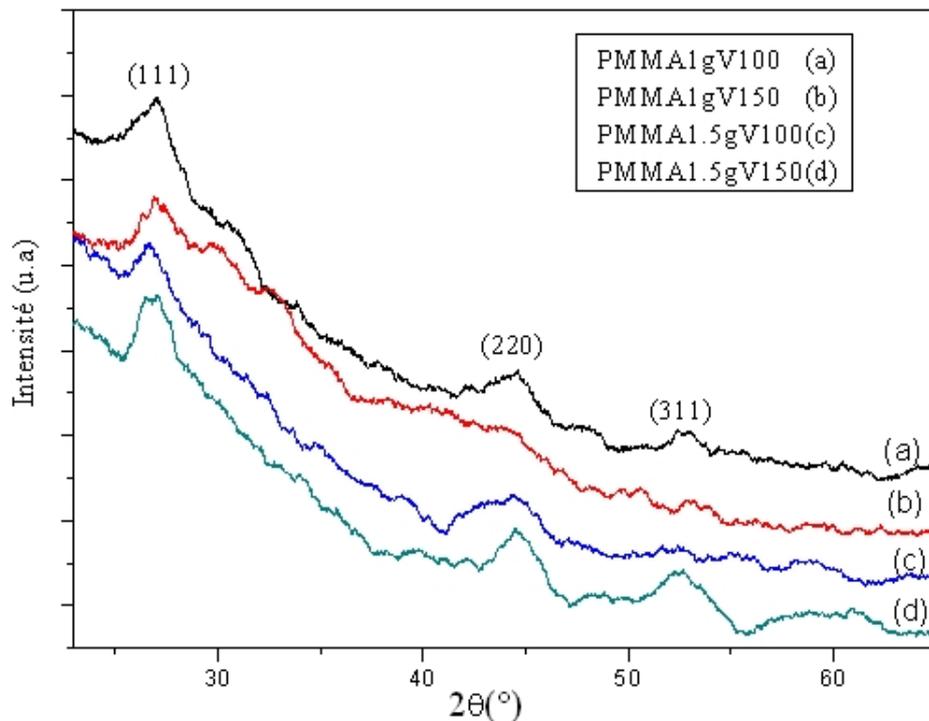


FIGURE 3.3 – Spectre DRX des films nanocomposites ZnSe/PMMA.

En comparant la position de ces pics avec celles de la fiche JCPDS $N^{\circ}00-037-1463$, on constate un petit décalage, qui est généralement attribué à l'effet de la matrice et à la présence de défauts dans la structure des cristallites de ZnSe.

Le fond continu qui apparaît dans les quatre spectres, qui noie, en quelque sorte, les pics caractéristiques du ZnSe est dû à la matrice hôte et au substrat comme le témoigne l'allure du diagramme DRX du substrat seul (figure 3.1). L'épaisseur des films a été mesurée par un pro-

filomètre et les valeurs trouvées montrent que cette épaisseur est proportionnelle à la vitesse de tirage (plus la vitesse est grande et plus l'épaisseur est grande). Pour la solution de faible teneur en ZnSe, on remarque que les pics les plus importants sont plus larges pour le nanocomposite déposé avec une faible vitesse (100 mm/mn). Ceci est dû à la sédimentation des grosses particules de ZnSe dans la solution considérée comme relativement moins visqueuse (1 g de ZnSe dans 10 ml). De l'autre côté, on constate que pour les spectres des nanocomposites déposés à partir des solutions plus visqueuses (1.5 g dans 10 ml de solution), les pics sont moins larges et plus intenses. L'élargissement faible de ces pics témoigne de la grosseur des cristallites de ZnSe qui peut s'expliquer par la faible vitesse de sédimentation de ces cristallites en raison de la viscosité de la solution. L'augmentation de l'intensité des pics avec l'augmentation de la teneur en PMMA et la vitesse de retrait est due à l'augmentation de l'épaisseur du film suite au piégeage d'un plus grand nombre de grosses cristallites de ZnSe dans le film lors du retrait. Le diamètre des cristallites de ZnSe dispersées dans les films nanocomposites ZnSe/PMMA peut être calculé par la formule de Scherrer (2.7).

Les différents paramètres mesurés et/ou calculés à partir des spectres DRX (largeur à mi-hauteur, angle de diffraction et le diamètre des cristallites) sont résumés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : les différentes tailles des cristallites de ZnSe disperse dans les films ZnSe/PMMA.

| Film nanocomposite | Plans | Largeur à mi-hauteur ($\Delta\theta^\circ$) | Angle de diffraction θ° | D diamètre (nm) | Diamètre moyen (nm) |
|--------------------|-------|---|-------------------------------------|-----------------|---------------------|
| PMMA1gV100 | (111) | 0.340 | 27.427 | 24.1 | 26.75 |
| | (220) | 0,293 | 45.566 | 29.4 | |
| PMMA1gV150 | (111) | 0.303 | 27.680 | 27 | 31.8 |
| | (200) | 0.237 | 45.447 | 36.6 | |
| PMMA1.5gV100 | (111) | 0.243 | 27.203 | 33.6 | 33.25 |
| | (220) | 0.262 | 45.457 | 32.9 | |
| PMMA1.5gV150 | (111) | 0.264 | 27.245 | 31 | 34.5 |
| | (220) | 0.226 | 45.350 | 38 | |

Les valeurs des dimensions des cristallites calculées sont inférieures à 35 nm qui témoignent que nous avons réussi la préparation du nanocomposite par une méthode simple. Les diamètres

moyens des cristallites de ZnSe sont inférieures à ceux de la poudre utilisées pour la dispersion. Ce résultat peut s'expliquer par la sédimentation des grosses cristallites de ZnSe dans la solution avant le retrait des films.

3.1.4 Diagramme de diffraction des films ZnSe/PS

Les diagrammes DRX des films nanocomposites ZnSe/PS sont représentés sur la figure 3.4. Les solutions de polystyrène (PS) utilisées pour le dépôt des films sont préparées de la même manière que celles de PMMA. Sur les spectres on remarque la présence de pics de diffraction dans les positions $27,25^\circ$; $45,45^\circ$ et $53,31^\circ$ correspondant respectivement aux plans réticulaires (111), (220) et (311). Ces pics sont caractéristiques du semi-conducteur ZnSe de structure cubique zinc blende. Les positions des pics de ZnSe dispersés dans le PS sont légèrement décalées par rapport à celles indiquées dans la fiche JCPDS. Ce décalage est dû à plusieurs paramètres qui sont :

- les défauts de structure présents même dans les cristallites
- et aussi à l'influence de la matrice polymérique qui peut induire un changement du paramètre de mail des cristallites.

