



Département de PHYSIQUE

Mémoire de Master

Spécialité: Physique des Matériaux et Nanocomposites

Thème

Nanocomposites ZnS/PS ,ZnTe/PS et PbS/PS :Elaboration et caractérisations structurales, morphologiques et optiques .

Présenté par

**ABIDER Houda
SABRI Siham**

Soutenu le: 30/06/2016

Devant le Jury composé de:

NOM et PRENOM	GRADE	QUALITE
DJOUADI Djamel	Professeur	Président
TAFOUGHALT Mohand Akli	M C B	Examineur
CHELOUCHE Azeddine	Professeur	Rapporteur
BOUDJOUAN Fares	Doctorant	Invité

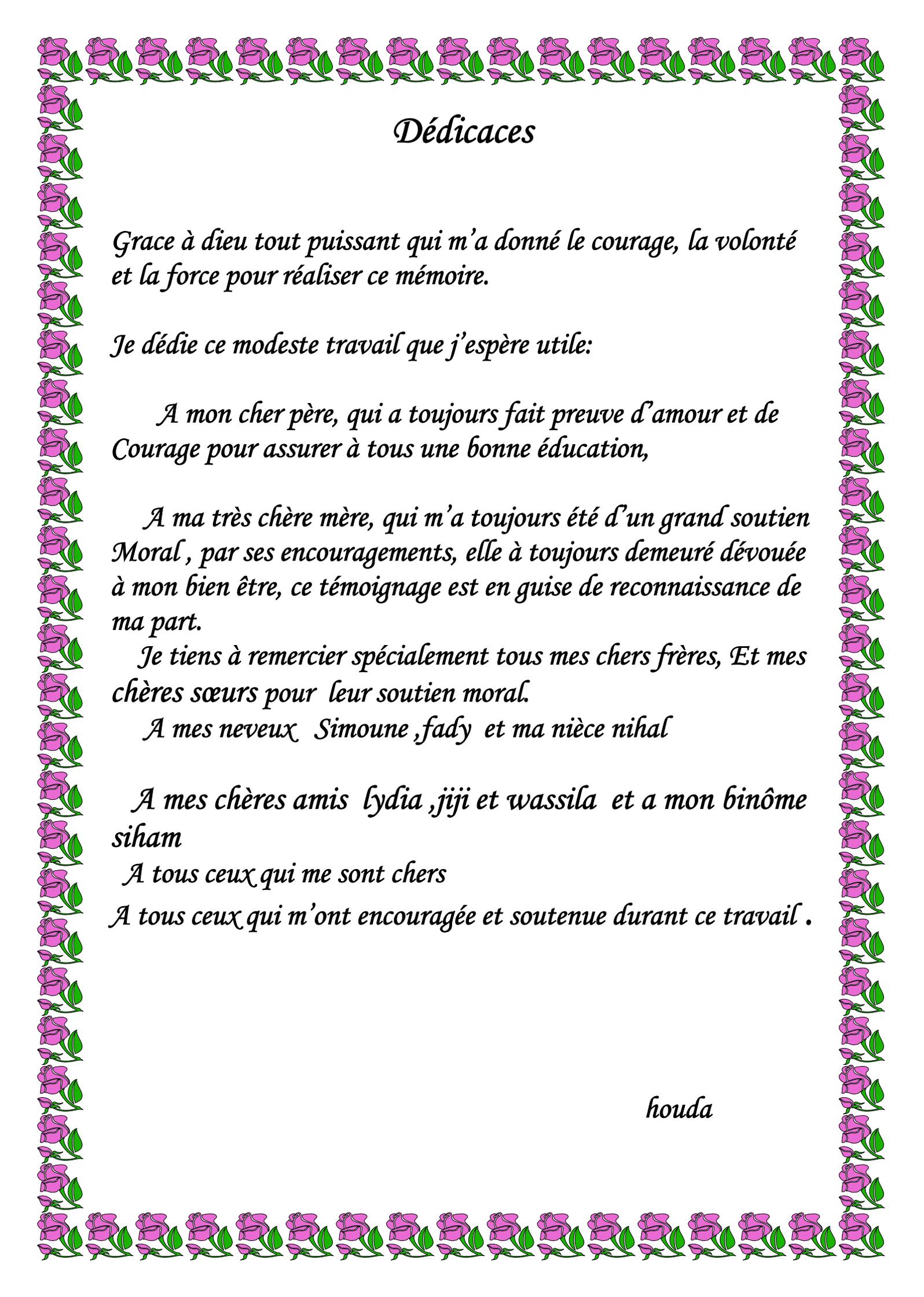
Remerciement

Avant tout, nous tenons à remercier le bon DIEU tout puissant qui nous a accordé santé et courage pour réaliser ce travail.

Nous tenons à présenter notre profonde gratitude à notre promoteur Monsieur AZEDDINE CHELOUCHE, professeur à l'Université de Bejaia, pour nous avoir accueilli au sein de son équipe et accepté de diriger ce travail. Nous le remercions pour nous avoir encadré, pour son aide tout au long de ce travail. Son immense expérience, ses précieux conseils, son soutien et sa disponibilité nous ont été d'un grand apport pour la finalisation de ce travail.

Nous remercions également notre co-promoteur Monsieur FARES BOUDJOUAN, doctorant à l'Université de Bejaia pour son aide surtout dans la partie préparation des échantillons, pour ses conseils et ses orientations ainsi nous voudrions remercier la doctorante Lydia OUAREZ pour son aide très précieuse.

Un grand merci pour MM. DJOUADI et TAFUGHALT d'avoir accepté de juger ce travail.



Dédicaces

Grace à dieu tout puissant qui m'a donné le courage, la volonté et la force pour réaliser ce mémoire.

Je dédie ce modeste travail que j'espère utile:

A mon cher père, qui a toujours fait preuve d'amour et de Courage pour assurer à tous une bonne éducation,

A ma très chère mère, qui m'a toujours été d'un grand soutien Moral, par ses encouragements, elle à toujours demeuré dévouée à mon bien être, ce témoignage est en guise de reconnaissance de ma part.

Je tiens à remercier spécialement tous mes chers frères, Et mes chères sœurs pour leur soutien moral.

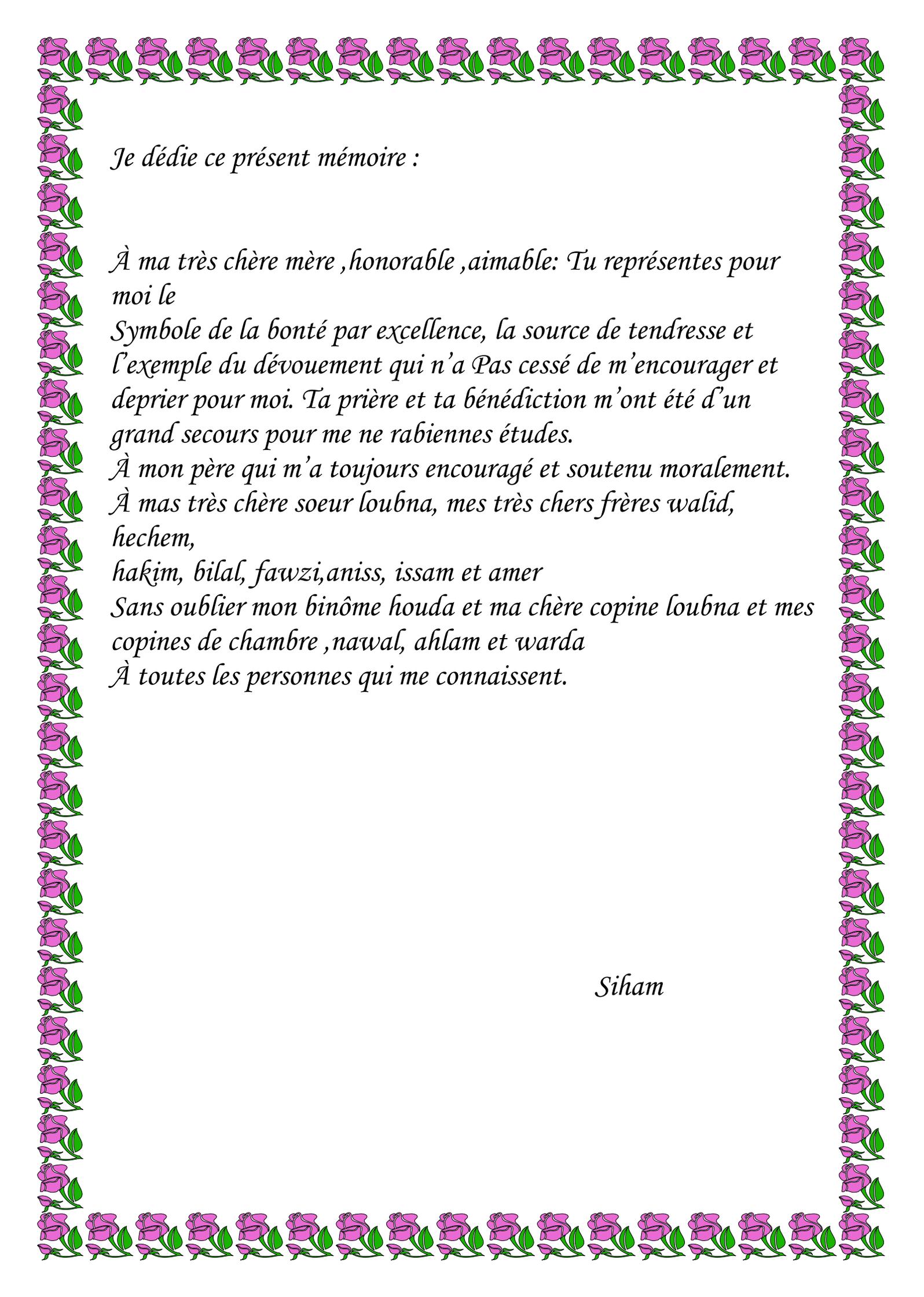
A mes neveux Simoune ,fady et ma nièce nihal

A mes chères amis lydia ,jiji et wassila et a mon binôme siham

A tous ceux qui me sont chers

A tous ceux qui m'ont encouragée et soutenue durant ce travail .

houda



Je dédie ce présent mémoire :

À ma très chère mère ,honorable ,aimable: Tu représentes pour moi le

Symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a Pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour me ne rabiennes études.

À mon père qui m'a toujours encouragé et soutenu moralement.

À mas très chère soeur loubna, mes très chers frères walid, hechem,

hakim, bilal, fawzi, aniss, issam et amer

Sans oublier mon binôme houda et ma chère copine loubna et mes copines de chambre ,nawal, ahlam et warda

À toutes les personnes qui me connaissent.

Siham

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Polymères	4
I.1.1. Définition	4
I.1.2. Exemples de polymères	4
I.1.3. Le polystyrène	5
I.1.4. Synthèse du polystyrène.....	5
I.2 Semi-conducteurs	6
I.2.1 Les semi-conducteurs ZnS, ZnTe et PbS.....	6
I.2.2 Propriétés structurales ZnS, PbS et ZnTe.....	6
I.2.3 Effet de taille sur les propriétés.....	7
I.2.4 Structure de bande	8
I.2.5 Propriétés optiques.....	12
I.2.5.1 Absorption optique.....	12
I.3. Nanocomposites à base de semi-conducteurs dans une matrice polymère	13
I.3. 1 L'intérêt des nanocomposites à matrice polystyrène	13
I.3. 2. Les méthodes d'élaboration	13
I.3.2.1. Le mélange avec le polymère en solution.....	13
I.3.2.2. Le mélange avec le polymère à l'état fondu.....	13
I.3.2 :3 : la polymérisation In-situ.....	14
I.4 Applications des nanocomposites	14

CHAPITRE II: ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES ETUDIÉS

II.1. Introduction	14
II.2 . Elaboration des nanocomposites ZnS/PS, ZnTe/PS et PbS/PS.....	14

II.2.1 Protocole expérimental.....	14
II.2.1.1 Quelques propriétés physicochimique des matériaux utilisés.....	14
❖Le solvant	14
II.2.1.2 Mode opératoire	15
❖La solution PS /chloroforme (PS témoin).....	15
❖La solution SC /chloroforme.....	15
❖Nanocomposites SC/PS.....	15
II.2.2. Dépôt des couches minces.....	16
II.2.2.1. Choix du substrat de dépôt.....	16
II.2.2.2.Le dépôt des couches SC/PS par dip-coating.....	16
II.2.3 . Préparation des films nanocomposites SC/PS.....	19
II.3: Méthodes de caractérisation utilisées	20
II.3.1 .La diffraction des rayons X	20
II.3.2 Microscope électronique à balayage (MEB)	22
II.3.3 . Spectroscopie Infrarouge	23
II.3.4. La spectroscopie UV-visible.....	24
II.Conclusion	24

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Introduction	25
III.2. Caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX)	25
III.2.1 DRX du film de polystyrène pur.....	25
III.2.2: DRX des nanocomposites de ZnS/PS.....	26
III.2.2.1 : DRX d'un film nanocomposites ZnS/PS	26
III.2.2.2 : DRX sur une couche nanocomposite ZnS/PS.....	26
III.2.3: DRX des nanocomposites de ZnTe/PS	27
III.2.3.1 : DRX du film composite ZnTe/PS	27
III.2.3.2 : DRX de la couche de ZnTe/PS	29

III.2.4: DRX des nanocomposites de PbS/PS.....	30
III.2.4.1 : DRX du film composite PbS/PS	30
III.2.4.2 : DRX de la couche de PbS/PS.....	31
III.3. Caractérisation morphologique	32
III.3.1 Film nanocomposite ZnS/PS	32
III.3.2 Film nanocomposite ZnTe/PS.....	33
III.3.3 Morphologie du film nanocomposite PbS/PS.....	34
III.4. Microanalyse	35
III.4.1 La microanalyse (EDX) du film composite ZnS/PS.....	35
III.4.2 La microanalyse (EDX) du film composite ZnTe/PS.....	36
III.4.3 La microanalyse (EDX) du film composite PbS/PS.....	36
III.5. Les mesure UV-Visible.....	37
III.5.1. Transmission optique.....	37
III.5.2 . Gap optique des couches nanocomposites ZnS/PS, ZnTe/PS et PbS/PS.....	38
III.6. Caractérisation par spectroscopie FTIR des nanocomposites élaborés ..	39
Conclusion générale	42

Liste des figures

Figure I.1 Réaction chimique de formation de polymère.....	3
Figure I.2 Structure chimique de polystyrène	4
Figure I.3 Polymérisation du monomère de styrène en polystyrène.....	5
Figure I.4 Structures blende et würtzite de ZnS ou de ZnTe	6
Figure I.5 Structure de NaCl de PbS	6
Figure I.6 Evolution de la structure électronique en fonction de la taille de matériau	8
Figure I.7 : structure de bande de PbS dans la structure halite	9
Figure I.8: structure de bande de ZnTe dans la structure cubique	9
Figure I.9 :structure de bande de ZnS dans la structure cubique	10
Figure I.10 : structure de bande de ZnS dans la structure wurtzite.....	10
Figure I.11 : méthodes d'élaborations des nanocomposites polymères.....	12
FigureII.1.Principe de dépôt des couches minces par Dip coating	17
FigureII.2. Schéma de la formation de la couche lors du retrait du substrat.....	18
Figure II.3. Images des couches obtenues par dip coating.....	19
Figure II.4. Photos des films obtenus par dip coating.....	20
FigureII .5. condition de diffraction des rayons X (loi de Bragg).....	21
FigureII.6. schéma de principe du microscope électronique à balayage.....	23
FigureII.7. Schéma d'un spectromètre FTIR	24
FigureII.8.Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux	25
Figure III.1 diagramme de diffraction des rayons X d'un film de polystyrène pur	25
Figure III.2 Diagramme de diffraction des rayons X d'une pastille de ZnS/PS	26
FigureIII.3.diagramme de diffraction des rayons X d'un film de nanocomposite ZnS/PS.....	27

Figure III.4.diagramme de diffraction des rayons X d'une pastille de nanocomposite ZnTe/PS	28
FigureIII.4.diagramme de diffraction des rayons X d'un film de nanocomposite ZnTe/PS	29
Figure III.5.diagramme de diffraction des rayons X d'une pastille de nanocomposite PbS/PS	30
FigureIII.6.diagramme de diffraction des rayons X d'un film de nanocomposite PbS/PS ..	31
FigureIII.7 :l'image MEB de film ZnS-PS	32
Figure III.8 Image MEB du film nanocomposite ZnTe/PS.....	33
Figure III.9 Image MEB de l'échantillon de PbS/PS	33
Figure III.10. Diagramme EDX du nanocomposite ZnS/PS	34
Figure III.11. Diagramme EDX du nanocomposite ZnTe/PS	35
Figure III.12. Diagramme EDX du nanocomposite PbS/PS	36
Figure III .13: spectres de transmission optique des films élaborés.....	38
FigureIII.14 :Gap optique du nanocomposite ZnS/PS, ZnTe/PS et PbS/PS	39
FigureIII.15 :Spectres FTIR des couches ps, PbS/ps, ZnTe/ps, ZnS/PS.....	40

Liste des Tableaux

Tableau I.1. Propriétés et applications de quelques polymères.....	2
Tableau I.2. Les propriétés physicochimiques des semi-conducteurs utilisés	5
Tableau II.1. Les propriétés physico-chimiques du chloroforme.....	14
Tableau III.1. Tailles des nano-cristallites de ZnS dispersées dans le film de PS	27
Tableau III.2. Tailles des nano-cristallites de ZnS dispersées dans la couche de PS	28
Tableau III.3. Tailles des nano-cristallites de ZnTe dispersées dans le film de PS	30
Tableau III.4. Tailles des nano-cristallites de ZnTe dispersées dans la couche de PS.....	30
Tableau III.5. Tailles des nano-cristallites de PbS dispersées dans le film de PS	31
Tableau III.6. Tailles des nano-cristallites de PbS dispersées dans la couche de PS	32
Tableau III.7. Les différentes bandes d'absorption et leurs attributions dans les échantillons élaborés.....	33

Introduction générale

Les nanocomposites à matrices polymériques représentent une nouvelle classe de matériaux très prometteurs pour l'industrie. Ils ont des propriétés particulières qui sont différentes à la fois de celles des polymères et des nanostructures de renfort.

