



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET  
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DE BOUIRA



FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES APPLIQUEES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME  
DE MASTER EN PHYSIQUE  
OPTION

*Physique des Matériaux et Nanomatériaux*

**THEME**

**Etude de nanocomposite de Semiconducteur ZnO  
dispersé dans la matrice de polyépoxyde**

Présenté par : M<sup>elle</sup>. BOUHAMDANI Fatima

Soutenu le / 9 / 2014

**Devant le jury :**

<b>Président :</b>	MAB	Mr. BESTANI Amar
<b>Rapporteur :</b>	MCB	Mr. TOUKA Nassim
<b>Examineurs :</b>	MCA	Mr. ARIBI Chouaib
	MAB	Mr. BOUHDJER Lazhar

## Remerciements

*Ce travail a été réalisé à l'Unité de Recherche Matériaux Procédés et Environnement (UR-MPE) de l'Université de Boumerdès.*

*Je tiens tout d'abord à remercier vivement Monsieur **Touka Nassim** le directeur de mon travail, pour avoir dirigé l'ensemble de mon travail, pour son aide, ses conseils avisés, et la motivation qu'il a su m'insuffler tout au long de la réalisation de Mémoire.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur **Amar Bestani**, Maître Assistant et Chef de département chimie à l'université de Bouira, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de mémoire.*

*Mes sincères remerciements sont adressés à Monsieur **Chouaib Aribi**, Maître Assistant à l'Université M'Hamed Bougara – Boumerdès pour son jugement de mon travail et pour son aide pendant la réalisation du stage pratique, Et pour m'avoir aidé à réaliser mes analyses physiques et chimiques.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **Lazhar Bouhdjer**, Maître Assistant à l'université de Bouira et à Monsieur **Chouaib Aribi** encore fois d'avoir accepté d'examiner ces travaux et de participer à ce jury de mémoire.*

*Et Par ailleurs je veux exprimer mes remerciements à tous les membres des jurys de ce mémoire et pour les conseils qu'il m'a donnés.*

*Que toute personne qui ait participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail accepte nos grands et sincères remerciements.*

## *Decorative Dedicaces Decorative*

*Je dédie ce modeste travail.*

*A mes chers parents*

*Mes frères et mes sœurs*

*Toute la famille*

*Et à tous les membres de ma famille et toute personne qui porte*

*le nom BOUHAMDANI*

*A tous mes amis et tout le groupe SM*

*Fatima*



## Table des matières

INTRODUCTION GENERALE .....	1
-----------------------------	---

### CHAPITRE I : Etude bibliographique

1. INTRODUCTION .....	3
2. Propriétés de ZnO massif .....	3
2.1. Propriétés structurales .....	3
2.2. Propriétés électriques de ZnO .....	5
2.3. Propriétés optiques de ZnO .....	7
2.4. Exciton dans le semi-conducteur massif .....	8
3. Nanocristaux semi-conducteurs .....	9
3.1. Confinement quantique dans les nanocristaux .....	9
3.2. Propriétés structurales des nanocristaux .....	10
3.3. Structure électronique.....	11
3.3.1. Méthodes de calcul des structures électroniques .....	12
3.3.2. L'exciton dans le semi-conducteur nanocristallin.....	13
3.4. Paramètres de quelques semi-conducteurs .....	13
3.5. Régime de confinement .....	15
3.5.1. Confinement faible .....	15
3.5.2. Confinement fort.....	16
3.5.3. Confinement intermédiaire.....	16
3.6. Propriétés optiques .....	17
4 .Elaboration des nanocristaux semi conducteurs.....	19
4.1. Elaboration par voie physique .....	19
4.2. Elaboration par voie chimique.....	19
4.2.1. La synthèse hydrothermale .....	19
4.3. Elaboration par méthodes mécaniques.....	20
4.2.1. Broyage mécanique par billes.....	20
4.2.2. Mécanosynthèse.....	21

## **CHAPITRE II : MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPRIMENTELES**

1. INTRUODUCTION .....	23
2. Matrices hôtes : les polymères .....	23
2.1 Structure des polymères .....	24
2. 1.1. Polymères amorphes .....	24
2. 1.2 Polymères semi-cristallins.....	24
2.2. Cas des matrices époxydes.....	26
2.2.1. Constituants de la résine époxyde.....	27
2.2.2. Le durcisseur.....	29
2.2.3. Mécanisme réactionnel époxy/amine.....	30
2.2.4. Transformation structurales : Diagramme TTT.....	31
3. Matériaux nano composites.....	33
3.1. Nanocomposites à matrice polymère.....	33
3.2. Voies d'élaboration d'un matériau nanocomposite.....	34
4. METHODES DE CARACTERISATION.....	36
4.1. Diffraction des rayons X(DRX).....	35
4.2. Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis).....	37
4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	39