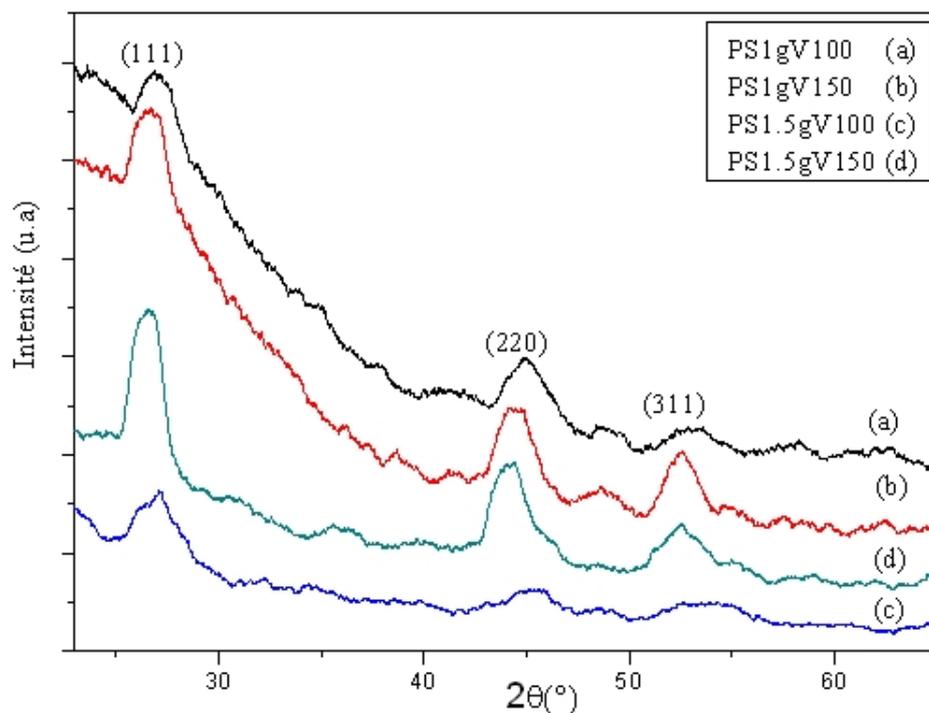


FIGURE 3.4 – Spectre DRX des films nanocomposites ZnSe/PS.

Les spectres enregistrés sur les films déposés avec une vitesse de retrait 150mm/min ont des pics plus intenses par rapport à ceux déposés avec une vitesse de 100 mm/min. Cela est dû à l'augmentation de nombre de particules de ZnSe qui diffractent les RX suite à l'augmentation du volume de la matrice.

Lorsque la vitesse de retrait augmente l'épaisseur des films augmente suivant la loi empirique(2.1).

On peut dire que le carré de l'épaisseur des films est proportionnel à la viscosité de la solution et à la vitesse de retrait.

On doit s'attendre à ce que le nombre de particules incorporées dans les films les plus épais est plus grand que ceux de faible épaisseur.

En plus de l'épaisseur, la viscosité de la solution préparée pour le dépôt joue aussi un rôle très important. On remarque que les films élaborés à partir de la solution contenant 1g de PS et ceux élaborés à partir de la solution contenant 1.5g de PS possèdent des pics d'intensités différentes. On peut l'expliquer par le fait que dans la solution la plus visqueuse il y a beaucoup de grosses particules qui restent en suspension dans la partie supérieure de la solution. D'autre part, dans la solution de faible viscosité, ces grosses particules se sédimentent facilement au fond du bécher et il n'y aura que de petites particules (avec un nombre inférieur) ce qui se traduit par une faible intensité des pics et une grande largeur à mi-hauteur.

La taille moyenne des cristallites est rapportée dans le tableau 3.3 en se basant sur la formule (2.7) de Scherrer.

La conclusion qu'on peut tirer en analysant ces spectres, est que, les particules de ZnSe de taille nanométrique sont incorporées dans les matrices polymères. Nous avons ainsi préparé un nanocomposite.

3.2 Caractérisations des films par la spectroscopie UV-Visible

La technique d'analyse par spectrophotométrie UV-Visible nous permet de mesurer l'absorbance ou la transmission d'un milieu en fonction de la longueur d'onde. Le principe de cette technique a été détaillé dans le chapitre II.

Tableau 3.3 : les différentes tailles des cristallites de ZnSe disperse dans les films ZnSe/PS.

| Film nanocomposite | Plans (hkl) | FWHM($\Delta\theta^\circ$) | Angle $2\theta^\circ$ | Diamètre (nm) | Diamètre moyen (nm) |
|--------------------|-------------|------------------------------|-----------------------|---------------|---------------------|
| PS1gV100 | (111) | 0.332 | 27.367 | 24.6 | 25.7 |
| | (220) | 0.321 | 45.076 | 26.8 | |
| PS1gV150 | (111) | 0.289 | 27.236 | 28.3 | 28.08 |
| | (220) | 0.311 | 45.456 | 27.8 | |
| PS1.5gV100 | (111) | 0.279 | 27.315 | 29.3 | 31.2 |
| | (220) | 0.262 | 45.251 | 33.1 | |
| PS1.5gV150 | (111) | 0.243 | 27.298 | 33.6 | 33.6 |
| | (220) | 0.252 | 45.310 | 33.4 | |

3.2.1 Spectres de transmission des films nanocomposites ZnSe/PMMA

La figure 3.5 représente les spectres de transmission des films nanocomposites ZnSe/PMMA pour les deux teneurs en PMMA et les deux vitesses de retrait. La transmission du film de PMMA pur est de l'ordre de 85% dans tout le domaine du visible. La transmission de PMMA pur, rapporté dans la littérature est d'environ 92% [45]. Le léger écart constaté peut être attribué à l'absorbance du substrat. De même, le spectre présente des ondulations attribuées aux interférences de Fabry pérot qui se présentent dans les films de bonne qualité optique (surface lisse).

Pour les films nanocomposites ZnSe/PMMA, la transmission est plus faible que celle de PMMA. L'effet des nanoparticules de ZnSe incorporées apparaît clairement. Les nanoparticules dispersées absorbent une partie de la lumière incidente.

Globalement la transmission des échantillons diminue avec l'augmentation de la teneur en PMMA (viscosité) et la vitesse de retrait (épaisseur). Cependant, on peut constater que la transmission des échantillons notés PMMA 1gV100 et PMMA 1g V150 est presque la même. La différence réside dans le fait que pour la vitesse 150 mm/min, il n'y a pas d'ondulations dans le spectre. Il est clair que l'absence de ces ondulations témoigne de la dégradation de la qualité optique des couches avec la vitesse de retrait. On peut dire que les faibles vitesses favorisent la bonne qualité optique. Pour une teneur en PMMA de 1.5 g, la transmission décroît surtout

pour la vitesse de 150mm/min. On peut dire qu'il y a un plus grand nombre de particules de ZnSe dans la matrice de PMMA qui absorbent la lumière incidente. Ce résultat est en cohérence avec les résultats de la DRX discutés plus haut.