Ces dernières années, l'intérêt des chercheurs dans le domaine des sciences des matériaux est porté sur l'amélioration des propriétés thermiques, mécaniques (module de cisaillement, limite d'élasticité, la dureté...) électriques (la conductivité) [1] et optiques des polymères par l'incorporation des nanostructures semi-conductrices dans ces polymères.

Ces nanocomposites, qui sont des matériaux multi-phases, représentent actuellement environ 95% de la production plastique mondiale. Ils trouvent de nombreuses applications dans les transistors à effet de champ, les diodes électroluminescentes ou encore les cellules photovoltaïques [1.2]. Cependant, pour réaliser de telles applications, le défi majeur réside dans la fabrication des nanocomposites semi-conducteurs/polymère avec une dispersion uniforme des nanoparticules semi-conductrices dans cette matrice polymérique, puisque les nanoparticules tendent à s'agglomérer durant le processus d'élaboration. Les matériaux organiques semi-conducteurs font l'objet d'un intérêt croissant dans l'industrie.

Certains chercheurs pensent pouvoir disposer, à terme, de molécules organiques permettant de fabriquer des nanocomposites semi-conducteurs organiques capables de remplacer tout ou une partie des semi-conducteurs inorganiques actuellement utilisés [3]. Remarquant que le PbS (faible gap 0.41 eV) est très utilisé dans les cellules photovoltaïques [4], Chauduri et al. [5] ont préparé des films nanocomposites PbS/PS présentant une importante photoconductivité.

Chie Inuit al. [6] ont préparé des nanocomposites ZnTe/polymère. Les observations par MET ont indiqué que les nanoparticules de ZnTe obtenues ont une taille d'environ 20nm, uniformément dispersées dans le polymère. Leur étude a montré que la transmittance du nanocomposite ZnTe/polymère est décalée vers les petites longueurs d'onde par rapport à celle des nanoparticules de ZnTe. Ezzaier et al. [7] ont investigué les nanocomposites ZnS/PS. L'étude de la morphologie a démontrée que la distribution des nanoparticules de ZnS dans la matrice de polystyrène est homogène et que leurs taille moyenne est d'environ de 20nm.

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la synthèse et l'étude des propriétés structurales, morphologiques et optiques des nanocomposites à matrice polystyrène renforcés

par trois types différents de semi-conducteurs (ZnS, ZnTe et PbS). Les matériaux nanocomposites préparés sont sous formes de couches déposés sur substrats en verre ou sous forme de films (monolithes).

Notre objectif principal est l'étude des effets de l'incorporation de trois semi-conducteurs ayant des gaps optiques différents (larges, moyens et faibles) sur les propriétés du polystyrène.

Ce mémoire est composé de trois chapitres, d'une conclusion générale et d'une liste de références bibliographiques.

Le premier chapitre porte sur les généralités des nano composites à matrices polymère et renforcés par des nanoparticules semi-conductrices.

Le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales utilisées pour la préparation des nanocomposites (ZnS/PS, ZnTe/ PS ,PbS/PS). Cette partie traite également les différentes techniques de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre est consacré à la discussion des résultats des caractérisations des échantillons par diffraction des rayons X (DRX) structurale, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrophotométrie UV-visible.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Polymères

I.1.Définition

Les polymères sont des macromolécules constituées de l'association d'un très grand nombre de molécules plus petites et identiques appelées monomères.

Ils ont les propriétés générales suivantes :

ce sont des matériaux « légers », avec une masse volumique et un module de Young faibles, souples et des isolants électriques et thermiques.

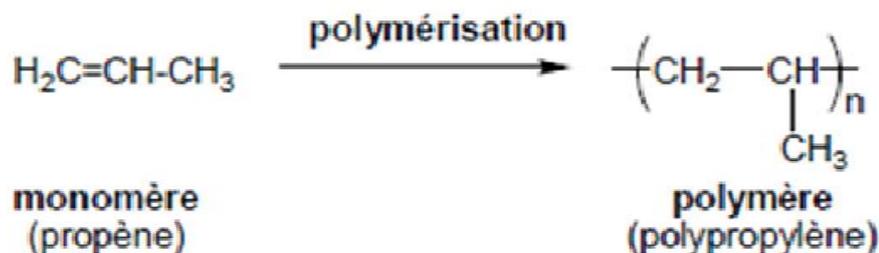


Figure I.1. Réaction chimique de formation de polymère

I.2.Exemples de polymères

Le tableau suivant présente des exemples des propriétés et applications de quelques polymères courants.

Tableau I.1 : propriétés et applications de quelques polymères [8].

polymère	Incompatibilité chimique	Résistance chimique	Quelques applications
Polyéthylène (PE) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2\right)_n$	Huiles essentielles (orange, menthe, romarin, eucalyptus), chloroforme, bromoforme, benzaldéhyde, acétone, diéthyléther	Acides et bases, Solvants organiques en dessous de 80 °C	Bouteilles, flacons, barquettes, bouchons vissés, fûts et conteneurs.
Polypropylène (PP) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ CH_3 $\left(\text{CH}_2-\text{CH}\right)_n$ CH_3	Solvants aromatiques à chaud, acides forts concentrés et très oxydants à chaud	Très bonne résistance chimique	Barquettes, caisses et casiers réutilisables, films et sachets transparents, tubes, flacons, emballages réutilisables.
Polychlorure de vinyle (PVC) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ Cl $\left(\text{CH}_2-\text{CH}\right)_n$ Cl	Certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques et chlorés)	Acides et bases en dessous de 60 °C, au chlore, huiles, graisses, alcool et hydrocarbures aliphatiques	Bouteilles, flacons, barquettes, boîtes alimentaires, films alimentaires, films pour le médical.
Polystyrène (PS) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$  $\left(\text{CH}_2-\text{CH}\right)_n$ 	Acides oxydants, soluble dans les hydrocarbures aromatiques, solvants halogénés et oxygénés	Acides, bases et solutions aqueuses de sels	Pots pour produits laitiers, gobelets pour distributeurs automatiques, bouchons, boîtiers cosmétiques, boîtes à œufs, barquettes associées à film étirable.

I.3. Le polystyrène

Le polystyrène (PS) est l'une des premières résines du styrène; il est obtenu par la polymérisation de monomères de styrène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$). Le polystyrène a une température de transition vitreuse suffisamment élevée pour former une matrice solide à température ambiante et aussi est une matière dure, cassante et très transparente, avec une flexibilité limitée. Sa structure chimique est illustrée en figure I.2

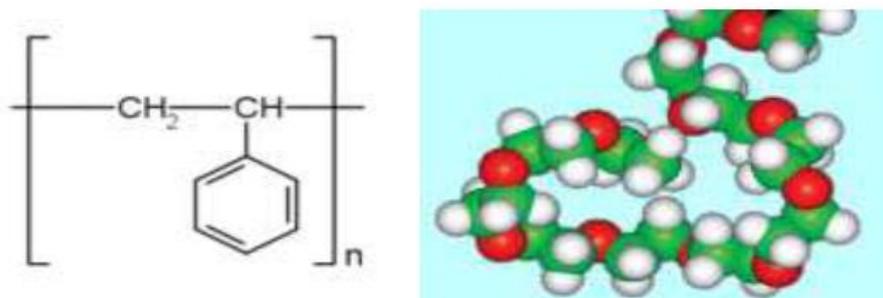


Figure I.2 Structure chimique de polystyrène

I.4.Synthèse du polystyrène

Le polystyrène est un polymère thermoplastique linéaire à squelette aliphatique obtenu par polymérisation radicalaire du motif styrène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$). Sa structure est totalement amorphe. Le styrène, est l'un des monomères vinyliques les plus étudiés. La polymérisation du styrène en masse et en solution constitue la principale méthode de production industrielle. Les masses molaires moyennes en nombre des polystyrènes (PS) commerciaux sont comprises entre 50 000 et 150 000 [9.10].

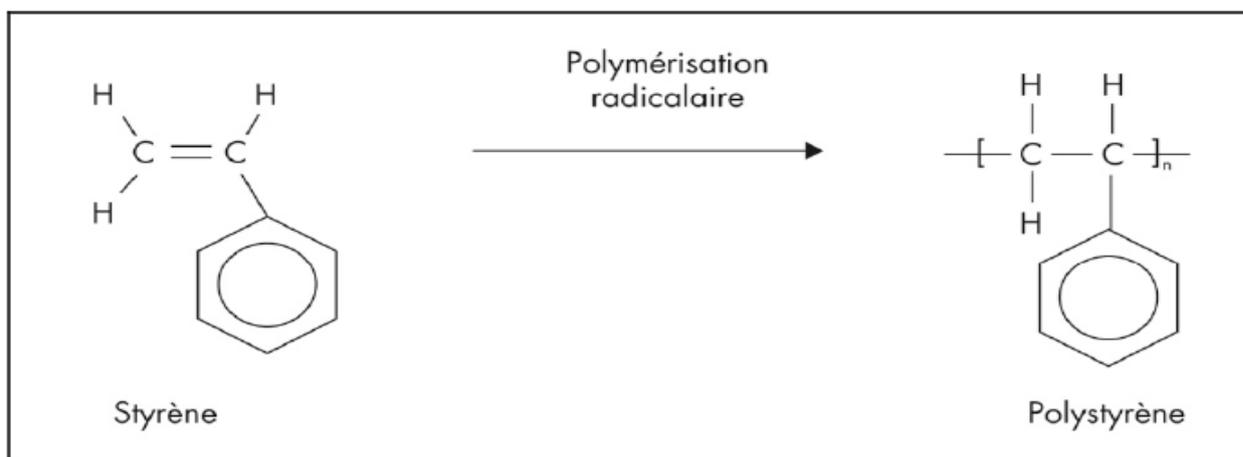


Figure I.3. Polymérisation du monomère de styrène en polystyrène [5]

I.2 Semi-conducteurs

L'émission de la lumière par les semi-conducteurs est l'une des propriétés qui attire l'attention des chercheurs, cette propriété optique dépend de la structure électronique, de la bande interdite et aussi de la taille des nano cristaux de semi-conducteurs

I.2.1 Les semi-conducteurs de ZnS, ZnTe et PbS :

Le sulfure de zinc (ZnS) et le tellure de zinc (ZnTe) sont des semi-conducteurs binaires de la famille II-VI avec des gaps 3.66 eV [12] et 2.28 eV [13] respectivement. Chacun de ces semi-conducteurs est constitué de deux éléments : un élément de la colonne II et un autre de la colonne VI.

Le PbS est un semi-conducteur de classe (IV-VI) avec un gap 0.41 eV [14], il est composé d'un élément de la colonne IV et d'un autre élément de la colonne VI.

I.2.2 Propriétés structurales de ZnS, PbS et ZnTe

Le ZnTe et le ZnS peuvent cristalliser dans la structure sphalérite et dans la structure hexagonale (wurtzite).

Dans la structure blende, les atomes de types II occupent les positions $(0, 0, 0)$, $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 0)$, et les atomes de types IV occupent les positions $(3/4, 3/4, 1/4)$, $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(1/4, 3/4, 3/4)$, $(3/4, 1/4, 3/4)$.

Dans la structure hexagonale les atomes de types II occupent les positions : $(0, 0, 0)$ et $(2/3, 1/3, 2/3)$, et les atomes de type VI occupent les positions $(0, 0, 3/8)$ et $(2/3, 1/3, 1/2 + 3/8)$

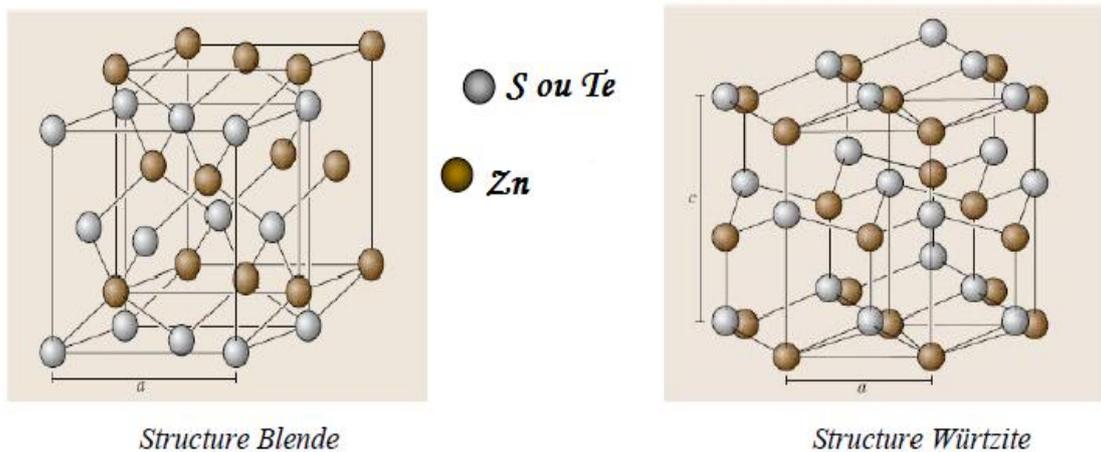


Figure I.4 : Structures blende et wurtzite de ZnS ou de ZnTe

Le sulfure de plomb (PbS) cristallise dans la structure NaCl. les atomes de plomb occupent les nœuds de réseau CFC et les atomes de soufre occupent le centre de maille et les milieux des arêtes.

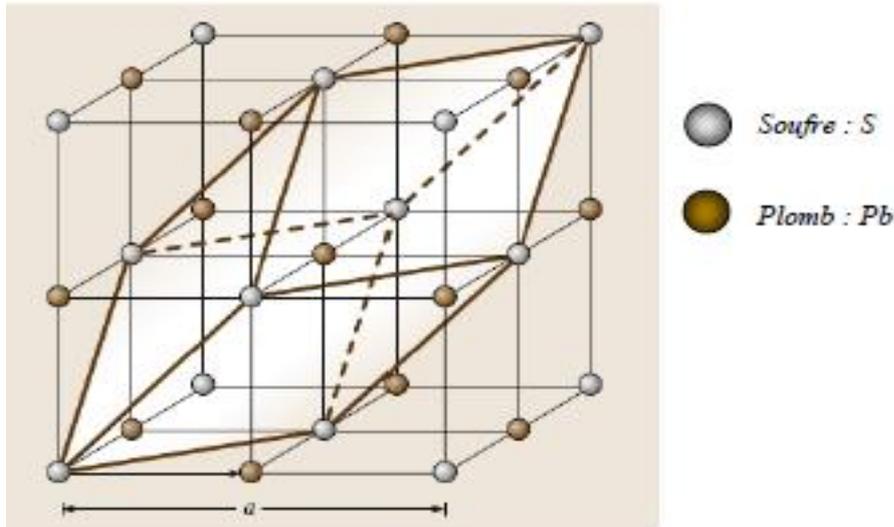


Figure I.5 : Structure blende de PbS.

Tableau I.2 : les propriétés physicochimique des semi-conducteurs utilisés [5,11]

Propriété	ZnS	ZnTe	PbS
Masse molaire (g/mol)	97.474	192.99	239.3
Indice de réfraction	2.36	3.56	3.912
Gap (eV)	3.54 (cubique, 300K) 3.91 (hexagonal, 300K)	2.26	0.41
Densité	4.090	6.34	7,646

I.2.3 Effet de la taille sur les propriétés physiques des matériaux

Dans les matériaux massifs, le nombre des atomes en surface est inférieur à celui en volume, ceci veut dire que le rapport surface/volume est négligeable, la diminution de la taille des particules implique l'augmentation de ce rapport. En conséquence, dans le cas de massif l'effet des atomes de surface est négligeable par contre dans le cas des nanoparticules l'effet de ces atomes est important et changent les propriétés physiques de matériau.

En effet, le gap de nanomatériau est supérieur au gap de massif à cause de confinement des électrons qui occupent ainsi des niveaux discrets.

Pour une nanoparticule de forme sphérique, l'approximation de gap est donnée par la relation suivant :

$$Eg(nano) = Eg(\text{massif}) + \frac{\pi^2 h^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - 1.8 \frac{e^2}{\epsilon R} \text{ (eV)} \dots\dots\dots(I.1)$$

ϵ : est la constante diélectrique

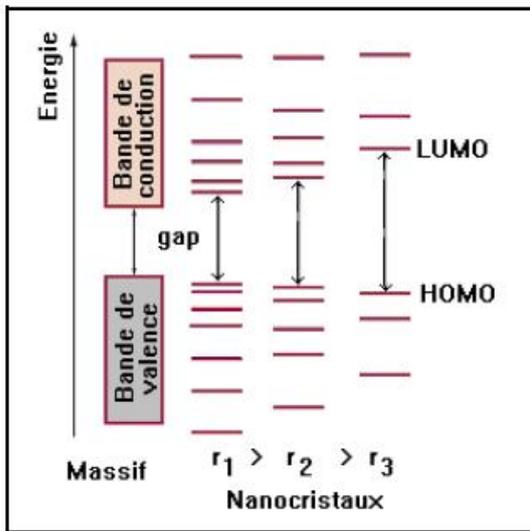


Figure I.6: évolution de la structure électronique en fonction de la taille de matériau [16]

I.2.4. Structure de bande

Le ZnS et le ZnTe sont des matériaux de classe II-VI, les atomes de la colonne II(Zn) possèdent deux électrons sur la dernière orbitale s, et les atomes de la colonne VI possèdent deux électrons sur l'orbitale s et quatre sur l'orbitale p. Un semi-conducteur de type II-VI comportera des liaisons hybrides de type sp^3

Le PbS est un semi-conducteur à faible gap il est de classe IV-VI, la liaison entre le Pb et S est ionique.

Les matériaux (ZnS,ZnTe, PbS) ont des gaps directs tant que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont positionnés en une même verticale, les figures (I.7), (I.8), (I.9), (I.10) montrent les structures de bandes de PbS ,ZnTe et ZnS,

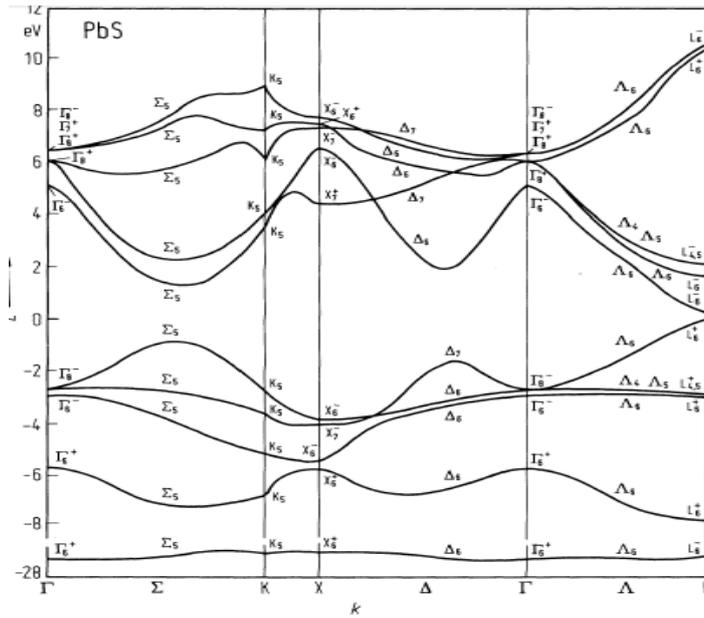


Figure I.7 : Structure de bande de PbS dans la structure halite [17]

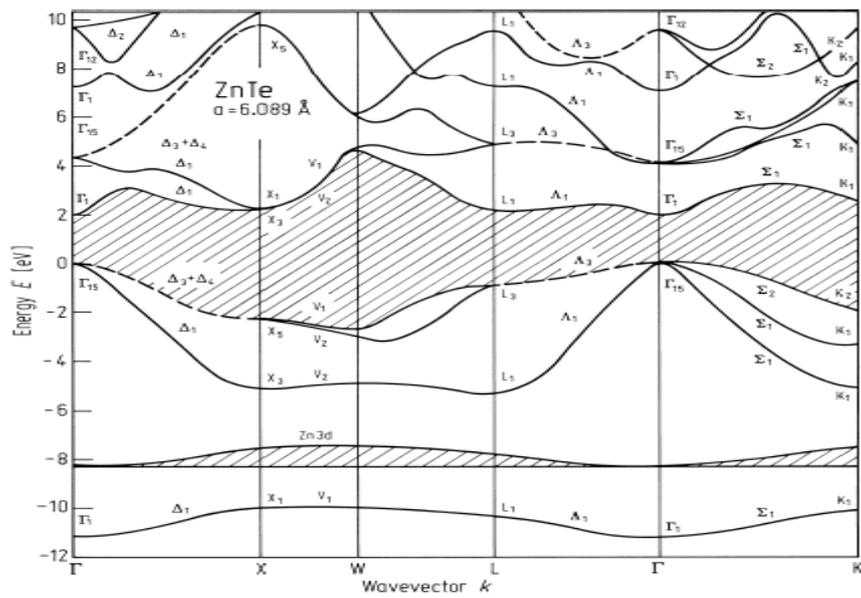


Figure I.8: Structure de bande de ZnTe dans la structure cubique [18]

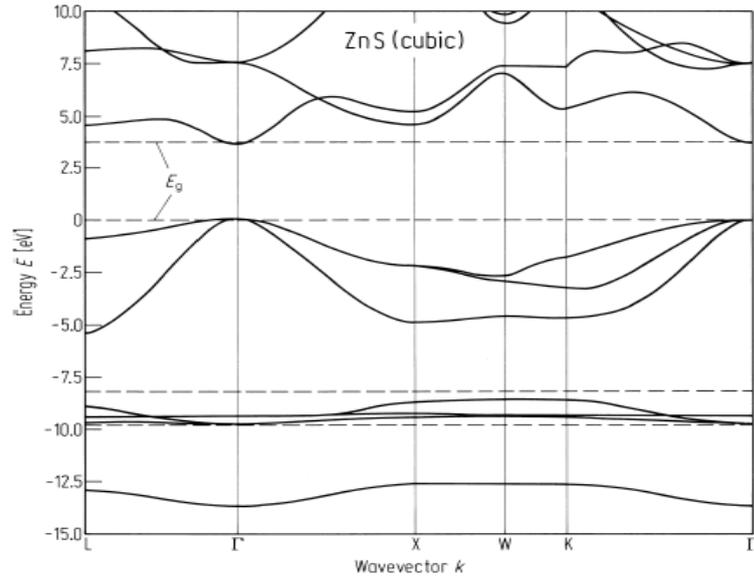


Figure I.9: Structure de bande de ZnS dans la structure cubique [19]

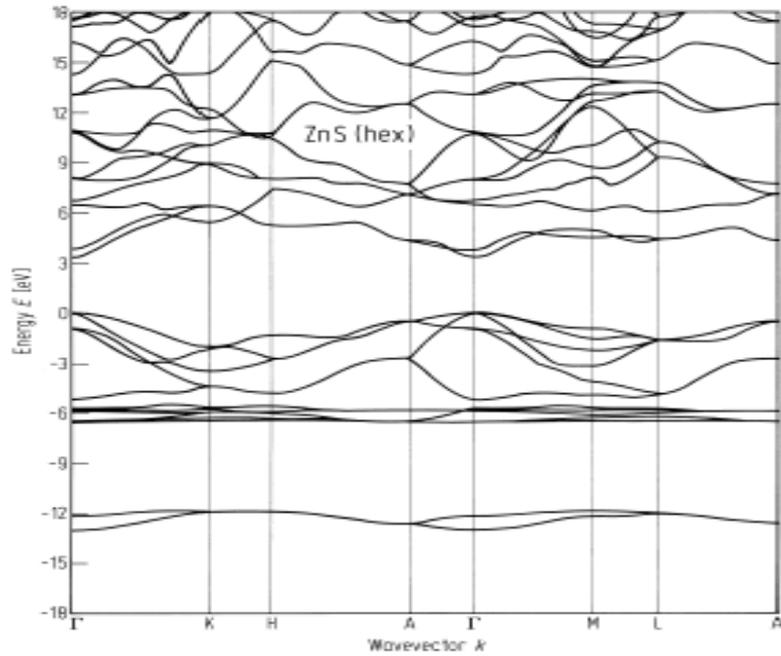


Figure I.10 : Structure de bande de ZnS dans la structure wurtzite [20]

I.2.5. Propriétés optiques

I.2.5.1. Absorption optique

Lors de l'interaction entre une onde lumineuse avec un semi-conducteur il se produit une diminution de l'énergie et par suite une transformation de l'énergie de l'onde lumineuse en énergie interne. L'absorption de cette onde est décrite par la loi :

$$I=I_0 e^{-\alpha d} \dots\dots\dots(I.2)$$

Ou

- I_0 :l'intensité de l'onde lumineuse incidente.
- I : l'intensité de l'onde lumineuse transmise.
- d : l'épaisseur de la couche absorbante.
- α : le coefficient d'absorption.

I.3. Nanocomposites à base de semi-conducteurs dans une matrice polymère

Le nanocomposite est un matériau constitué de deux phases ou plus dont au moins l'une des phases est de taille nanométrique. Ils possèdent des propriétés différentes de celles des deux phases prises séparément. Parmi ces matériaux, on peut citer les nanocomposites à matrice polystyrène et à renfort nanoparticules semi-conductrices. Le polystyrène présente la phase qui entoure les renforts pour former une masse compacte (la matrice).

I.3. 1 L'intérêt des nanocomposites à matrice polystyrène

L'introduction des nanoparticules semi-conductrices dans une matrice de polystyrène permet d'obtenir des nanocomposites avec de meilleures propriétés à cause de l'augmentation du rapport surface/volume qui donne une meilleure interaction entre la matrice et le renfort. L'ajout de charges inorganiques dans une matrice polymère vise à améliorer les performances du polymère notamment ses propriétés mécaniques, électriques, thermiques et optiques [21]

I.3. 2. Les méthodes d'élaboration

En général, les méthodes d'élaboration des nano composites à matrice polymère sont toutes basées sur le mélange des nanoparticules de renfort dans une solution polymérique. On distingue trois méthodes principales d'élaboration des nanocomposites:

I.3.2.1. Le mélange avec le polymère en solution

Cette méthode est bien adaptée pour la synthèse des nanocomposites en faible quantité, elle consiste à mélanger des nanoparticules et le polymère en phase liquide le nanocomposite est ensuite obtenu par l'évaporation du solvant. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet d'élaborer des nanocomposites intercalés à partir de la matrice polymère à faible polarité. Par contre, l'inconvénient est qu'elle reste très peu applicable au milieu industriel étant donné l'importante quantité de solvant nécessaire.

I.3.2.2. Le mélange avec le polymère à l'état fondu

Le principe de cette méthode est de mélanger le polymère à l'état fondu (thermoplastique) et les nanoparticules. Le cisaillement effectué lors du mélange (en extrusion) influe sur la dispersion des nanoparticules. Dans ces conditions, si l'interaction entre la matrice polymère et la surface des nanoparticules est bonne, la mobilité des chaînes de polymère est suffisante pour pénétrer dans l'espace inter-foliaire et former un nanocomposites intercalé ou exfolié.

I.3.2.3. La polymérisation In-situ

Ce procédé est divisé en plusieurs étapes, premièrement on ajoute les charges au monomère liquide (avec une faible viscosité) et on utilise les ultrasons ou bien l'agitation magnétique pour réaliser la bonne dispersion et l'amélioration de la mouillabilité entre la matrice et les renforts.

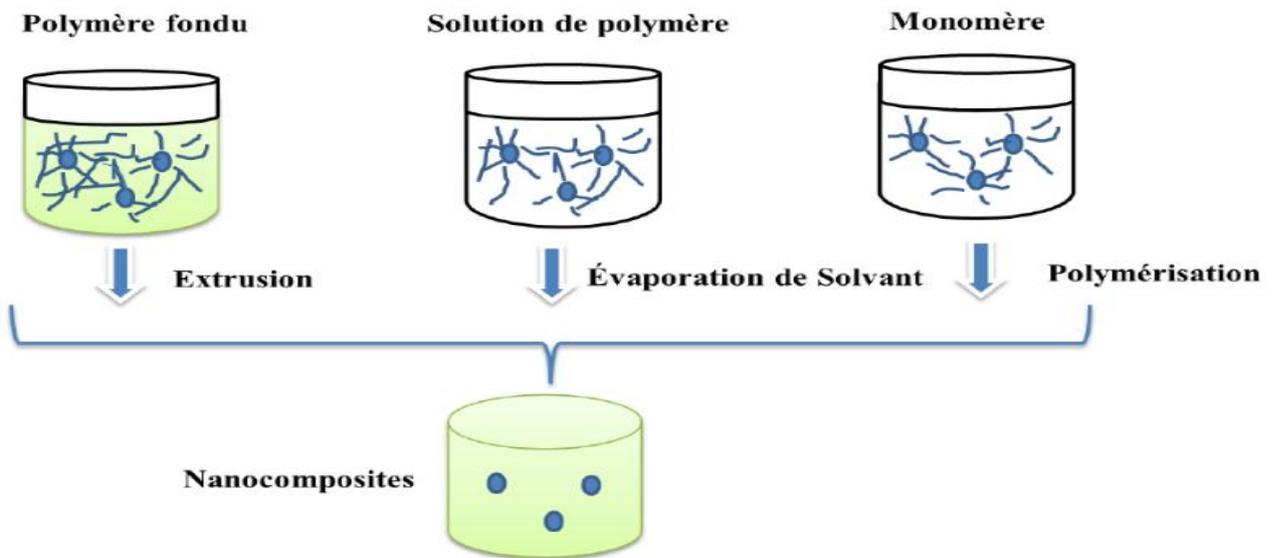


Figure I.11 : Méthodes d'élaborations des nanocomposites polymères

I.4. Applications des nanocomposites

Il existe un grand nombre d'applications commerciales des nanocomposites qui peuvent être segmentées en plusieurs domaines selon la matrice de matériau final [22] :

Les principales applications des nanocomposites sont :

- gaines d'étanchéité des flexible.
- revêtement des tubes métalliques :(anti-corrosion).
- Automobiles (pare-chocs, les marche-pieds, baguette de protection latérales).
- joints élastomères.
- Electricité et électronique (composantes électrique et cartes de circuits imprimés).
- Sport et loisirs (balles de tennis Wilson à double noyau.
- Construction (section d'édifices et panneaux structuraux).
- Emballage alimentaire (contenants et pellicules)
- la réflexion et le guidage de la lumière [23]
- les filtres diélectriques [24]
- les diodes électroluminescentes [25]
- les afficheurs électroluminescents [26]
- les cellules solaires [27]

CHAPITRE II: Elaboration et caractérisations des nanocomposites étudiés

II.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous allons donner, d'une part, la méthode suivie pour l'élaboration des films nanocomposites ZnS/PS, ZnTe/PS et PbS/PS et, d'autre part, de décrire les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier les propriétés de ces nanocomposites.

II.2 . Elaboration des nanocomposites ZnS/PS, ZnTe/PS et PbS/PS

II.2.1. Protocole expérimental

Les proportions massiques du polystyrène et des nanoparticules semi-conductrices (SC) dans le solvant (chloroforme) sont choisies de façon à obtenir des solutions non agglomérées, stables, homogènes et présentant des viscosités adéquates pour le dépôt des films par dip-coating.

II.2.1.1. Quelques propriétés physicochimiques des matériaux utilisés

❖ Le solvant

Pour transformer le polystyrène à l'état liquide, on doit utiliser un solvant pour le dissoudre. Le polystyrène est soluble dans plusieurs solvants tels que l'acétone, le benzène, le chloroforme [11]. Le solvant utilisé dans notre étude est le chloroforme; c'est un liquide hautement volatil, limpide et incolore et qui possède un taux d'évaporation élevé. Il est utilisé pour la dissolution de quelques polymères à l'état massif afin de les utiliser pour l'obtention de films minces, par dip-coating, ayant des épaisseurs homogènes et de haute qualité optique. Les propriétés physico-chimiques du chloroforme sont rapportées dans le tableau (II.1).

Tableau II.1 : Les propriétés physico-chimiques du chloroforme [11]

Propriétés physico-chimiques du chloroforme	
Formule chimique	CHCl ₃
Masse molaire (g/mol)	119,378 (C 10,06 %,H 0,84 %, Cl 89,09 %)
Masse volumique (g/cm ³)	1.49
Pression de vapeur saturante (kPa) à 20 °C	21.2
Indice de réfraction	1.442
Viscosité (Pa.s) à 20 °C	8.7
Seuil d'absorption (nm)	245

II.2.1.2. Mode opératoire

❖ La solution PS /chloroforme (PS témoin)

La première étape consiste à dissoudre le polystyrène (PS) sous forme de granulaire dans le chloroforme (CHCl₃). Pour cela, on a fait dissoudre dans 4 béchers différents 1g de PS dans 10 ml de chloroforme, sous agitation magnétique pendant 5 heures. Cette durée est suffisante pour la dissolution complète du PS. La solution obtenue est mise dans des boîtes en verre bien fermées pour éviter l'évaporation du solvant. La solution résultante à une couleur transparente et légèrement visqueuse.

❖ La solution SC / chloroforme

Dans cette étape, on a dispersé les poudres de ZnS, ZnTe et PbS dans le chloroforme. Une quantité de 0.1 g de chacun des semi-conducteurs est introduites dans 10 ml de chloroforme. Le mélange est ensuite mis sous ultrasons pendant 15 minutes à température ambiante. L'objectif de cette étape étant de séparer les particules semi-conductrices agglomérées. Ensuite, le mélange est laissé au repos pour un certain moment pour permettre la sédimentation des particules lourdes (micrométriques). Les particules légères (de taille nanométrique) restent en suspension dans le chloroforme ce qui donne une coloration homogène au liquide résultant; c'est cette partie de la solution qui sera utilisée.

❖ Nanocomposites SC/PS

Les nanocomposites à matrice polystyrène sont renforcés par les semi-conducteurs qui ont été préparés dans la deuxième étape. Le mode opératoire suivant a été suivi:

On mélange les deux solutions préparées dans les deux premières étapes sous agitation magnétique à température ambiante pendant 1 heure. La solution obtenue est mise dans des boîtes en verre bien fermer.