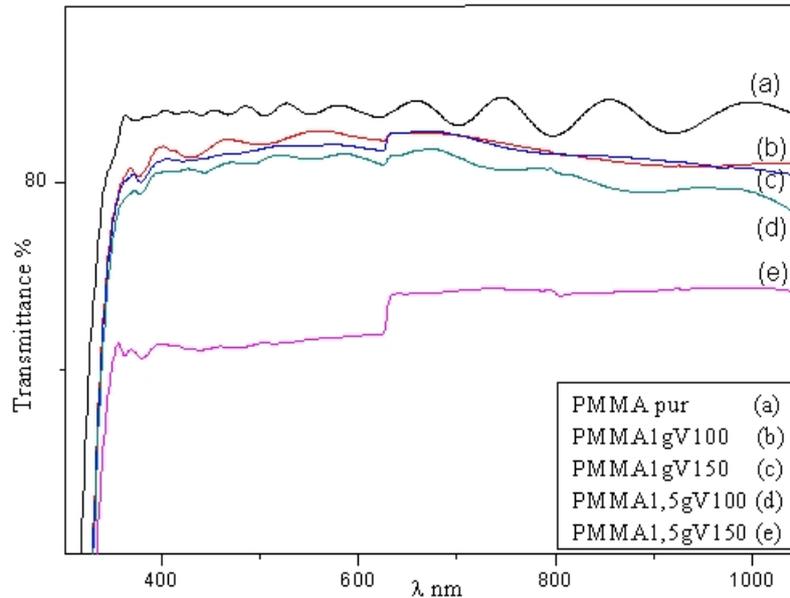


FIGURE 3.5 – Spectres de transmission des films nanocomposites ZnSe/PMMA.

3.2.2 Spectres de transmission des films nano-composites de ZnSe/PS

Les spectres de transmission des films de PS et des films nanocomposites de ZnSe/PS sont représentés sur la figure 3.6. Nous observons que la transmission du polystyrène pur est supérieure à celle des nanocomposites et dépasse 90%. Pour les films nanocomposites, la transmission varie d'un film à l'autre suivant la viscosité de la solution du dépôt et la vitesse de retrait lors du dépôt par la méthode dip-coating. Il est remarquable que la transmission diminue avec l'augmentation de la teneur en PS et la vitesse de retrait. La transmission minimale est enregistrée pour l'échantillon noté PS1,5gV150 (grande viscosité et grande vitesse de retrait) ; elle est de l'ordre de 55%. Aussi, on peut constater que la transmission des films déposés à partir de la solution contenant 1g de PS ne dépend pas de la vitesse de retrait. Cependant dans le visible, la transmission de l'échantillon déposé avec une vitesse de 100 mm/min est la meilleure en raison de sa bonne qualité optique. De l'autre côté, on peut remarquer que tous les spectres présentent des ondulations qui sont plus au moins prononcées suivant les échantillons. Ces ondulations témoignent de la bonne qualité optique des films déposés.

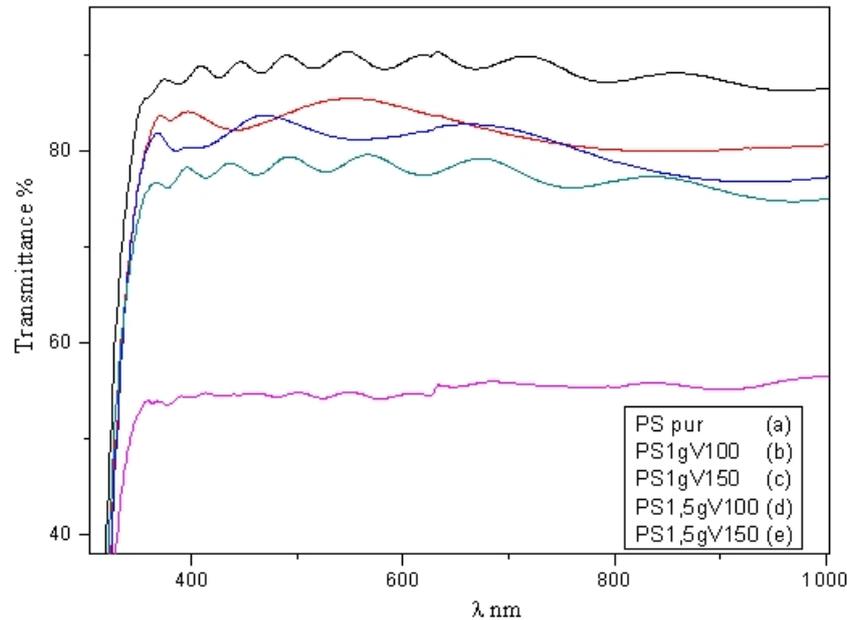


FIGURE 3.6 – Spectres de transmission des films nanocomposites ZnSe/PS.

3.2.3 Spectre d'absorption des films nanocomposite ZnSe/PMMA

La figure 3.7 représente les spectres d'absorbance des films de PMMA pur et ceux des nanocomposites ZnSe/PMMA. On remarque que l'absorbance dans le domaine 400-600nm tend vers zéro (absence d'absorbance). Également, on constate une légère absorbance dans le domaine qui s'étende de 340-400nm et une très forte absorbance dans le domaine spectral 200-340nm.

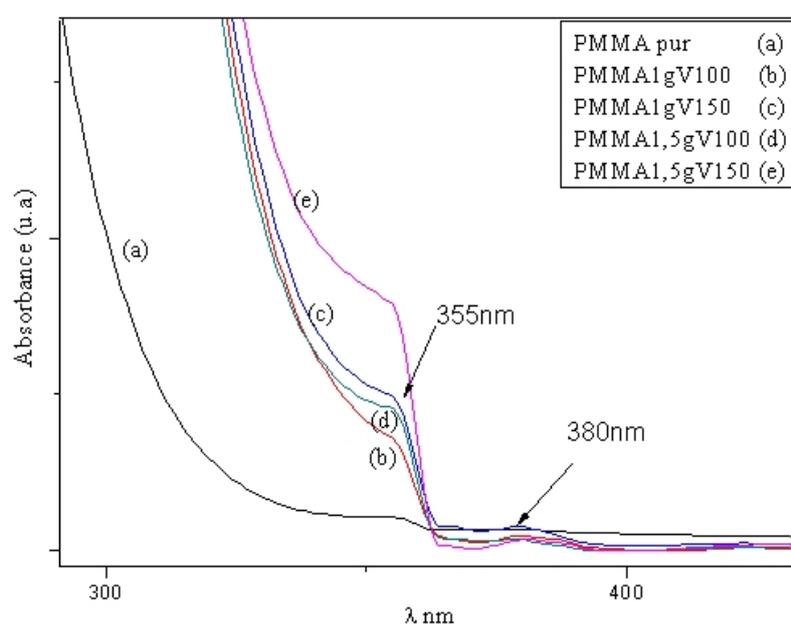


FIGURE 3.7 – Spectre d'absorption des films nanocomposites ZnSe/PS.