II.2.3. Dépôt des couches minces

II.2.3 .1. Choix du substrat de dépôt

Les substrats employés pour la réalisation des couches nanocomposites semi-conducteurs/ PS sont en verre et sont d'abord découpés sous forme de rectangles de dimensions (3,8×1,5 cm²).

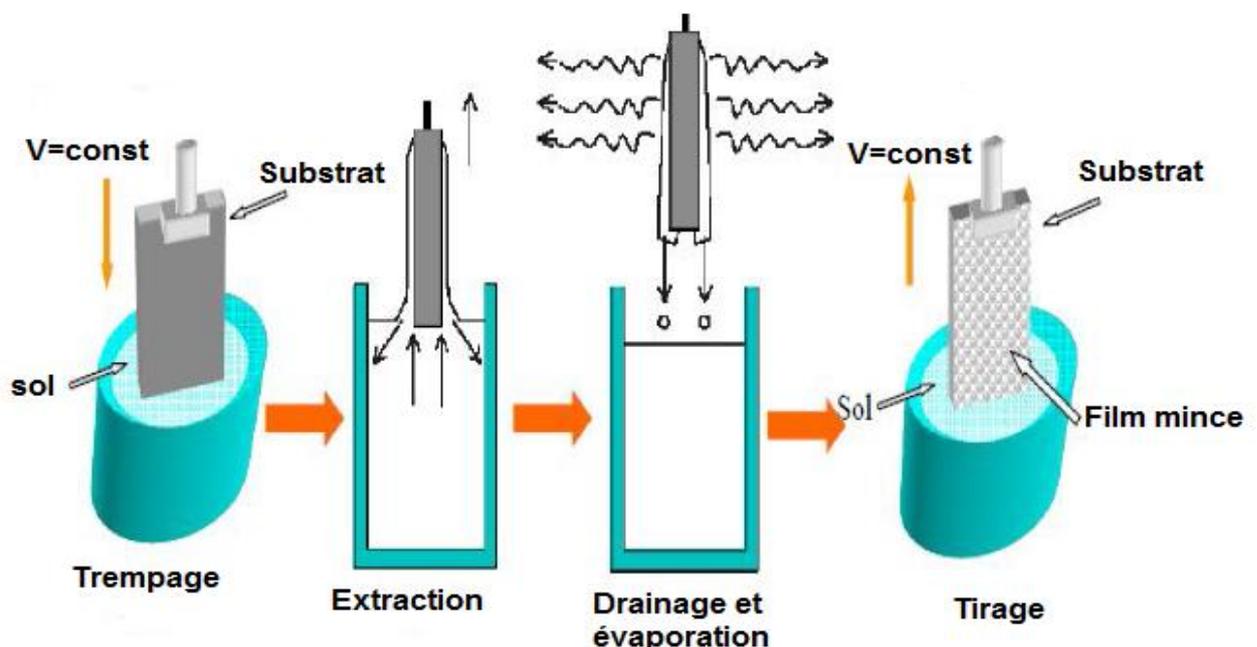
Pour avoir une bonne qualité de dépôt, il faut éliminer toute trace qui gêneraient l'étalement homogène du matériau sur la surface du substrat. Pour faire le nettoyage des substrats, les étapes suivantes ont été suivies:

- Lavage au détergent avec une brosse douce pour éliminer les saletés.
- Rinçage à l'eau distillée plusieurs fois.
- Dégraissage dans un bain d'acétone pendant 15 minutes.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Séchage à 100 °C pendant 10 min pour éliminer les traces d'humidité.

II.2.3 .2.Le dépôt des couches SC/PS par trempage-tirage (dip-coating)

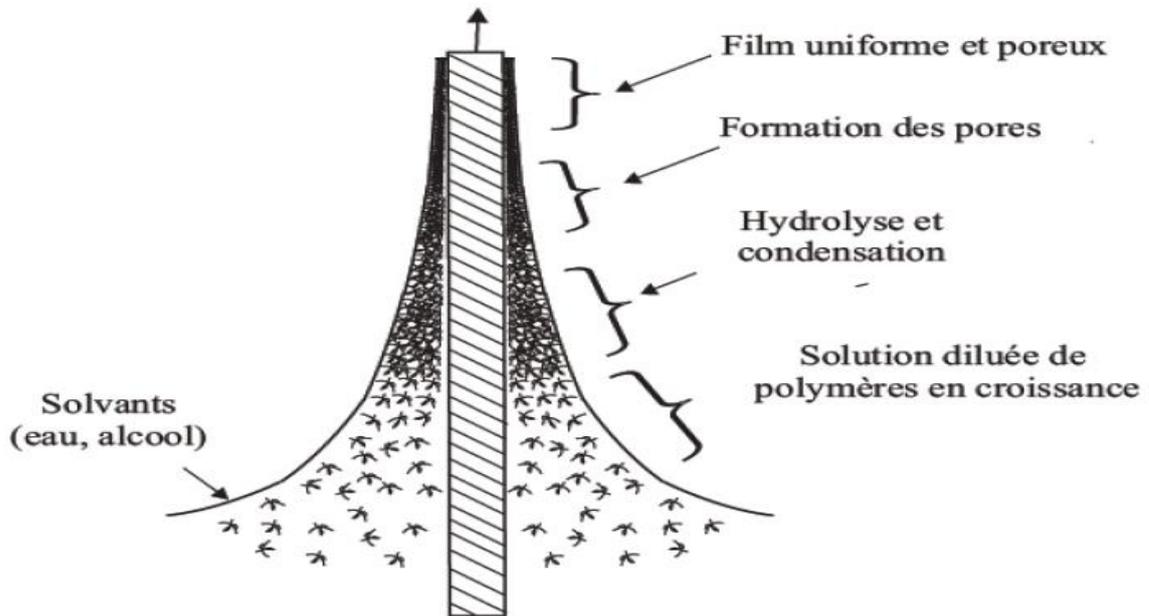
Le dip-coating est un procédé utilisé pour déposer des films minces. Cette technique consiste à tremper une lame de verre dans une solution à déposer, puis tirer le substrat verticalement vers le haut d'une manière régulière. Ainsi, une couche de la solution sera déposée sur la surface émergée du substrat. L'opération trempage-tirage est répétée plusieurs fois dans le but d'avoir l'épaisseur voulue. L'appareillage permettant la réalisation des couches est de type KSV de la compagnie NIMA. Il est disponible au niveau du laboratoire de Génie l'Environnement (L.G.E) à l'université de Bejaïa. Le schéma du principe de cette technique est représenté sur la figure II.1. Le trempage-retrait consiste à tremper le substrat dans la solution et le retirer avec une vitesse constante. Le tirage se fait à l'abri de la poussière et sans vibrations mécanique qui peuvent nuire à l'homogénéité du dépôt. Le processus peut être séparé en trois étapes importantes :

- L'immersion : le substrat est immergé dans la solution de précurseur à une vitesse constante (80 mm / s), puis il reste dans la solution pendant (20 s), temps nécessaire pour l'interaction entre le substrat et la solution pour le mouillage complet.
- Retrait et drainage: le substrat est retiré vers le haut avec une vitesse constante (60 mm /s) jusqu'à ce qu'il sorte complètement de la solution. Ensuite, il est laissé pendant (120 s) pour le drainage.
- L'évaporation: le dissolvant s'évapore du substrat. La couche du nanocomposite est ainsi formée. On refait l'opération jusqu'à atteindre l'épaisseur voulue.



FigureII.1.Principe de dépôt des couches minces par Dip coating [27]

La figure II. 2 résume les phénomènes physico-chimiques qui se produisent simultanément lors du retrait du substrat. Il s'agit de changements structuraux de la couche déposée par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. L'évaporation des solvants provoque un rapprochement des monomères facilitant ainsi la polycondensation et le passage à l'état gel. La phase de gélification est beaucoup plus rapide que dans le cas de la formation de gels massifs [27].



FigureII.2. Schéma de la formation de la couche lors du retrait du substrat [27].

Les phénomènes physiques mis en jeu lors d'un dépôt par dip-coating ont été étudiés par Brinker et Scherer [28]. Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le récipient. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la pesanteur. La position de cette ligne détermine l'épaisseur de la couche déposée. Quatre forces principales régissent l'équilibre du point de stagnation (S) :

- La force d'entraînement (ou force visqueuse) d'une couche superficielle de liquide par le substrat qui est proportionnelle à la viscosité η du sol et à la vitesse de retrait v .
- La force de pesanteur (gravitation) proportionnelle à la densité ρ du sol.
- La résultante des forces de tension superficielle γ dans la partie concave du ménisque.
- Le gradient de tension superficielle.

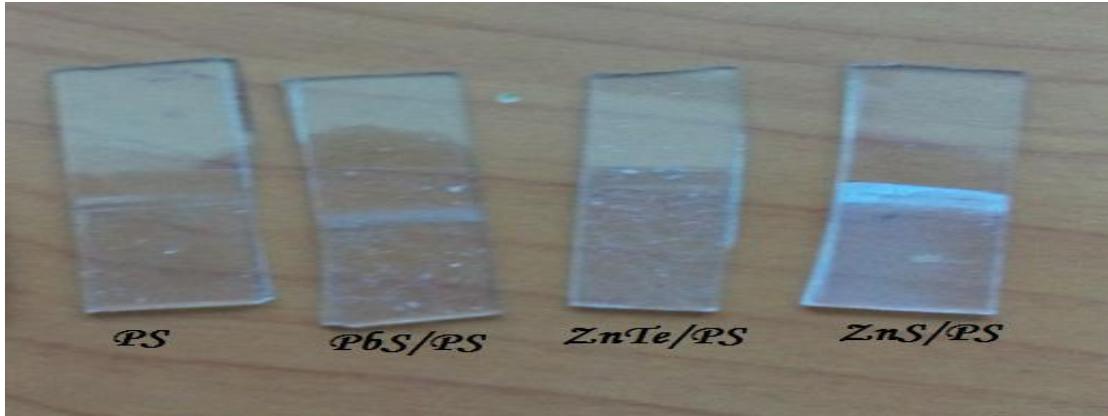
L'épaisseur h de la couche est donnée par la loi de Landau et Leviche [29]

$$h = [0.94(\eta v)^{2/3}] / [(\rho g)^{1/2} \gamma^{1/6}] \dots\dots\dots (II. 1)$$

- η la viscosité du sol en $Kg.m^{-1}.s^{-1}$.
- v la vitesse de retrait en $m.s^{-1}$
- ρ la densité de la solution en $Kg.m^{-3}$
- g la constante de gravité en $N.Kg^{-1}$
- γ la tension superficielle N/m

Cette relation montre que nous pouvons contrôler l'épaisseur de la couche déposée. Les paramètres qui influencent l'épaisseur de la couche déposée sont essentiellement la viscosité de la solution et la vitesse de tirage du substrat. L'épaisseur du film s'accroît avec l'augmentation de ces derniers.

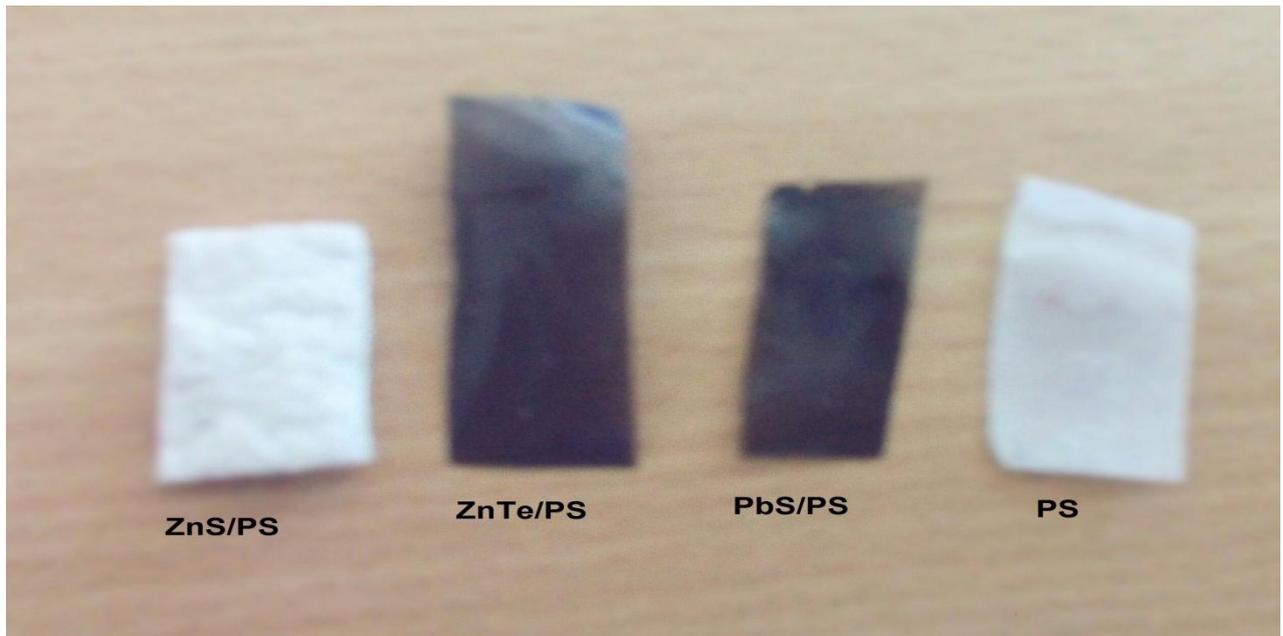
Les photos des couches nanocomposites obtenues sont données sur la figure II.3.



La figure II.3. Images des couches obtenues par dip coating

II.2.4 . Préparation des films nanocomposites SC/PS

Pour la préparation de films, on prend la solution finale (SC/PS) obtenue dans les étapes précédentes et la mettre dans des boites du pétri sous l'abri de la poussière pendant quelques jours jusqu'à évaporation complète du chloroforme. Les films obtenus ont une épaisseur d'environ 100 μm et sont représentés sur la figure II.4.



La figure II.4. Photos des films obtenus par dip-coating

II.3 . Méthodes de caractérisation utilisées

Pour comprendre et connaître les propriétés d'un matériau, il faut le caractériser. Il existe plusieurs et différentes techniques d'analyse de surface et de volume [19]. Parmi ces techniques, on peut citer la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), les spectroscopies UV-visible et infrarouge (FTIR). Toutes ces techniques ont été utilisées dans le but de mettre en évidence l'incorporation des cristallites de dopage dans les matrices hôtes, d'étudier leur répartition dans les matrices et d'estimer leur taille [21].

II.3.1 . La diffraction des rayons X

Les rayonnements X sont des rayonnements électromagnétiques de très courte longueur d'onde, fait découvert par Röntgen en 1895, leur nature ondulatoire a été établie en 1913 avec la réalisation des premières expériences de Von laüe [28]. Ce qui les distingue, dans leurs interactions avec la matière, d'autres rayonnements électromagnétiques est le paramètre qui caractérise chacune: la longueur d'onde λ ou leur énergie E, tel que:

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12400}{E(\text{eV})} \dots\dots\dots (II.2)$$

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallins. Cette méthode permet de déterminer les phases cristallographiques du matériau et la taille moyenne des grains cristallisés.

La diffraction des rayons X se produit lorsque la condition de Bragg (équation 1) est satisfaite pour un rayonnement X incident de longueur d'onde λ (Figure II.5)

$$2d \sin \theta = n\lambda \dots\dots\dots (II.3)$$

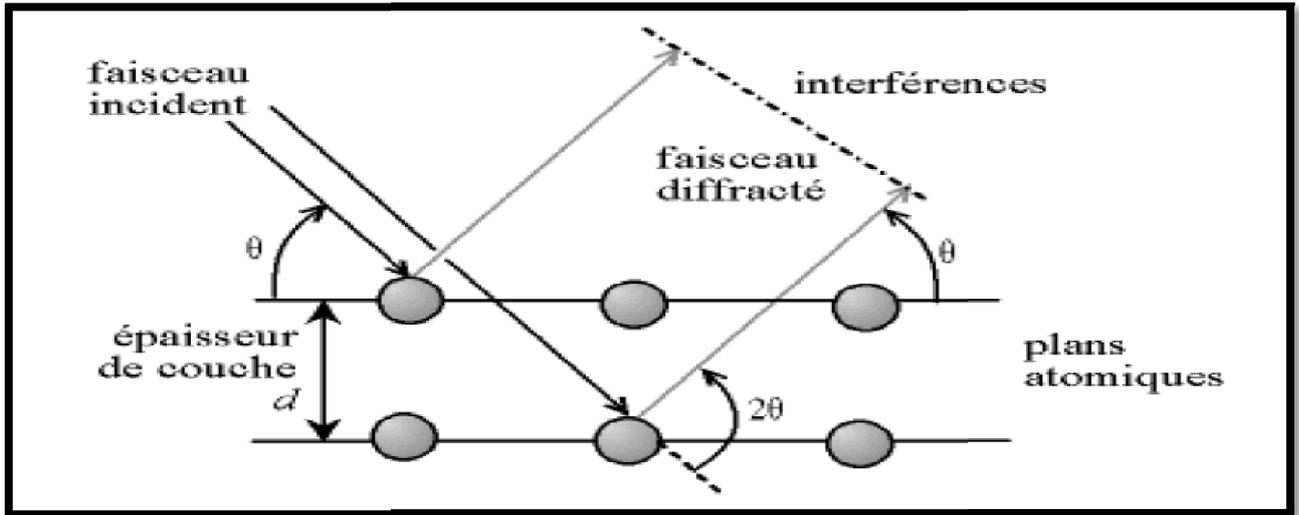


Figure II .5. Conditions de diffraction des rayons X (loi de Bragg)

θ est l'angle du faisceau incident par rapport au plan réticulaire, λ la longueur d'onde de faisceau incident, n un nombre entier et d est la distance inter-réticulaire, caractéristique du matériau [19,17].

L'analyse du diagramme de diffraction en fonction de l'angle permet aussi d'estimer la taille moyenne des cristallites D à partir de la position du pic de diffraction et de la largeur à mi-hauteur H de ce pic en utilisant la formule de Debye-Scherrer :

$$D = K \cdot \lambda / (H \cdot \cos \theta) \dots\dots\dots(II.4)$$

où

D : la taille moyenne des cristallites en Å.

K : constante de Scherrer, $K \approx 0.89$

H : la largeur angulaire du pic de diffraction à mi-hauteur (rad)

Les enregistrements DRX sont réalisés à l'Université de Bejaïa à l'aide d'un diffractomètre X-pert Panalytical utilisant les raies $K\alpha$ de cuivre ($\lambda_{K\alpha}\text{Cu} = 1,54056 \text{ \AA}$)

II.3.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images (agrandies jusqu'à 100 000 fois ou plus) de surface de pratiquement tous les matériaux [19].

L'échantillon est analysé à l'aide d'un faisceau d'électrons primaires, lors de l'interaction entre ces électrons et l'échantillon, plusieurs phénomènes se produisent comme la production des RX, la production des électrons Auger, secondaires et rétrodiffusés.

Les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs puis convertis pour afficher la topographie de l'échantillon sur un écran [13,15].

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés sur un MEB de type (FEI QUANTA 2000) de l'université de Bejaïa.

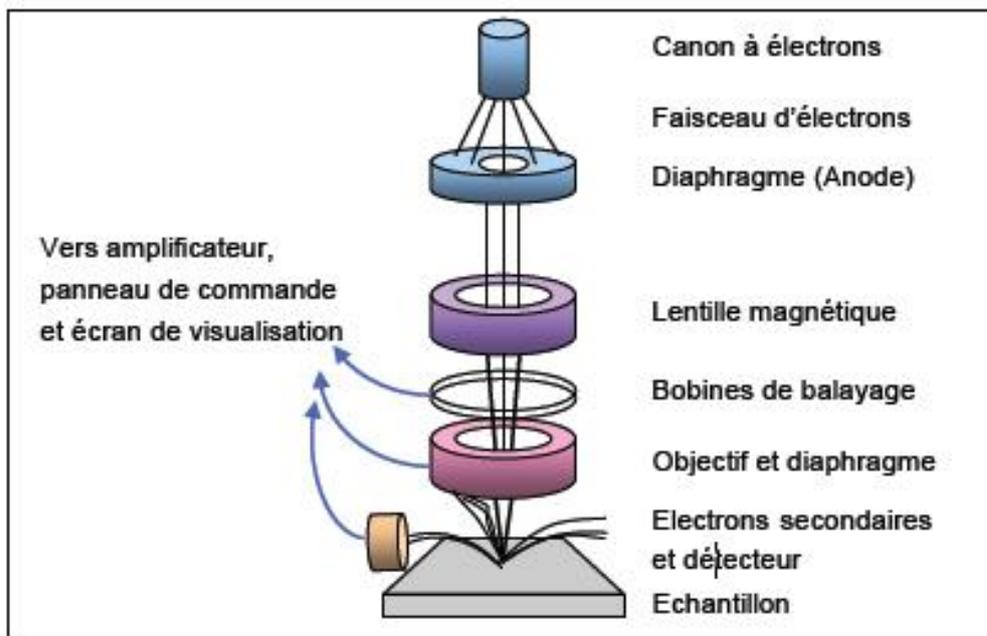


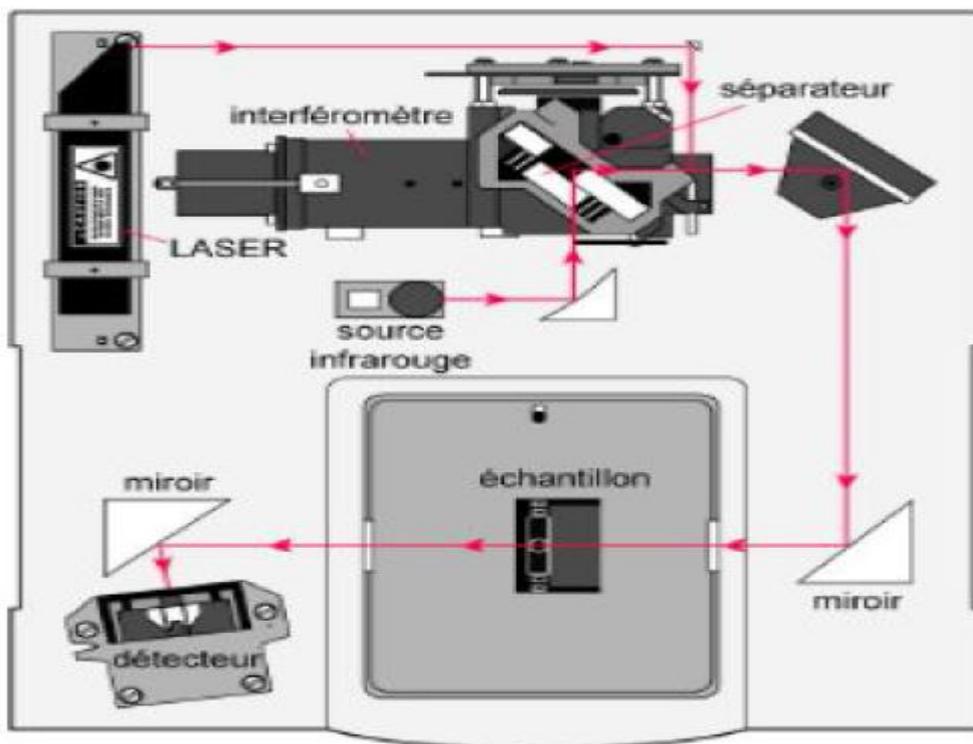
Figure II.6. Schéma de principe du microscope électronique à balayage [19]

II.3.3 . Spectroscopie Infrarouge

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une technique de caractérisation structurale des molécules chimiques. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre les atomes.

Lors de l'interaction entre le faisceau lumineux et le matériau, ce dernier peut absorber certains rayonnements qui correspondent aux fréquences de vibration des liaisons chimiques de l'échantillon analysé.

Les échantillons préparés ont été analysés par FTIR à l'aide d'un appareil de type (I.Raffinity-1 SHIMADZU), de l'université de Bejaia. L'analyse a été faite dans le domaine infrarouge entre 4000cm^{-1} et 400cm^{-1} . Le principe de fonctionnement d'un spectromètre FTIR est représenté par la figure II.7

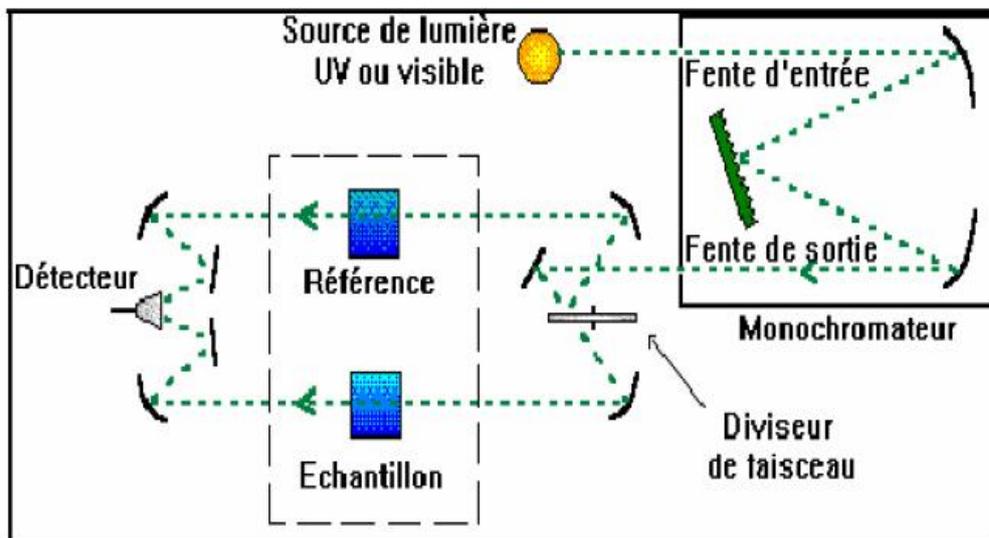


FigureII.7. Schéma d'un spectromètre FTIR

II.3.4. La spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est une technique d'analyse qui permet de mesurer l'absorbance et la transmission d'un milieu en fonction de la longueur d'onde. Cette technique permet de vérifier la présence des nano cristaux ce qui se traduit par la présence de pics d'absorption sur le spectre, la position et l'élargissement de ces pics donne l'information sur le gap et la dispersion en taille des nanoparticules.

Les spectres d'absorption optique de nos échantillons sont réalisés à l'Université de Bejaia, à température ambiante dans le domaine 200 - 1000 nm; le principe de fonctionnement d' spectrophotomètre UV-Visible est représenté par la figure II.8



FigureII.8.Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux [30].

II.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les techniques de dépôt et de caractérisation adoptés dans notre étude. Nous avons rappelé le principe de dépôt par dip-coating. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser et déterminer les différentes propriétés structurales et optiques des films élaborés.

Chapitre III : Résultats et discussion

III .1 Introduction

Cette partie regroupe l'ensemble des résultats des différentes caractérisations effectuées sur les films et couches nanocomposites de ZnS/PS, ZnTe /PS et PbS/PS étudiés dans ce travail.

III .2. Caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX)

III .2.1 DRX du film de polystyrène pur

La diffraction des rayons X sur le polystyrène pur (figure III .1) ne présente aucun pic de diffraction. L'absence de pics montre l'état amorphe de polystyrène utilisé comme matrice.

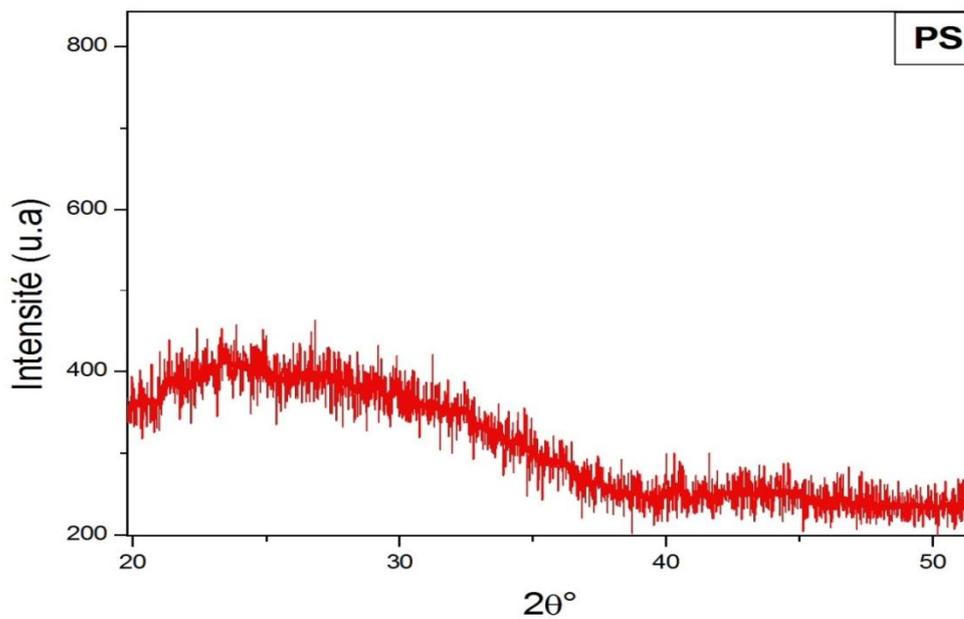


Figure III.1 Diagramme DRX du film de polystyrène pur

III .2.2: DRX des composites de ZnS/PS

III .2.2.1 : DRX d'un film composite ZnS/PS

La figure III.2 représente le diffractogramme DRX d'un film composite ZnS/PS. On observe sur ce diagramme des pics aux positions $2\theta = 26.915^\circ$, $2\theta = 28.501^\circ$, $2\theta = 30.528^\circ$, $2\theta = 47.562^\circ$, $2\theta = 51.777^\circ$, $2\theta = 56.393^\circ$. Ces pics correspondent respectivement aux plans réticulaires (100), (002), (101), (110), (103), (112) de ZnS de structure hexagonale (JCPDS 00-036-1450). Cependant, le pic le plus intense de ZnS est le (110) indiquant une orientation préférentielle des grains de ZnS est selon la direction [110]. On constate aussi que les pics de diffraction sont relativement larges, ce qui signifie que les grains de ZnS incorporés dans le PS sont de très petite taille.

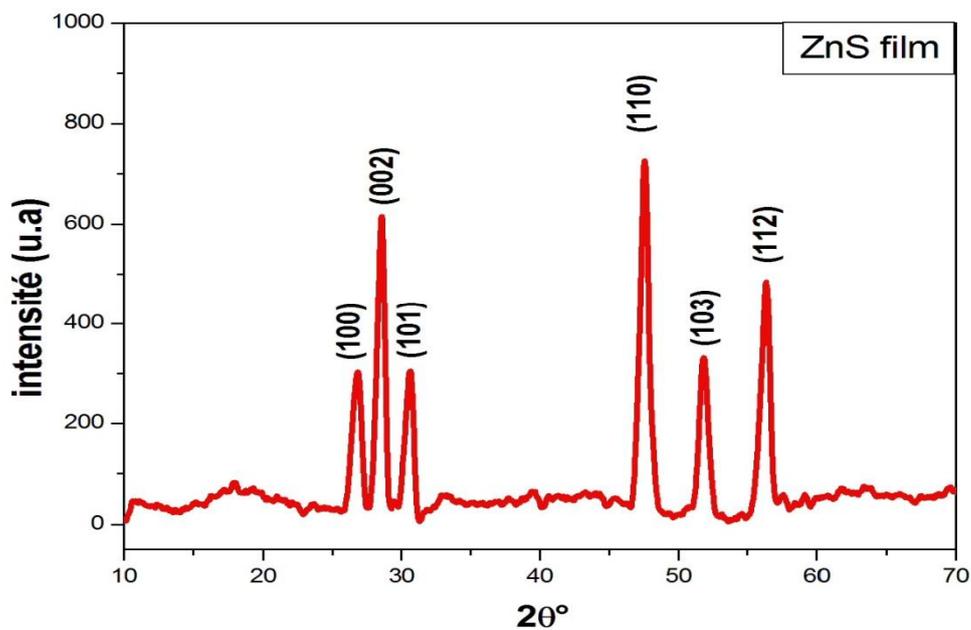


Figure III.2 Diagramme DRX du film composite de ZnS/PS

Pour estimer la taille moyenne des cristallites de ZnS dispersées dans le polystyrène, on utilise la formule de Scherrer (équation III.1):

$$D = K \cdot \lambda / (H \cdot \cos \theta_{hkl}) \dots \dots \dots III.1$$

La connaissance des paramètres θ_{hkl} et H permet l'estimation de la taille. Nous avons utilisé le logiciel Origin6 pour estimer le paramètre H . Les résultats concernant les deux pics les plus intenses sont reportés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 Tailles des nano-cristallites de ZnS dispersées dans le film de PS

$2\theta(^{\circ})$	$FWMH(^{\circ})$	$d(\text{Å})$	$Plan(hkl)$	$D(nm)$
28,501	0,42079	3,30992	(002)	19,5
47,562	0,419	2,27342	(110)	20,1

Les résultats indiquent que la taille des grains de ZnS dispersés dans le PS est de l'ordre de 20 nm. Nous pouvons conclure que nous avons réussi la préparation d'un nanocomposite ZnS/PS sous forme d'un film.

III .2.2.2 : DRX sur une couche composite ZnS/PS

Le spectre de DRX du composite ZnS/ PS est présenté dans la figure III.3. D'après ce spectre, nous remarquons la présence de trois pics aux positions angulaires $2\theta = 26.915^{\circ}$, $2\theta = 28.501^{\circ}$ et $2\theta = 30,528^{\circ}$. Ces pics correspondent respectivement aux plans de diffraction (100), (002), (101) de ZnS de structure hexagonale. Contrairement au cas du film, les grains de ZnS dispersés dans la couche sont orientés selon l'axe c (selon la direction [002]). Les pics de diffractions sont aussi larges. Les pics de diffractions sont aussi larges témoignant de la petitesse des particules.

Tableau III.2 Tailles des cristallites de ZnS dispersées dans la couche de PS

$2\theta(^{\circ})$	$FWMH(^{\circ})$	$d(\text{Å})$	$Plan(hkl)$	$D(nm)$
26.915	0,332	3,30992	(100)	23
28.501	0,612	3,12924	(002)	14

On constate que la taille des particules de ZnS introduites dans le PS est nanométrique. Donc nous pouvons conclure que nous avons réussi la préparation d'un nanocomposite ZnS/PS sous forme de couche. La taille des nanoparticules de ZnS dispersées dans la couche est plus petite

que la taille des particules dispersées dans le film, car la couche contient seulement des particules en suspension.