L'analyse des spectres d'absorption des films nanocomposites montre qu'il y a deux pics à 355nm et 380nm. Ce dernier peut être attribué à l'absorption des nanocristaux de ZnSe. Cette absorption est due à la transition bande à bande dans le ZnSe. En principe, pour le ZnSe massif cette absorption est à 460nm (2.7eV) [39]. Le décalage observé s'explique par le confinement des porteurs de charges dans les nanocristaux. On sait que pour ces derniers le gap augmente avec la diminution de leur taille. A partir de cette observation on peut constater que les films nanocomposites sont transparents dans le visible et présentent une forte absorption dans l'ultraviolet.

Pour estimer le gap des nanocristaux dispersés dans la matrice et de le comparer à celui de ZnSe massif, nous avons calculé la première dérivée de l'absorbance en fonction de l'énergie. Les résultats sont représentés sur la figure 3.8. On peut remarquer que le gap est constant pour tous les échantillons. Nous pouvons expliquer cela par le fait que les cristallites qui contribuent à cette absorption ont des tailles très proches. Cependant, en examinant de près la figure 3.7, on peut voir clairement que le gap de PMMA pur est très grand devant celui des nanocomposites (décalage du spectre d'absorbance vers les courtes longueurs d'onde).

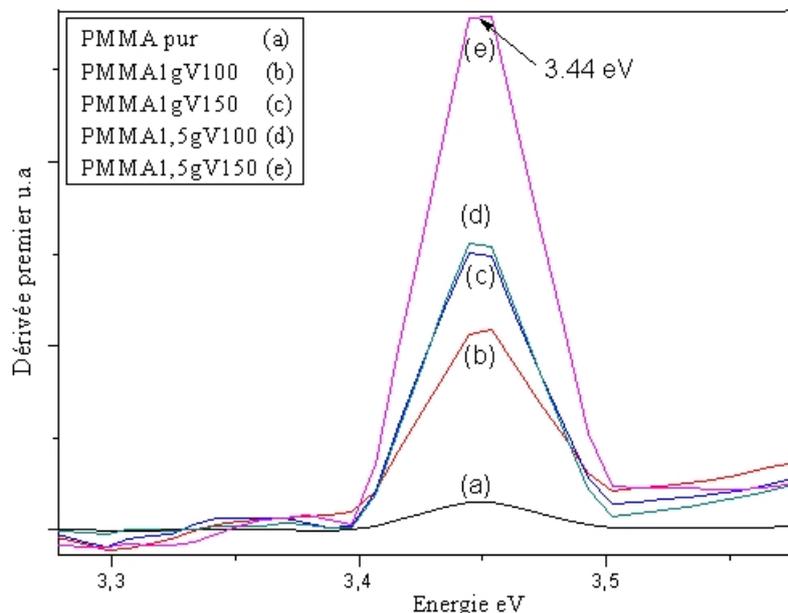


FIGURE 3.8 – Représentation du gap des films nanocomposite ZnSe/PMMA.

On peut également remarquer que les spectres d'absorbance des nanocomposites sont légèrement décalés les uns des autres en raison de la variation de la taille moyenne des particules de ZnSe dans le PMMA. Nous avons vu plus haut (DRX) que les plus grandes tailles se trouvent dans les échantillons obtenus à partir des solutions les plus visqueuses et les plus grandes vi-

tesses de tirage. Les petites particules sont dispersées dans le PMMA 1g V100 (grand gap) et les grosses sont dispersées dans le PMMA 1,5g 150 (petit gap).

3.2.4 Spectre d'absorption des films nanocomposites ZnSe/PS

La figure 3.9 représente les spectres d'absorbance des films du PS pur et ceux des nanocomposites ZnSe/PS. On remarque que l'absorbance dans le domaine 400-600nm tend vers zéro (absence d'absorbance), une légère absorbance entre 340-400nm et une très forte absorbance dans le domaine qui s'étend de 200-340nm. On observe aussi la présence de deux pics à 355nm et 380nm. Ce dernier n'apparaît pas dans le spectre du film de PS pur. On peut l'attribuer aux cristallites de ZnSe dispersées dans la matrice PS. Cependant, on peut remarquer que dans le domaine UV, l'absorbance des nanocomposites se décale vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celles de PS pur. Ce résultat s'explique par la diminution du gap avec l'introduction des cristallites de ZnSe dans le PS. Ce gap dépend aussi de la teneur en PS et de la vitesse de retrait. La petite valeur est enregistrée pour la vitesse de 100 et une teneur de 1g et la grande est constatée pour une teneur de 1,5 g et une vitesse de 150 mm/min. Les explications sont données dans le paragraphe précédent.

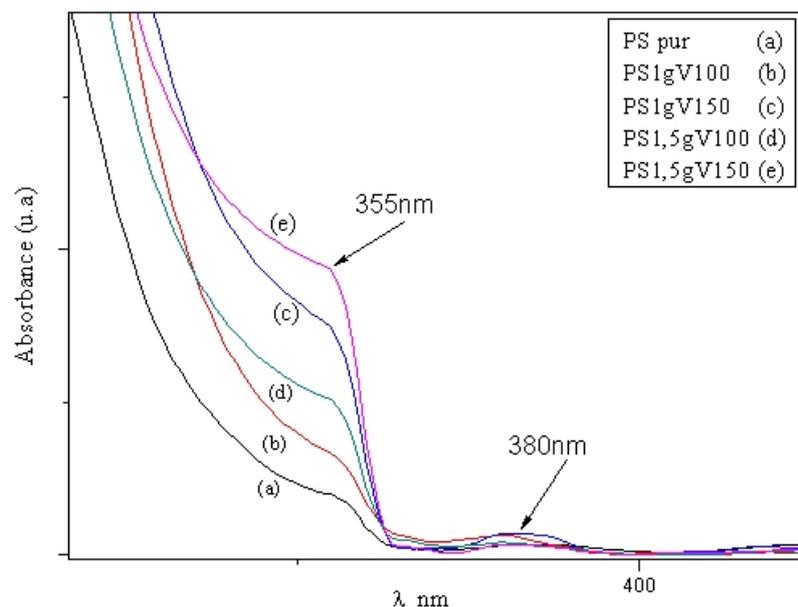


FIGURE 3.9 – Spectre d'absorption des films nanocomposites ZnSe/PS.

Pour le calcul du gap nous avons utilisé la première dérivée de l'absorbance, comme nous l'avons fait pour les échantillons de PMMA. Là également, nous n'avons pas détecté de variation du

gap avec le changement des conditions expérimentales.

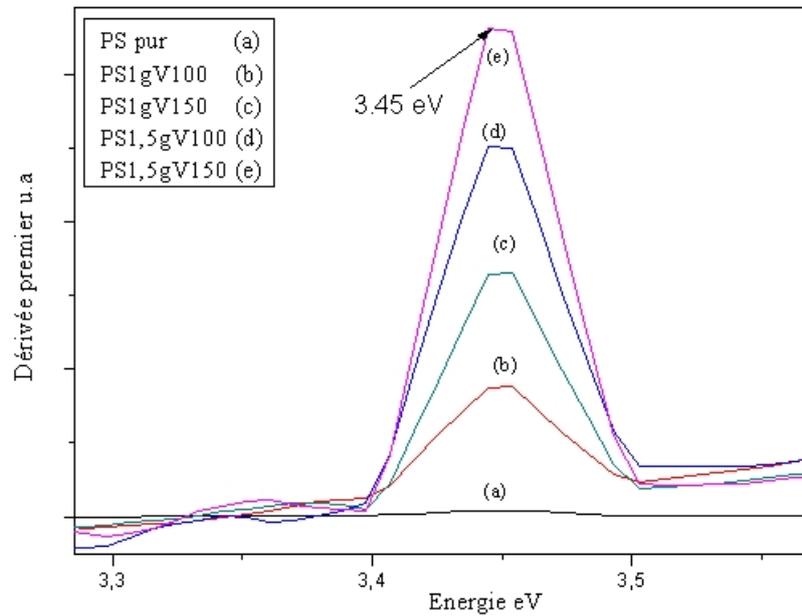


FIGURE 3.10 – Représentation du gap des films nanocomposite ZnSe/PS.

3.2.5 Comparaison de l'absorbance d'un film nanocomposites ZnSe/PMMA et ZnSe/PS

La figure 3.11 représente l'absorbance de deux films nanocomposites : l'un à matrice PMMA et l'autre à matrice PS.

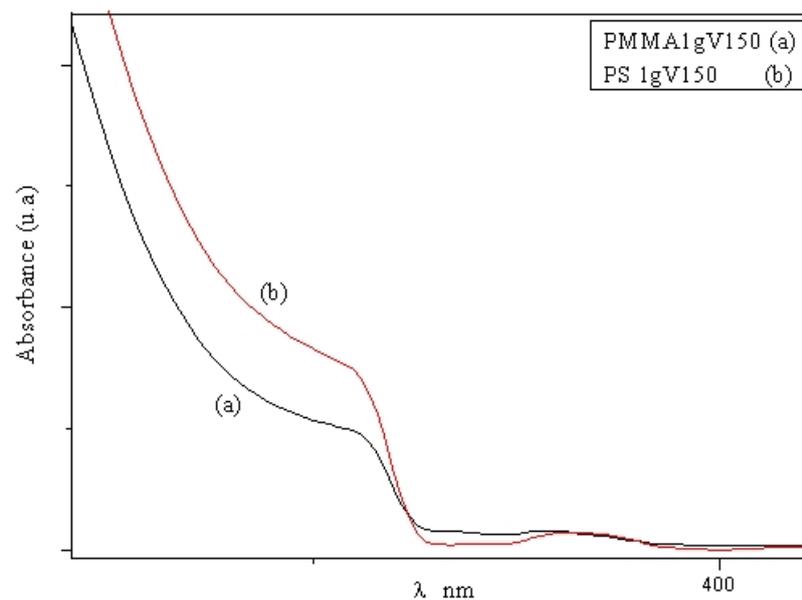


FIGURE 3.11 – Spectre d'absorption d'un film ZnSe/PMMA et ZnSe/PS

En analysant ces deux spectres, on remarque que l'absorbance dans le domaine qui s'étend de 200-340 nm est plus importante dans le film à matrice PS que dans celui à matrice PMMA et dans le domaine qui s'étend de 340 à 400nm l'absorbance des deux films est légèrement différente. On peut expliquer ce résultat par la différence de viscosités entre les solutions obtenues pour 1g de PMMA et 1g de PS. Par conséquent, les échantillons déposés n'ont pas la même épaisseur et ainsi la taille des cristallites piégées n'est pas la même.

Tableau 3.4 : Gap optique de ZnSe massif et des nanocomposites.

| Gap des films nanocomposites (eV) | Gap de ZnSe massif (eV) | ΔE_g (eV) |
|-----------------------------------|-------------------------|-------------------|
| E_g (ZnSe/PMMA)= 3.44eV | 2.7eV | 0.74 eV |
| E_g (ZnSe/PS)= 3.45eV | 2.7eV | 0.75 eV |

Le gap des films nanocomposites de ZnSe/PMMA et ZnSe/PS est le même. Il est de l'ordre de 3.45eV. Cette valeur est supérieure au gap de ZnSe massif (2.7eV) ce qui donne un décalage de 0.75 eV.

3.2.6 Indice de réfraction

La détermination de l'indice de réfraction des films nanocomposites est très importante pour l'utilisation optique. Ce dernier (l'indice de réfraction) peut être déterminé à partir des spectres de transmission et en utilisant la formule suivante on peut estimer l'indice de réfraction (n) [40] :

$$n = \left[\sqrt{n_0 n_2} \left(\frac{1 + \sqrt{T_{min}}}{\sqrt{T_{min}}} \right) \right] \dots \dots \dots (3.1)$$

Où n_0 est l'indice de réfraction de l'air, n_2 est l'indice de réfraction du substrat (verre), T_{min} est la valeur de premier minimale de la transmission.

Les résultats de l'indice de réfraction (n) sont rapportés dans le tableau 3.5 :

L'analyse des résultats du tableau 3.5 montre que l'indice de réfraction augmente avec la teneur en polymère (viscosité de la solution) et de la vitesse de tirage. Cela peut s'expliquer par la taille et le nombre de particules de ZnSe incorporées dans le polymère.

Tableau 3.5 : L'indice de réfraction des films nanocomposites.

| Échantillon (film) | Indice de réfraction(n) | Échantillon (film) | Indice de réfraction(n) |
|--------------------|-------------------------|--------------------|-------------------------|
| PMMA pur | 1.627 | PS pur | 1.577 |
| PMMA1gV100 | 1.653 | PS1gV100 | 1.663 |
| PMMA1gV150 | 1.662 | PS1gV150 | 1.706 |
| PMMA1.5gV100 | 1.737 | PS1.5gV100 | 1.735 |
| PMMA1.5gV150 | 1.763 | PS1.5gV150 | 2.014 |

3.3 Spectre Raman des films ZnSe/PMMA et ZnSe/PS

Les spectres Raman des films nanocomposites ZnSe/PMMA et ZnSe/PS sont représentés sur la figure 3.12(a et b). Sur les deux figures, on constate la présence d'une bande centrée autour de 600 cm^{-1} qui est attribuée au substrat. On peut également remarquer la présence d'un pic de faible intensité centré à 258 cm^{-1} qui attribué au mode optique longitudinal (LO) de ZnSe. La faible intensité enregistrée est due au problème de la focalisation du faisceau laser. En effet, cette focalisation se fait beaucoup plus sur le substrat que sur le film. Les pics Raman de ZnSe poly cristallin rapportés dans la littérature se situent à 210 cm^{-1} et à 255 cm^{-1} pour des modes de vibrations optiques transversaux (TO) et longitudinaux (LO) respectivement [41].