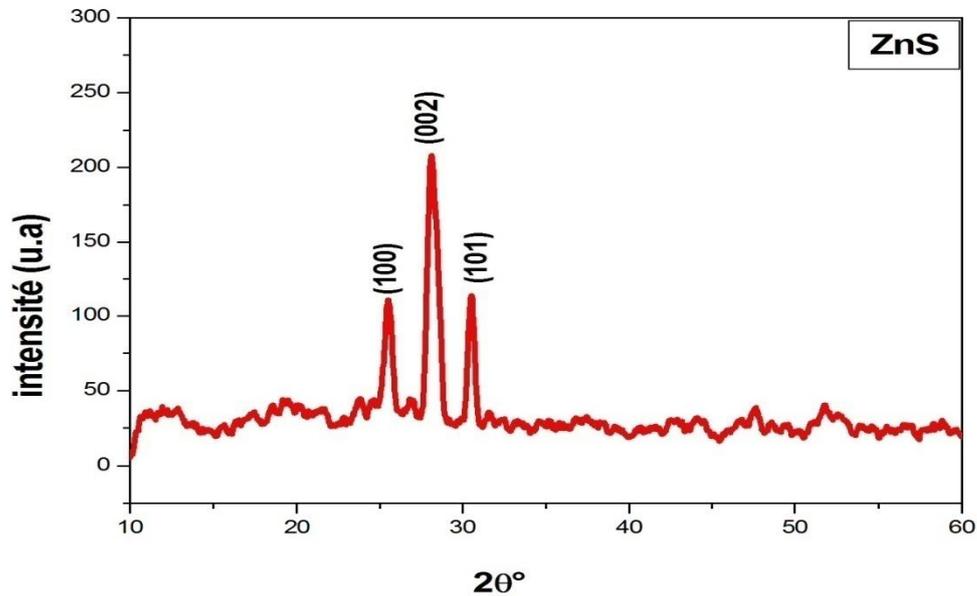


Figure III.3. Diagramme DR X de la couche de composite ZnS/PS

III.2.3: DRX des composites de ZnTe/PS

III .2.3.1 : DRX du film composite ZnTe/PS

Le spectre de diffraction des rayons X du film du composite ZnTe/PS est représenté sur la figure III.4. On constate la présence de deux pics de faible intensité aux positions $2\theta=25,064^\circ$ et $2\theta=41,846^\circ$. Par comparaison avec les données de la fiche (JCPDS00-019-1482), ces pics correspondent aux plans (002) et (110) de ZnTe de structure hexagonale de symétrie $P6_3mc$. Ce résultat indique que nous avons réussi la dispersion de ZnTe dans le PS.

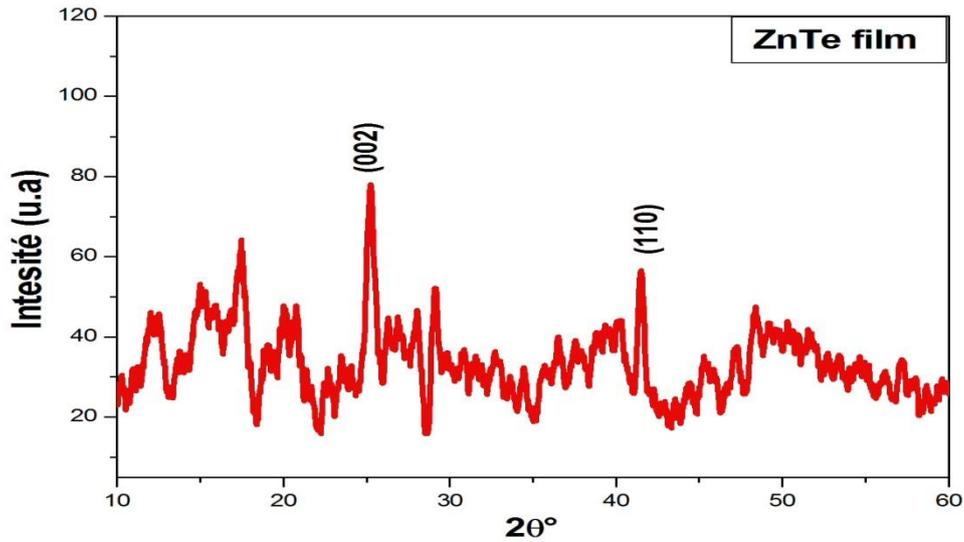


Figure III.4. Diagramme DRX du film composite ZnTe/PS

La détermination de la taille moyenne des cristallites de ZnTe dispersées dans la matrice de PS a été faite en utilisant la formule de Scherrer. Le tableau III.3 résume les résultats obtenus.

Tableau III.3 Tailles des nano-cristallites de ZnTe dispersées dans le film de PS

$2\theta(^{\circ})$	$FWMH (^{\circ})$	$d(\text{Å})$	$Plan(hkl)$	$D(nm)$
25,064	0.21376	3,55	(002)	38
41,846	0,321	2.157	(110)	36

On constate que la taille des particules de ZnTe introduites dans le PS est nanométrique indiquant que les films obtenus sont des films nanocomposites. Les résultats correspondant aux deux pics sont légèrement différents ce qui peut être dû à la précision sur l'estimation de la largeur à mi-hauteur vue que les pics ne sont pas assez intenses.

III .2.3.2 : DRX de la couche de ZnTe/PS

Les résultats de la diffraction des RX sur la couche composite ZnTe/PS sont représentés sur la figure III.4. Le spectre présente deux pics dans les positions suivantes : $2\theta=25,064^{\circ}$ $2\theta=41,846^{\circ}$

correspondant respectivement aux plans de diffraction (002) et (110) de ZnTe de structure hexagonale (JCPDS 00-019-1482). Les pics sont relativement larges témoignant de la petite taille des particules de ZnTe.

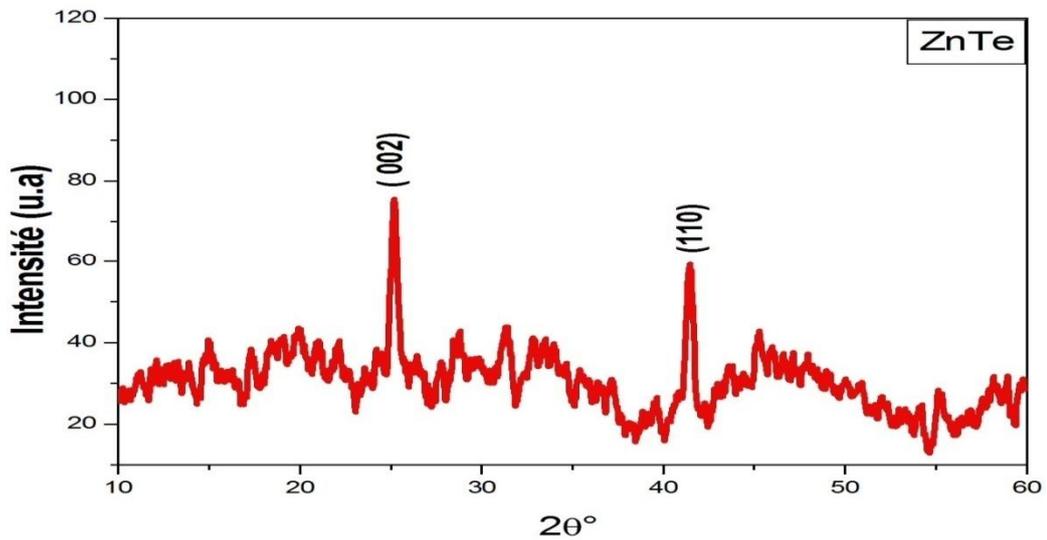


Figure III.4. Diagramme DRX de la couche composite ZnTe/PS

Tableau III.4 Tailles des nano-cristallites de ZnTe dispersées dans la couche de PS

$2\theta(^{\circ})$	$FWHM(^{\circ})$	$d(\text{Å})$	$Plan(hkl)$	$D(\text{nm})$
25,064	0,459	3,55	(002)	17.8
41,846	0,321	2,157	(110)	26.5

La taille nanométrique des particules introduites dans le PS confirme qu'on a réussi à préparer un nanocomposite ZnTe/PS.

III.2.3: DRX des composites de PbS/PS

III .2.3.1 : DRX du film composite PbS/PS

On observe sur le spectre de DRX du film du composite PbS/PS (figure III.5) la présence des pics aux positions $2\theta = 25.964^{\circ}$, $2\theta = 30.075^{\circ}$ correspondent respectivement aux plans réticulaires (111) et (200) du PbS de structure cubique (JCPDS .00-005-0592). Ce résultat

montre que nous avons réussi l'incorporation des particules de PbS dans la matrice de PS. On remarque que les pics sont peu intenses et relativement larges. Cette largeur des pics témoigne de la petitesse de la taille des particules de PbS ce qui indique que le film préparé est un film nanocomposite.

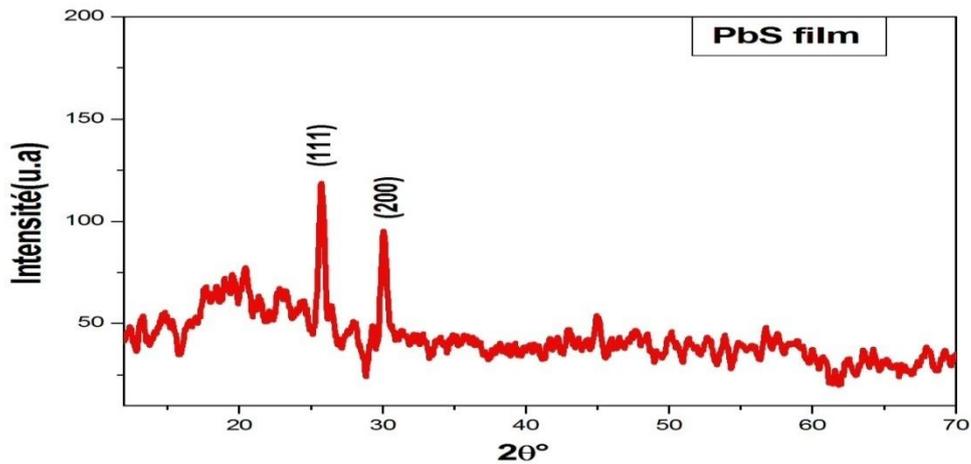


Figure III.5. Diagramme DRX d'un film de composite PbS/PS

Tableau III.5 Tailles des nano-cristallites de PbS dispersées dans le film de PS

$2\theta(^{\circ})$	$FWMH (^{\circ})$	$d(\text{Å})$	$Plan(hkl)$	$D(nm)$
25,964	0,238	3,42900	(111)	34
30,075	0,374	2,96900	(200)	22

On constate que la taille des particules de ZnTe introduites dans le PS est nanométrique indiquant que les films obtenus sont des films nanocomposites.

III .2.3.2 : DRX de la couche de PbS /PS

Le spectre de DRX du composite ZnS/ PS est présenté dans la figure III.6. D'après ce spectre, nous remarquons la présence de deux pics situés aux positions $2\theta = 25.964^{\circ}$ et $2\theta = 30.075^{\circ}$. Ces pics correspondent respectivement aux plans de diffractions (111),(200) de PbS cubique (JCPDS 00-005-0592).

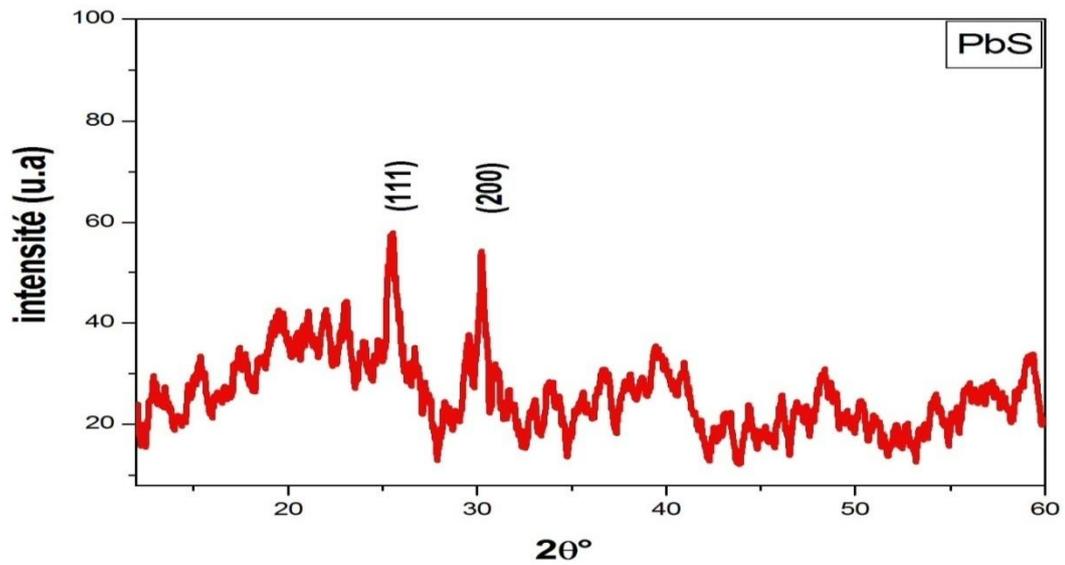


Figure III.6. Diagramme DRX de la couche de composite PbS/PS

Tableau III.6 Tailles des nano-cristallites de PbS dispersées dans la couche de PS

$2\theta(^{\circ})$	$FWMH (^{\circ})$	$d(A^{\circ})$	$Plan(hkl)$	$D(nm)$
25,964	0,539	3,42900	(111)	15
30,075	0,357	2,96900	(200)	22

La taille des particules de PbS introduites dans le PS est nanométrique indiquant que les films obtenus sont des films nanocomposites. On constate que la taille moyenne des particules de PbS dispersées dans la couche nanocomposite est inférieure à celles de PbS introduite dans le film malgré l'utilisation de la même solution pour l'élaboration. Cette différence dans la taille des particules est attribuée au fait que dans les couches PbS/PS déposées sur verre, le substrat une fois immergé dans la solution n'est en contact qu'avec la partie supérieure de la solution; celle qui contient les petites particules tandis que pour le film, toute la solution a été utilisée.

III .3.Caractérisation morphologique

III .3 .1 Film nanocomposite ZnS/PS

La figure III.7 représente l'image MEB du film nanocomposite ZnS/PS. A partir de cette image, on peut constater que la dispersion des grains de ZnS dans le PS est homogène sur toute

la surface. De plus la taille des grains est de l'ordre de 62 nm. La taille des grains est plus grande que celles des cristallites obtenue par la formule de Scherrer à partir des résultats de la DRX. Ceci est dû à l'agglomération des cristallites pour former des grains, ce qui est visible sur l'image MEB. L'agglomération des cristallites peut être expliquée par le faible temps d'exposition aux ultrasons.

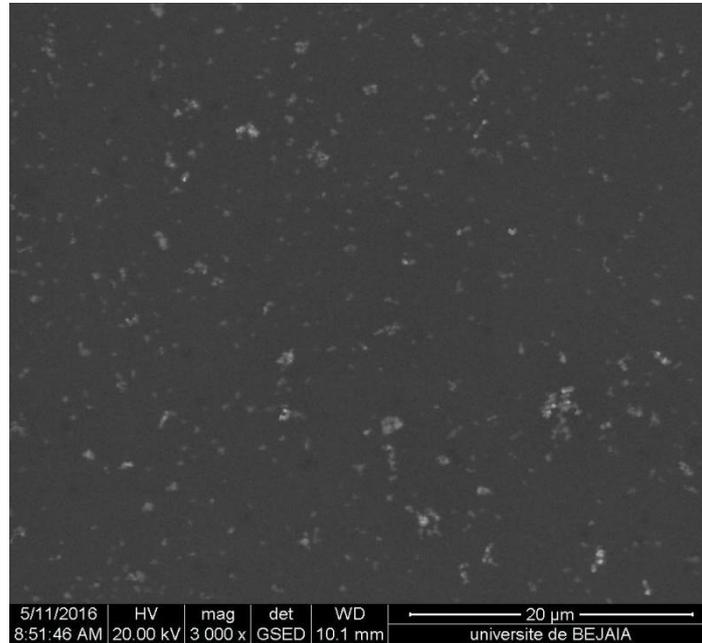


Figure III.7: Image MEB de film ZnS-PS

III . 3 .2 Film nanocomposite ZnTe/PS

La figure III.8 représente l'image MEB du film nanocomposite ZnTe/PS. On peut distinguer clairement en blanc sur cette figure les cristallites de ZnTe. On peut constater que les grains, de taille moyenne de 97 nm, sont distribués sur toute la surface de façon homogène. On constate aussi une légère agglomération de certains grains ce qui peut être expliqué aussi par le faible temps d'exposition aux ultrasons.

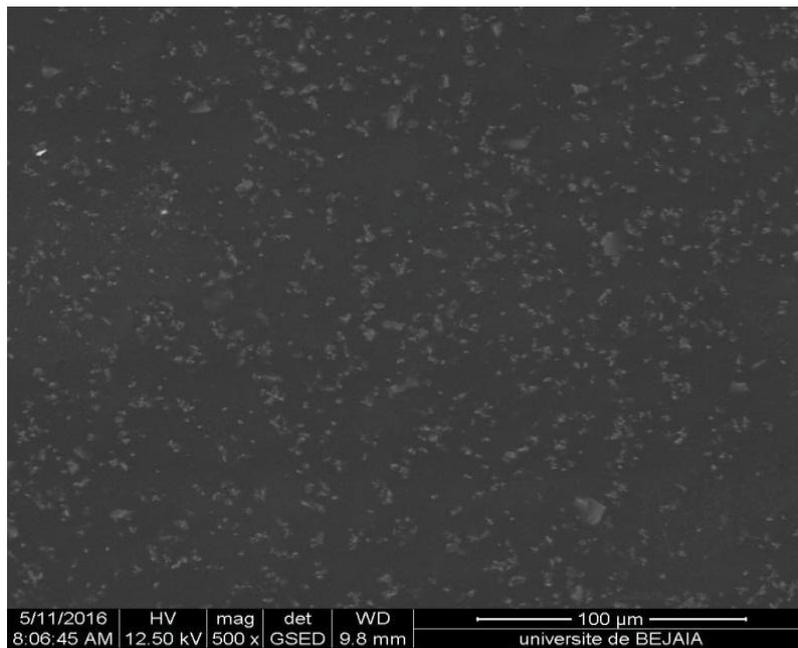


Figure III.8: Image MEB du film nanocomposite ZnTe/PS.

III .2 .3 Morphologie de film nanocomposite PbS/PS

L'analyse MEB de l'échantillon de PbS/PS est montrée dans figure III.9. Il peut être clairement vu que les grains de PbS sont distribués sur toute la surface de façon homogène. La taille des grains est de 56 nm.

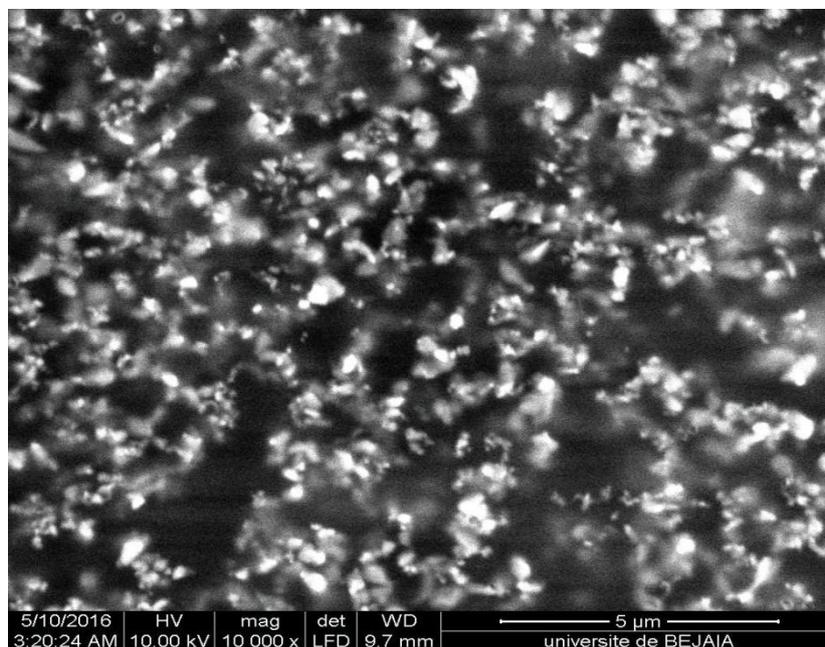


Figure III.9 Image MEB de l'échantillon de PbS/PS

III .4.Micro-analyse

La composition chimique nous permet de connaître avec exactitude le pourcentage des éléments constituant un matériau donné. Dans notre cas on a étudié la composition chimique des nanocomposites ZnS/PS,ZnTe/PS et PbS/PS. Les différents résultats de la micro-analyse obtenus par EDAX (dispersion des rayons X) sont montrés sur les figures III.10,III.11 et III.12.

III .4 .1 La microanalyse (EDX) du film nanocomposite ZnS/PS

L’observation des films de nanocomposites ZnS/PS par le MEB est accompagnée par une analyse de la microstructure EDX. Sur le diagramme de la figure III.10, on observe la présence des pics relatifs aux éléments Zn et S.Les résultats regroupés dans le tableau inséré à cette figure montre que la proportion atomique de Zn et celle de S sont presque les mêmes ce qui témoigne de la bonne stœchiométrie de ZnS dispersé dans le PS. Le tableau montre aussi la présence des éléments C provenant du polystyrène, O de l’air présent dans la chambre (vide n’est pas poussé) et les éléments Mg, K, Si et Ca qui proviennent du substrat sur lequel l’échantillon a été déposé.

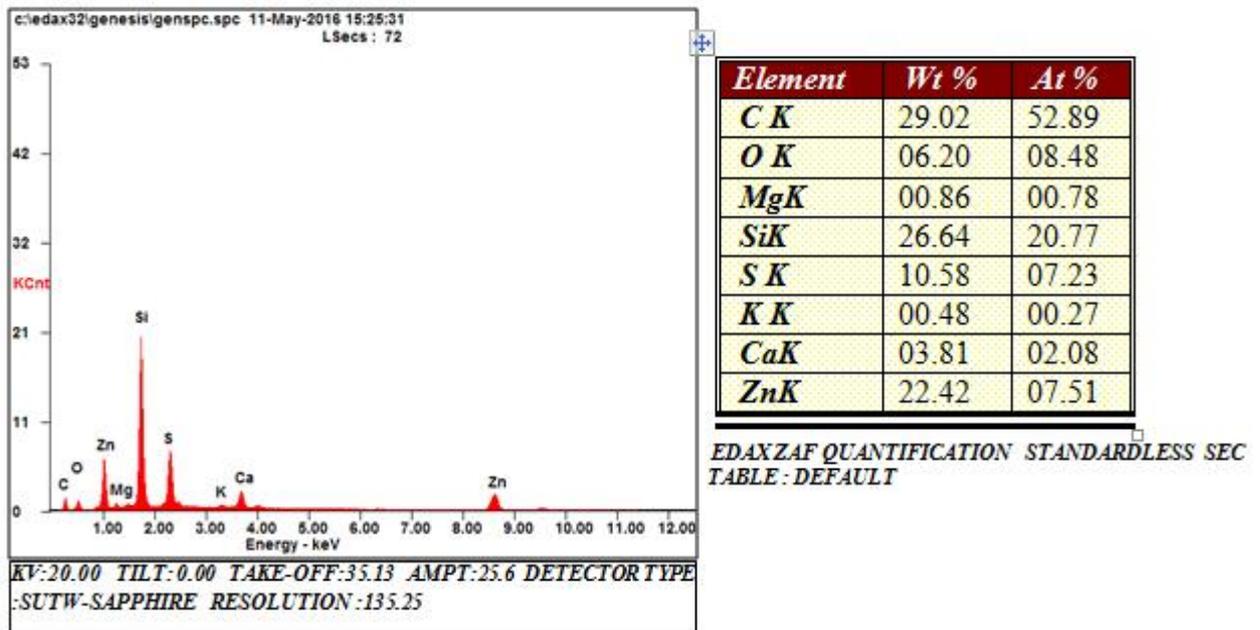


Figure III.10. Diagramme EDX du nanocomposite ZnS/PS

III . 4 .2 La microanalyse (EDX) du film nanocomposite ZnTe/PS

La figure III.11 présente le spectre d'analyse EDX de film de nanocomposite *ZnTe/PS*. Sur le diagramme on observe la présence de pics relatifs aux éléments Zn et Te avec une proportion massique relative à ces deux éléments de 56.45% pour le Zinc et 43.56% pour le Tellure. Cette analyse montre bien que le film nanocomposite obtenue est riche en atomes de Zn. Ce résultat indique un certain déficit pour l'élément Te, d'où la non stœchiométrie des cristallites de semi-conducteur. Aussi ce résultat confirme une fois de plus l'incorporation des cristallites de ZnTe.

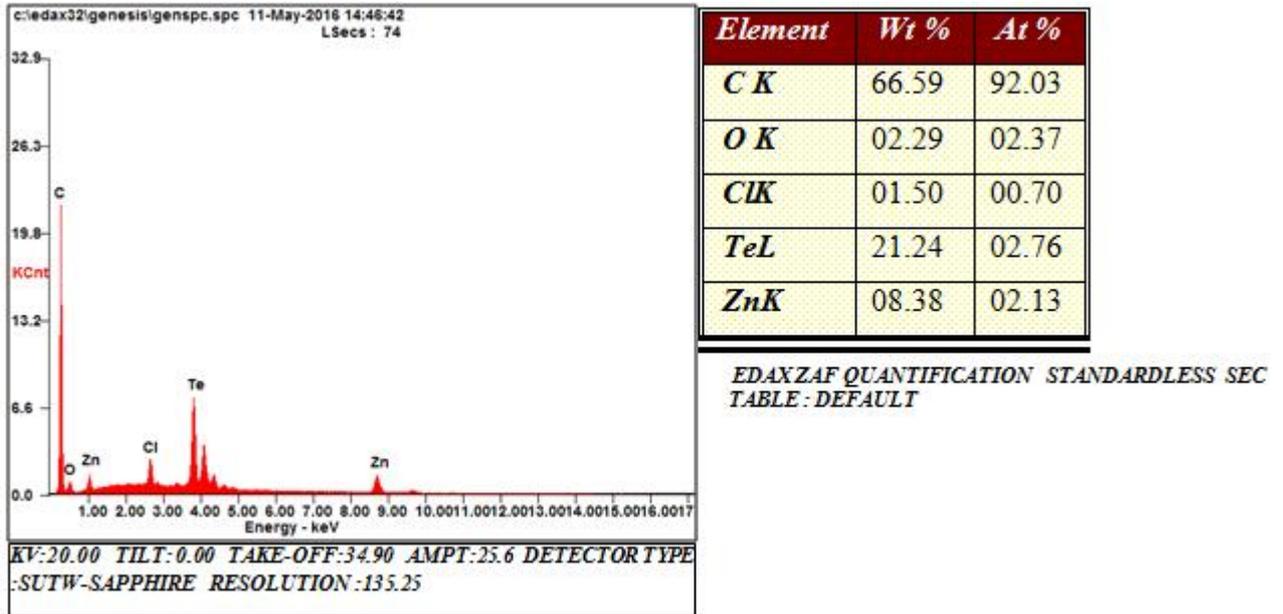
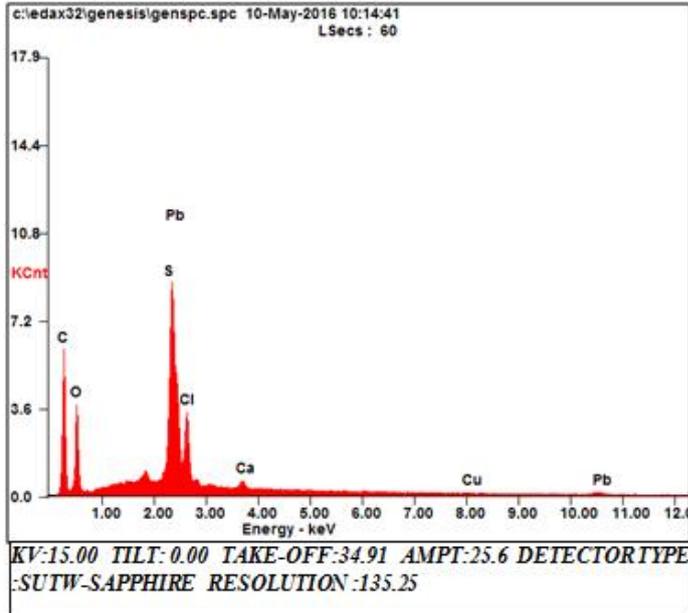


Figure III.11. Diagramme EDX du nanocomposite ZnTe/PS

III . 4 .3La microanalyse (EDX) du film nanocomposite PbS/PS

La figure III.12 présente le spectre d'analyse EDX de film de nanocomposite *PbS/PS*. Sur le diagramme on observe la présence de pics relatifs aux éléments Pb et S du semi-conducteur PbS. Les proportions atomiques relatives des éléments Pb et S sont respectivement 73.67% et 26.33% ce qui indique que le film nanocomposite obtenu est riche en atomes de plomb ce qui correspond parfaitement aux indications mentionnées sur le flacon contenant le PbS commercial utilisé dans notre travail. Les éléments C et O sont attribués respectivement au PS et la présence de l'air dans la chambre d'analyse tandis que les autres éléments sont dues au impuretés et/ou substrats.



<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>CK</i>	26.84	68.64
<i>OK</i>	08.39	16.11
<i>SK</i>	03.16	03.02
<i>ClK</i>	03.66	03.17
<i>CaK</i>	00.50	00.39
<i>CuK</i>	00.43	00.21
<i>PbL</i>	57.01	08.45

EDAXZAF QUANTIFICATION STANDARDLESS SEC
TABLE : DEFAULT

Figure III.12. Diagramme EDX du nanocomposite PbS/PS

III.5. Les mesure UV-Visible

III.5.1. Transmission optique

Les spectres de transmission optique dans la gamme UV- Visible des films PS,ZnS/PS,ZnTe/PS et PbS/PS sont présentés dans la figure III.13.Nous pouvons constater que le film de PS a une transmission supérieure à 80% dans la gamme spectrale allant de 300 à 1100 nm. L'introduction des cristallites de semi-conducteur dans la matrice de polystyrène se traduit par un décalage du seuil d'absorption de l'ordre de 100 nm vers les grandes longueurs d'onde et aussi par la diminution de la transmission dans le visible et proche infrarouge. On remarque aussi la présence d'ondulations sur les spectres de transmission ce qui signifie que les couches déposées sont lisses. Il est aussi remarquable que, contrairement aux autres échantillons, la transmission dans le proche l'infrarouge du film nanocomposite ZnS/PS est supérieur à celle dans le visible. En raison de l'absorption fondamentale au voisinage de la bande interdite pour tous les films, la transmission décroît fortement lorsque la longueur d'onde atteint le domaine UV. On constate aussi que la limite d'absorption se déplace vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation de l'épaisseur comme dans le cas de ZnS/PS. Ce résultat corrèle bien avec la variation dans le gap optique.

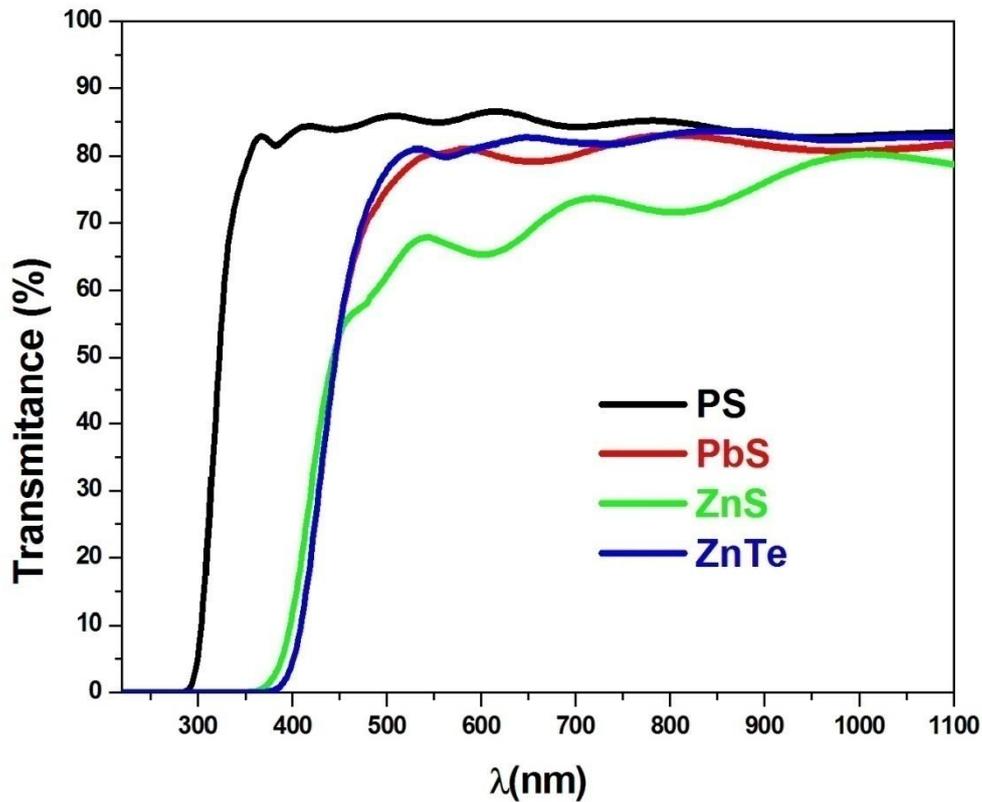


Figure III.13: Spectres de transmission optique des films élaborés

III.5.2 . Gap optique des couches nanocomposites ZnS/PS, ZnTe/PS et PbS/PS

La détermination du gap optique des nanocomposites ZnS/PS, ZnTe/PS et PbS/PS est faite par la méthode de la première dérivée de la transmission. La figure III.14 montre la dérivée de la transmission par rapport à l'énergie (dT/dE) en fonction de l'énergie. Le minimum de cette dérivée donne la valeur du gap optique des échantillons. On remarque que le minimum de la dérivée correspondant au spectre du PS est au 3,9 eV alors que celui des films nanocomposites sont à 2,9 eV pour ZnS/PS et 2,85 eV pour les deux autres. On peut conclure que l'incorporation des nanoparticules des semi-conducteurs dans le PS fait diminuer le gap de la matrice. Ce décalage est probablement dû à l'interaction nanoparticule-matrice de PS.