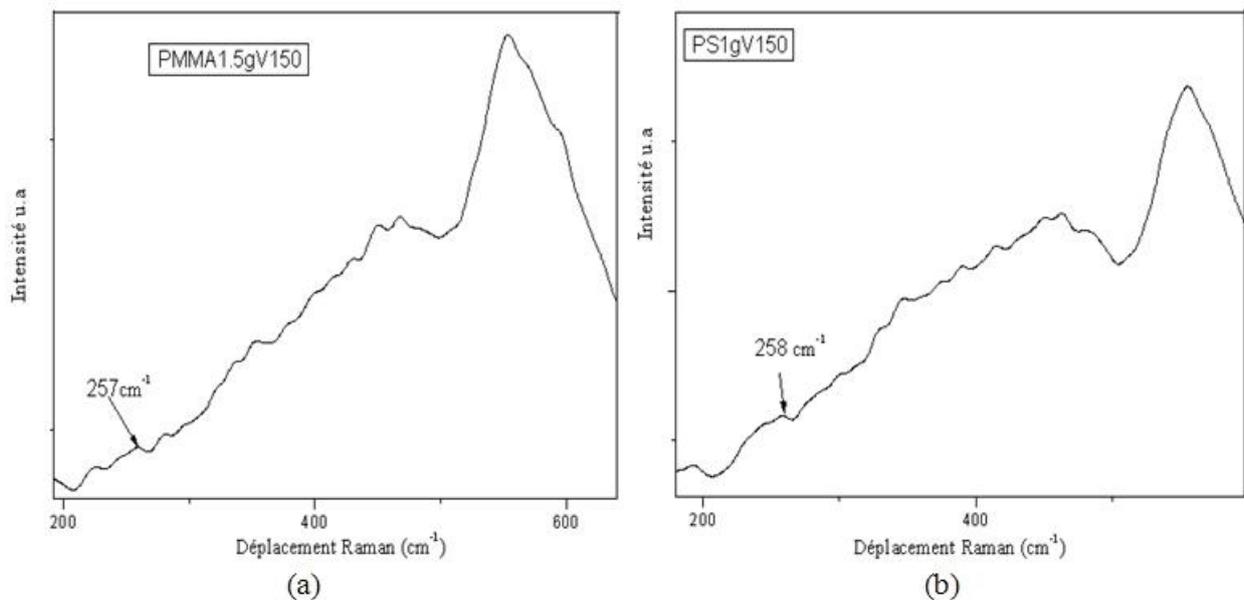


FIGURE 3.12 – Spectre Raman d'un film (a) ZnSe/PMMA (b) ZnSe/PS.

3.4 Spectroscopie IR des films nanocomposites

3.4.1 Spectres FT-IR des films ZnSe/PMMA

La figure 3.13 représente les spectres FT-IR des films nanocomposites de ZnSe/PMMA obtenus pour deux paramètres de préparation. Le pic d'absorption à 959cm^{-1} peut être attribué au mode de vibration de la liaison C–O du groupement C–O–C du PMMA. Il y a présence d'une bande d'absorption à la position 1212cm^{-1} qui est attribuée au mode de vibration d'élongation de la liaison C-CH₃ du PMMA, le pic à 1365cm^{-1} est attribué au mode de vibration de rotation de la liaison C-CH₂ du PMMA et la bande d'absorption à 1460cm^{-1} est attribuée au mode de vibration de déformation asymétrique de la liaison O-CH₃ du PMMA [42]. Toutes ces bandes existent aussi dans le film noté PMMA1gV100, mais d'intensité très faible devant celle de PMMA1.5gV150. Le ZnSe est transparent dans le domaine IR qui s'étend de $500\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ et présente des pics d'absorption dans le domaine de l'infrarouge lointain ($200\text{--}400\text{cm}^{-1}$).

Dans la littérature les pics FT-IR de ZnSe se situent à 204cm^{-1} et 254cm^{-1} à la température ambiante et à 211cm^{-1} et 257cm^{-1} à 80K[43]. Dans les spectres enregistrés, les pics susceptibles d'être ceux de ZnSe n'ont pas été détectés. Cela dû, peut être, à la région traversée par le faisceau IR qui ne contient pas beaucoup de nanoparticules dispersées dans la matrice.

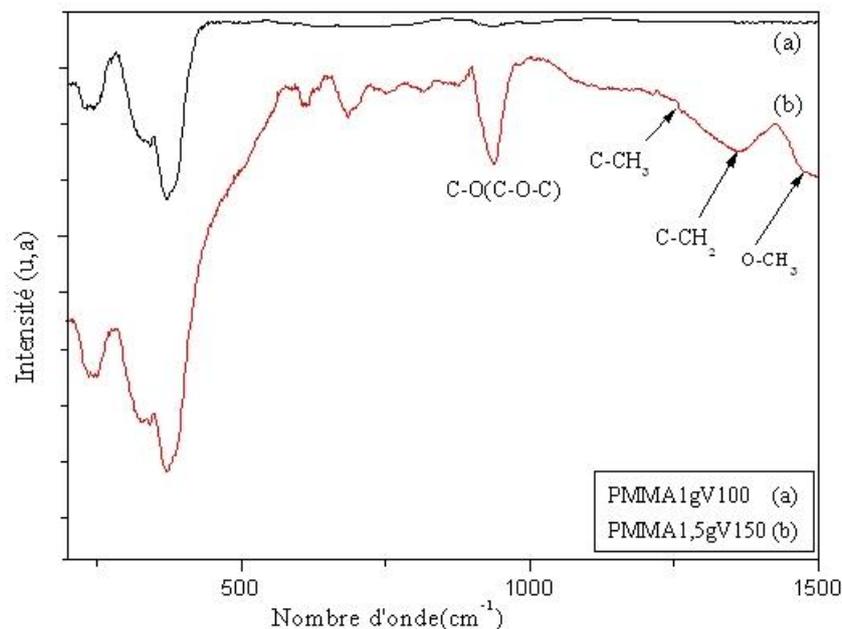


FIGURE 3.13 – Spectres infrarouges des films nanocomposites de ZnSe/PMMA.

3.4.2 Spectre FT-IR des films ZnSe/PS

La figure 3.14 représente les spectres FT-IR des films nanocomposites ZnSe/PS déposés par dip-coating pour deux paramètres expérimentaux (teneur et vitesse). La bande d'absorption à 1365 cm^{-1} est attribuée au mode de déformation dans le plan de la liaison $C-H$ de la molécule CH_2 du PS. Le pic en position 933 cm^{-1} est attribué à la vibration de balancement dans le plan de la liaison $C-H$ [44]. Il y a lieu de signaler qu'il y a présence d'une petite bande à 250 cm^{-1} dans l'échantillon PS1.5gV150 qui est probablement due à la vibration de la liaison Zn-Se vu sa position très proche à ce qui est rapporté dans la littérature.