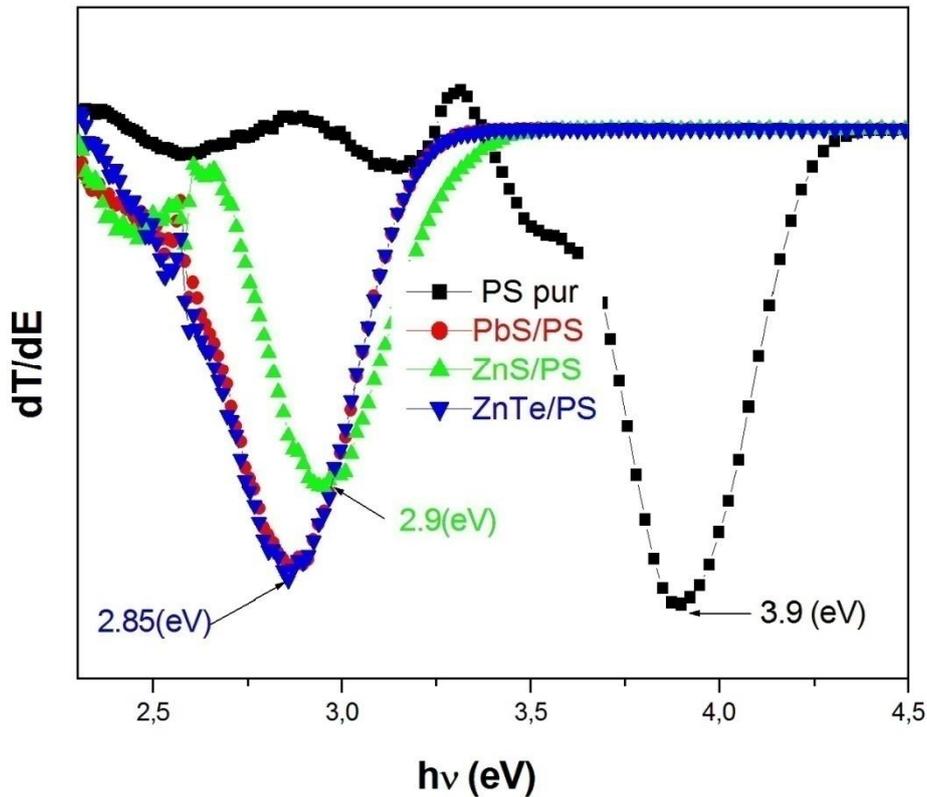


Figure III.14 : Gap optique du nanocomposite ZnS/PS, ZnTe/PS et PbS/PS

III.6. Caractérisation par spectroscopie FTIR des nanocomposites élaborés

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier de la couche de PS déposée sur le verre et des couches nanocomposites ZnS/PS, PbS/PS et ZnTe/PS sont reportés sur la figure III.15. Le spectre de polystyrène pur est caractérisé par des bandes d'absorption situées aux positions $685,864, 872,934 \text{ cm}^{-1}$. La bande située à la position 430 cm^{-1} est due à la vibration de la liaison Si-O de substrat. L'introduction des cristallites de semi-conducteur dans la matrice de polystyrène se traduit par l'apparition des nouvelles bandes d'absorption. La bande centrée à 440 cm^{-1} observée sur le spectre de PbS/PS est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison Pb-S [34]. Sur le spectre de ZnS/PS, la vibration de liaison Zn-S est observée à 668 cm^{-1} [33]. Cependant, nous n'avons pas observé des bandes de la liaison Zn-Te. Dans la littérature, les bandes de la vibration de Zn-Te sont observables dans la gamme $160-175 \text{ cm}^{-1}$ [36].

Le tableau III.7 regroupe l'ensemble des positions des bandes d'absorption observées sur la figure III.15, et leurs attributions.

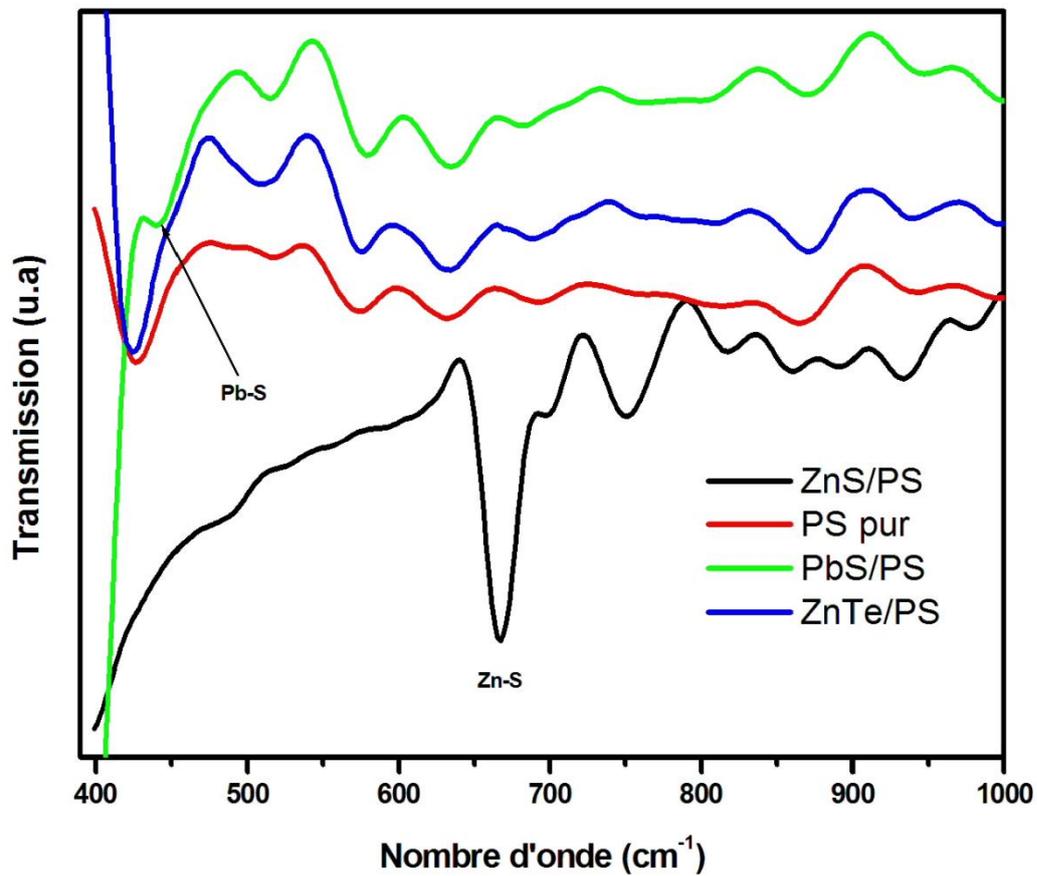


Figure III.15 : Spectres FTIR des couches PS, PbS/PS, ZnTe/PS, ZnS/PS

Tableau III.7. Les différentes bandes d'absorption et leurs attributions dans les échantillons élaborée

Position de raie (cm ⁻¹)	Assignation	Référence
430	Vibration de la liaison Si-O	[31,32]
668	Zn-S vibration	[33]
440	Pb-S vibration	[34]
685	Vibration aromatique de déformation de la liaison C-H	[35]
864	Vibration d'étirement de la liaison C-H	[35]
872	Vibration d'étirement de la liaison C-H	[35]
934	Vibration d'étirement de la liaison C-H	[35]

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et aux propriétés structurales et optiques, des nanocomposites ZnS/PS, ZnTe/PS et PbS/PS sous formes de couches et de films. Le polystyrène a été choisi comme matrice en raison de sa transparence dans le domaine UV-visible et proche infrarouge.

Les nanocomposites étudiés ont été élaborés par une méthode simple qui consiste à mélanger en solution des nanoparticules avec le PS.

La solution du PS est préparée par la dissolution du polystyrène dans le chloroforme. Les solutions colloïdales ZnS, ZnTe et PbS dans le chloroforme ont été préparées par la dispersion de ces semi-conducteurs dans le même solvant (chloroforme). Ces solutions ont été traitées dans un bain à ultrason pendant 15 minutes afin de dissocier les particules semi-conductrices agglomérées. Les parties proches de la surface libre de ces solutions (celles contenant les petites particules non sédimentées) ont été mélangées avec la solution de PS pour avoir la solution utilisée pour le dépôt des couches sur substrat par dip-coating et des films nanocomposites.

La caractérisation des couches et des films obtenus a été faite par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), EDX (composition chimique) ainsi que les spectroscopies UV-visible et infrarouge (FTIR).

La DRX sur un film polystyrène obtenue a révélé le caractère amorphe de ce film tandis que la DRX sur les films et les couches de ZnS/PS, ZnTe/PS et PbS/PS a montré l'incorporation des semi-conducteurs ZnS, ZnTe et PbS dans le PS. La taille moyenne des particules des différents semi-conducteurs est d'environ 20 nm ce qui démontre que les échantillons élaborés sont des nanocomposites.

La caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) de tous les films nanocomposites élaborés nous a révélé une dispersion homogène des grains de tailles allant de 65 à 87 nm dans le PS.

La microanalyse EDX a montré la présence des éléments S et Zn dans l'échantillon ZnS/PS, Zn et Te dans le film ZnTe/PS. Les pourcentage des deux éléments constituant des semi-conducteurs ZnS et ZnTe sont proche témoignant de la bonne stoechiométrie. Cependant l'analyse EDX sur l'échantillon PbS/PS a montré la présence de Pb et de S avec des proportions atomiques différentes.

Les résultats de la caractérisation UV-Visible des couches nanocomposites ZnS/PS, ZnTe/PS et PbS/PS ont mis en évidence une transmission optique supérieure à 60 % dans le visible et proche infrarouge.

La spectroscopie FTIR des nanocomposites ZnS/PS, ZnTe/PS et PbS/PS ont confirmé l'incorporation des semi-conducteurs dans la matrice du polystyrène par l'observation des modes de vibration propres aux ZnS/PS, ZnTe/PS et PbS/PS.

- [1] F. Gao , Advances in polymer nanocomposites types and applications, WP woodhead Publishing (2012)
- [2] C. Querner, synthèse et caractérisations des matériaux hybrides organique inorganique à base d'architectures-conjuguées et de nano-cristaux de SC, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier (2005)
- [3] S. Chaoui, élaborations et caractérisations de nanocomposite à matrice polymère :approche expérimentale, thèse de doctorat ,Université Ferhat Abbas- Sétif.
- [4] S. Zhang, P. W. Cyr, S. A. M. Donlad, G. Konstantatos, E. H. Sargent , App. phys. lett. 87 (2005) 233.
- [5] T. K. Chaudhuri , A. J. Kothari, D. Tiwari, A. Ray, Phys. Status solidi 210 (2013)
- [6] C. Inui. H. Kura . T. Sato . Y. Tsuge . S. Shiratori . H. Ohkita. A. Tagaya . Y. Koike J. Mater. Sci 42 (2007) 8144
- [7] H. Ezzaier, Regis Guegan, F. Muller, M. Ben Haj Amara, H. Ben Rhaiem .J. App. Studies 37 (1987) 215.
- [8] B. khennaoui étude, synthèse et obtention de matériaux Composites à partir de Cellulose de Polyacrylamide et de Polystyrène. Mémoire de magister, université mentouri Constantine (2009)
- [9] F. Herman, R. Kortum, I. Ortenburger, John P. Van dyke. Relativistic Band structure of GeTe, SnTe, PbTe, PbSe, and PbS. J. Phys. Colloque, 21,(1968) 705.
- [10] M. Balkanski, structure de bande des composés II-VI. J. Phys Colloque, 37 (1967) 17.
- [11] R. Boulkroune, élaboration et caractérisation des matrices dopées par des agrégats des semi conducteurs mémoire de magister, université Mentouri-Constantine (2012)
- [12] S. Yuan Lu, M. Ling Wu, H. Lung Chen, j. Appl. Phys 93 (2003) 578.
- [13] A. H. Souici, étude des propriétés optiques et structurales de nanoparticules de ZnS et PbS induites par radiolyse Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine (2009).

Références bibliographiques

- [14] N. Touka, Dispersion des nano-cristaux semi-conducteurs dans des matrices à large bande interdite: étude des propriétés optiques, thèse de doctorat, Université de Constantine 1
- [15] A. Ghaddari, Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain , thèse de doctorat, Université de Franche-Comté (2013).
- [16] B. Hariche , élaboration et caractérisation des matrices dopées par des agrégats des semi-conducteurs thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine (2012).
- [17] K. Djebli , étude des caractéristiques structurales et optiques des nanoparticules de ZnS encagées dans la zéolithe Y, mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine (2011).
- [18] A.Filsan, étude des réponses optiques de nano-cristaux à base de semi-conducteurs II-VI : ZnTe, ZnS et ZnS:Mn, thèse de doctorat, Université de Paul Verlaine-Metz (2011).
- [19] A.Teissier, synthèse de matériaux à base de pentoxyde de niobium et de nanotubes de carbone pour la limitation optique dans l'infrarouge, thèse de doctorat, Université de Strasbourg (2009).
- [20] C. Penu, nanocomposites à matrice polyamide 6 ou polystyrène et à renforts de nanotubes de carbone :Du procédé de synthèse aux phénomènes de percolation. thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (2008).
- [21] N. ThanhVan, élaboration de mousses nanocomposites Polystyrène/silicates lamellaires en milieu supercritique, thèse de doctorat (INSA de Lyon) (2007)
- [22] H.G. Murray, A.J. Tossier, J. Electron. Appl. Phys. Lett. 21 (1973) 491.
- [23] A. Preisinger, H.K. Pulker, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Part 1 (1974) 769.
- [24] Y. Yang, S. Xue, S. Liu, J. Huang, J. Shen, Appl. Phys. Lett. 69 (3) (1996) 377.
- [25] W. Tang, D.C. Cameron, Thin Solid Films 280 (1996) 221.
- [26] H. Jin, Y. Hou, X. Meng, F. Teng, Chem. Phys . 330 (2006) 501.

Références bibliographiques

- [27] M.C. Benachour, élaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs. mémoire de magister, université mentouri-constantine (2011).
- [28] C. J. Brinker and G. W. Scherer. Sol Gel Science, Academic Press, San Diego(1990).
- [29] L.D.Landau , Levich ,Acta, physicochim, URSS 17 (1942) 42.
- [30] D. Noda, T. Aoki, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, Vacuum, 51 (1998) 619.
- [31] K.R. Murali, M. Ziaudeen, N. Jayaprakash, Solid-State Electron. 50 (2006) 1692.
- [32] Y. Zhao, F. Wang, Q. Fu, W. Shi, J. Polymer 48 (2007) 2853.
- [33] K. Sreeja. I. Nonibala Devi, R. Ramesh, V. Savitha , S. Jayasudha , L. Priya ,Appl. Phys. Lett 5(2014) 194.
- [34] B. Liu, H. Li, C. Har Chew, W. Que , Y.Loy Lam, C. Hin Kam , L. Ming Gan, J.Materials Lett 51 (2001) 461.
- [35] S. P. Kozyrev. Lebedev Institute of Physics, Russian Academy of Sciences 43 (2009) 911.
- [36] W.Mahmood, N.Shaha, S.Akram, U. Mehboob, U.S. Malik, M. U. Shara, J. Nano Science & Catalysis Division 10 (2013) 273.

Résumé

Dans ce travail, nous avons élaboré des couches et des monolithes nanocomposites de ZnS/PS, ZnTe/PS, PbS/PS par mélange en solution. Les couches nanocomposites ont été déposées sur des substrats en verre par la technique de trempage-retrait (dip-coating). La caractérisation des composites étudiés a été faite par diffraction des rayons X (DRX), spectrophotométrie UV-visible, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et microscopie électronique à balayage (MEB). La DRX a confirmé l'incorporation des nanocristallites de ZnS, ZnTe et PbS dans la matrice de polystyrène. La caractérisation par MEB des films nanocomposites élaborés a révélé une dispersion homogène des grains de tailles allant de 65 à 87 nm dans le PS. La microanalyse EDX a montré la présence des éléments S et Zn dans l'échantillon ZnS/PS, Zn et Te dans le film ZnTe/PS et Pb et S dans PbS/PS. Les résultats de la caractérisation UV-Visible des couches nanocomposites ZnS/PS, ZnTe/PS et PbS/PS ont mis en évidence une transmission optique supérieure à 60 % dans le visible et proche infrarouge. Les analyses par spectroscopie Infrarouge ont révélé l'existence des modes propres de ZnS, ZnTe et de PbS.

Mots clés : nanocomposite, polystyrène, ZnS, ZnTe, PbS.

Abstract

In this work, we prepared ZnS/PS, ZnTe/PS, PbS/PS films and monoliths nanocomposites by using a solution dispersion method. The films deposition was carried out by dip-coating technique. The as prepared samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), UV-visible spectrophotometry, Fourier transformed infrared (FTIR) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). The results have indicated the incorporation of ZnS, ZnTe and PbS crystallites in polystyrene matrix. SEM micrographs have revealed the homogeneous dispersion of grains in the host matrix. EDX microanalysis have showed the presence of the S and Zn in the ZnS/PS sample, Zn and Te in the ZnTe/PS and Pb and S in PbS/PS samples. The optical characterizations have demonstrated that the samples present a transmittance higher than 60 % in the visible and near infra-red range. The FTIR analyses have shown Zn-S and Pb-S vibration bands in ZnS/PS and PbS/PS respectively.

Key words nanocomposite, polystyrene, ZnS, ZnTe, PbS.