Il y a aussi présence de pics qui sont le résultat dus au bruit du fond et l'absorbance de l'environnement entourant l'instrument de mesure (H_2O , CO_2).

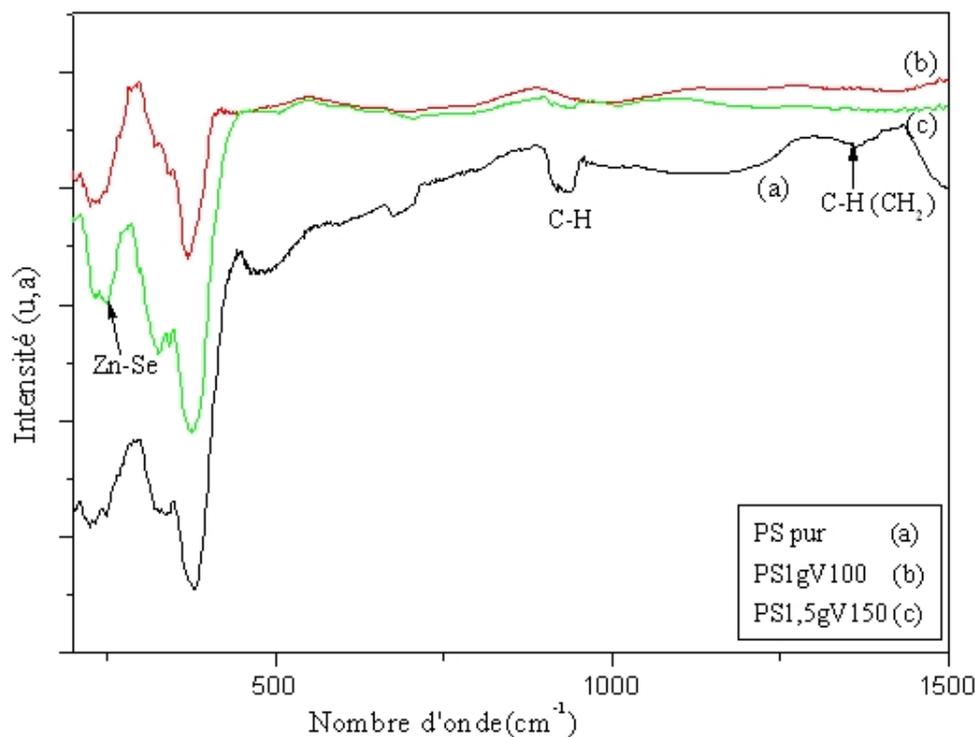


FIGURE 3.14 – Spectres infrarouges des films nanocomposites de ZnSe/PS.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Notre travail consiste en l'élaboration des films nanocomposites à matrices polymériques ZnSe/PMMA et ZnSe/PS. La méthode utilisée pour la synthèse est une méthode chimique simple à mettre en œuvre et non couteuse. Les matériaux utilisés comme matrices (PMMA et PS) sont facilement transformables et de bonne propriétés optiques (le PMMA transmet 92% de lumière), ce qui les classe comme de matériaux intéressants pour l'élaboration des nanocomposites destinés à l'usage dans le domaine optique. Nous avons étudié l'effet de la teneur en polymère (viscosité) et de la vitesse de retrait (épaisseur).

Les résultats de la caractérisation structurale par DRX ont révélé la présence de pics de diffraction dans des positions correspondantes à celles du semi-conducteur ZnSe de structure cubique de type zinc blende et de groupe d'espace $F\bar{4}3m$. Les pics en question sont de faible intensité et de grande largeur à mi-hauteur témoignant du caractère nanométrique des cristallites dispersés dans les différentes matrices.

Les tailles moyennes des cristallites, estimées par la formule de Scherrer, sont inférieures à 35nm. Nous avons ainsi élaboré des films nanocomposites. Les résultats de la caractérisation optique ont montré un décalage du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde et une diminution de la transmission avec l'augmentation de la viscosité de la solution et la vitesse de retrait. Le gap optique des films nanocomposites préparés est de l'ordre de 3.45 eV est indépendant de la matrice. Ce gap est plus grand que celui de ZnSe massif (2.7eV) de 0.75 eV. Ce décalage est le résultat du confinement optique des porteurs de charge dans les cristallites de ZnSe. Les spectroscopies Raman et FTIR ont confirmé la présence des cristallites de ZnSe dans les films polymériques ainsi que les différentes liaisons des éléments formant les matrices.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Vijaya Rangari Polymer Nanocomposite Materials for Structural Applications, Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications, édite par Dr. Boreddy Reddy 2011.
 - [2] R.N.Bhargava ; the role of impurities in refined ZnSe and other II-VI semiconductor Article ; Journal of Crystal Growth 59. 1982.
 - [3] Hua Gong , Hui Huang , Minqiang Wang , Kaiping Liu ; Characterization and growth mechanism of ZnSe microspheres prepared by hydrothermal synthesis. Article : Ceramics International 33,Science Direct 2007.
 - [4] JiangHai-qing, CHE Jun, LI Zhi-min, YAO Xi : A reduction approach to prepare ZnSe nanocrystallites. Article ; Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006.
 - [5] Nicolas VIVET ; thèse de doctorat (Élaboration et caractérisation de films minces Cr²⁺ :ZnSe nanostructurés pour la fabrication de microlasers émettant dans le moyen infrarouge) Université de Caen 2008.
 - [6] Triantafillos Koukoulas, William R. Broughton, John Williams, Sameer Raha-tekar ; Optical characterisation of polymeric nanocomposites using tomographic, spectroscopic and Fraunhofer wave front assessment, University of Bristol, UK, edited by Pablo Benítez,2012.
 - [7] Didier Arl ; thèse doctorat (Élaboration et caractérisation physico-chimique de nano-semi-conducteurs de type II-VI) Université Paul Verlaine de METZ 2009.
-

-
- [8] Frank Tinjoux, thèse doctorat (Mécanismes de formation des boîtes quantiques semi-conductrices, application aux nanostructures II-VI et étude de leurs propriétés optiques), Université Joseph Fourier – Grenoble I; 2003.
- [9] M. Abdel Rafea ;(Preparation and characterization of ZnSe nanoparticles by mechanochemical process).Article Springer Science+Business Media, LLC 2006.
- [10] H.Kalt ;Optical spectroscopy of semiconductor quantum structures : Institut für Angewandte Physik, Universität Karlsruhe (TH) and DFG-Center for Functional Nanostructures (CFN). Edited, B. Di Bartolo and O. Forte (eds.), Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing, p255-276, 2006.
- [11] Sophie Carayon, thèse doctorat : Propriétés de fluorescence de nanocristaux de semiconducteurs II-VI, Université Joseph Fourier – Grenoble I 2005.
- [12] Ulrike Woggon : Optical properties of semiconductor, Quantum Dots; edition Springer p 52-53, 1997.
- [13] CASSETTE Elsa, thèse doctorat :(Nanocristaux de semi-conducteurs II-VI et I-III-VI : Contrôle des propriétés optiques de structures cœur/coque) Université Paris VI Pierre et Marie Curie 2012.
- [14] Frédéric Chandezon, Cécile Reynaud ; Les nanocristaux semi-conducteurs fluorescents font leur gamme, article CEA 2005.
- [15] Ruishi Xie, Yuanli Li, Lingyun Liu, Lin Yang, Dingquan Xiao, Jianguo Zhu Aqueous-based route toward Fe :ZnSe semiconductor nanocrystals : Synthesis and characterization article Elsevier 2011.
- [16] Dongfang Yang. Nanocomposite Films for Gas Sensing, Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications, edited ; Dr. Boreddy Reddy, InTech, 2011.
- [17] Shang-Lin Gao and Edith Mader. Nano Reinforcements in Surface Coatings and Composite Inter-phases, Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications, edited ;Dr.Boreddy Reddy, InTech, 2011.
- [18] G. Gnana Kumar and Kee Suk Nahm. Polymer Nanocomposites - Fuel Cell Applications, Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications, edited : Dr. Boreddy Reddy, InTech, 2011.
-

-
- [19] Ying Yuan ,MichaelKrüger, Polymer-Nanocrystal Hybrid Materials for Light Conversion Applications ;article Review polymers 2011.
- [20] Elodie Bourgeat-Lami and Muriel Lansalot. Organic/Inorganic Composite Latexes : The Marriage of Emulsion Polymerization and Inorganic Chemistry. Article : AdvPolymSci 2010.
- [21] Katarzyna Matras-Postolek and Dariusz Bogdal Polymer Nanocomposites for Electro-Optics :Perspectives on Processing Technologies,Material Characterization, and Future Application. Articl Adv Polym Sci.
- [22] Lee, J. ; Sundar, V.C. ; Heine, J.R. ; Bawendi, M.G. ; Jesen, K.F. Full color emission from II-VI semiconductor quantum dot-polymer composites. Adv. Mater. 2000.
- [23] Bruno Mauvernay thèse de doctorat : (nanocomposites d'oxydes de fer en couches minces. études de leurs élaboration et de leurs propriétés en vue de leur utilisation comme matériaux sensibles pour la détection thermique). Université Toulouse III Paul Sabatier 2007.
- [24] Russell Binions and Ivan P. Parkin (Novel Chemical Vapour Deposition Routes to Nanocomposite Thin Films, Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications), édité par Dr. Boreddy Reddy , InTech, (2011).
- [25] M. V. Venkatasamy REDDY thèse de doctorat (étude de couches minces de type linivo4 utilisables en tant qu'électrode négative dans des micro batteries au lithium) Université Bordeaux I 2003.
- [26] TRAN Thi Thanh Van, thèse doctorat (vitrocéramiques nano-structurées SiO₂-SnO₂ sous forme de monolithes et de guides d'ondes planaires élaborés par voie sol-gel : caractérisation structurale et activation par des ions de terres rares) Université Lille 1 sciences et technologies 2011.
- [27] Philippot Cecile, thèse doctorat :(Élaboration et caractérisations de nanocristaux organiques Fluorescents insères en coquille sol-gel : vers le développement d'un nouveau type d'agent imageant) UNIVERSITE DE GRENOBLE 2010.
-

-
- [28] Jean P. Mercier, Gerald Zambelli, Wilfried Kurz : Introduction a la science des matériaux ; Troisième édition Presses polytechniques et universitaires romandes p103, 2002.
- [29] Michel Dupeux ; Aide-mémoire science des matériaux, 2e édition DUNOD 2008.
- [30] Françoise PARDOS Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) Aspects économiques, Techniques de l'Ingénieur AM 3 350.
- [31] Katarzyna Matras-Postolek and Dariusz Bogdal Polymer Nanocomposites for Electro-Optics :Perspectives on Processing Technologies, Material Characterization, and Future Application. *ArticlAdvPolym Sci*.
- [32] Philippe HEIM, Olivier de LINARÈS, Laure HYM, Polystyrène et copolymères de styrène, Techniques de l'Ingénieur AM 3 340.
- [33] Janyce FRANC ; thèse doctorat Élaboration et mise en forme de couches minces organo-silicates synthétisées par voie sol-gel : application à l'interconnexion optique. Université Jean Monnet de Saint Etienne, 2007.
- [34] Dorra ABIDI, thèse de doctorat : (Couches minces et membranes auto supportées de Silicium poreux : nanocomposites hybrides et apport de la diffusion Raman infrarouge). Université pierre et marie curie et de l'université de Tunis el-Manar. 2009.
- [35] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché ; Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6ème édition ; Dunod, Paris (2004).
- [36] Wael Hamd thèse de doctorat ; (Élaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂), Université de limoges, 2009.
- [37] Farida REBIB thèse de doctorat (Étude structurale, optique et électrique de couches minces d'oxynitruure de silicium déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence réactive), Université blaise pascal 2006.
- [38] | Jean-Luc Martin, Amand George, (Caractérisation expérimentales des matériaux), Édition presse polytechniques et universitaires romandes.
- [39] RuishiXie, Yuanli Li, Lingyun Liu, Lin Yang, Dingquan Xiao, Jianguo Zhu Aqueous-based route toward Fe :ZnSe semiconductor nanocrystals : Synthesis and characterization article Elsevier 2011.
-

-
- [40] Monjoy Sreemany, Suchitra Sen ; A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer TiO₂ thin films. Article Materials Chemistry and Physics 83 (2004).
- [41] x.wang x. chen h. zheng j. jin z. zhang Template-free solution approach to synthesize ZnSe hollow microspheres article Applied Physics A 2004.
- [42] S. Ramesh and Liew Chiam Wen Investigation on the effects of addition of SiO₂ nanoparticles on ionic conductivity, FTIR, and thermal properties of nanocomposite PMMA–LiCF₃SO₃–SiO₂. Article Springer-Verlag 2009.
- [43] Hadni, A.Claudiel, J, and Steimer, P. Spectres d'absorption et de réflexion, dans l'infrarouge lointain, de ZnSe, ZnTe et CdSe à basse température. Article Phys. Status Solidi B, WILEY-VCHVerlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, 2011.
- [44] Simion Jitian ; Determination of Optical Constants of Polystyrene Films from IR Reflection-Absorption Spectra. Article ANALELE UNIVERSITĂȚII "EFTIMIE MURGU" RESITA 2011.
- [45] [http ://www.altuglas.fr/literature/pdf/355.pdf](http://www.altuglas.fr/literature/pdf/355.pdf)
-