## **CHAPITRE III : ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES**

1. Introduction .....	40
2. Synthèse de la poudre de ZnO .....	41
3. Elaboration des films de polyepoxyde pur et dopé .....	40
4. Caractérisation morphologique par le MEB .....	42
5. Caractérisation structurale par DRX.....	43
5.1. Spectre de diffraction X de la poudre utilisée(ZnO) .....	44
5.2. Spectre de diffraction d'un film de polyépoxyde (EP) pur .....	46
5.3. Spectre de diffraction d'un film de EP dopé par des NCs de ZnO.....	46
5.3.1. Détermination de la taille des cristallites.....	47
6. Caractérisation optique par absorption optique .....	48

6.1 Spectre d'absorption optique d'un film de polyépoxyde pur.....	49
6.2. Spectre d'absorption optique du nanocomposite EP/ ZnO.....	50
Conclusion générale .....	53
Références Bibliographies.....	55

### Introduction générale

Les nanomatériaux envahissent de plus en plus le monde en raison de l'extraordinaire apport qu'ils procurent à savoir ; la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique, chose qui était impossible auparavant, permettant ainsi d'explorer ce monde si mystérieux et de dévoiler les propriétés intrigantes de la matière à cette échelle.

Ces dernières années, l'amélioration de nanotechnologies a été réalisé dans la synthèse des changeant types du polymère-nanocomposites et de comprendre les principes de base qui déterminent leurs propriétés physiques et chimiques. Les nanocomposites à base de semi-conducteur et de polymère sont de nouvelles générations des matériaux organique-inorganiques hybrides qui se composent par des nanoparticules semi-conducteur (inorganiques) dispersés dans une matrice de polymère (organique) formant les nanocomposites (polymère / semi-conducteur).

L'oxyde de Zinc est un semi-conducteur II-VI de structure cristalline wurtzite, présentant un gap direct de 3,37 eV à température ambiante, ainsi qu'une forte énergie de liaison excitoniques de 60 meV. Ces caractéristiques lui procurent des propriétés physicochimiques intéressantes à l'échelle nanométrique et en font un candidat idéal pour des applications dans divers domaines, comme la catalyse, mais surtout l'optoélectronique de courte longueur d'onde, grâce à son énergie de liaison excitonique importante à température ambiante ainsi qu'à sa haute stabilité mécanique et thermique.

Le travail présenté dans ce mémoire a un caractère expérimental. Il consiste en l'élaboration et caractérisation physicochimique des films composites, à base d'un polymère amorphe qui est le polyépoxyde et les NCs de ZnO dispersées dans cette matrice.

Le premier chapitre regroupe les résultats d'une recherche bibliographique sur le semi-conducteur ZnO et un rappel sur les nanocristaux semi-conducteurs. Ensuite, on rapporte différentes méthodes d'élaboration des nanocristallite.

Dans le deuxième chapitre on trouvera, dans sa première partie, une présentation générale des polymères, en se focalisant plus particulièrement sur le cas du polyépoxyde. La deuxième partie du chapitre, on donné une définition de la notion de Matériaux nano composites, ensuite nous présenterons quelques méthodes d'élaboration des nanocomposites

et des protocoles expérimentaux employés ainsi qu'une description des techniques de mesure utilisées pour la caractérisation.

Le troisième chapitre sera consacré à l'élaboration des films composites EP/ZnO, Les films composites ainsi préparés seront caractérisés par différentes techniques telles que : l'analyse structurale par diffraction de rayons X (DRX), morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) et optique spectrophotométries d'absorption dans le visible.

Le mémoire est terminé par une conclusion générale dans laquelle sont regroupés les principaux résultats obtenus.

*Chapitre I*

***ETUDE***

***BIBLIOGRAPHIQUE***

## 1. Introduction

Ce chapitre a pour but de rappeler les propriétés spécifiques de semi-conducteurs inorganique ZnO classe II-VI à l'état massif. Les nanocristaux des semi-conducteurs manifestent un changement important lorsque leurs tailles se rapprochent de celle des molécules en comparaison aux cristaux massifs [8]. Dans d'autre partie de ce chapitre On présente un rappel sur les nanocristaux semi-conducteurs. Ensuite quelque méthode d'élaboration des nanocristallite.

## 2. Propriétés de ZnO massif

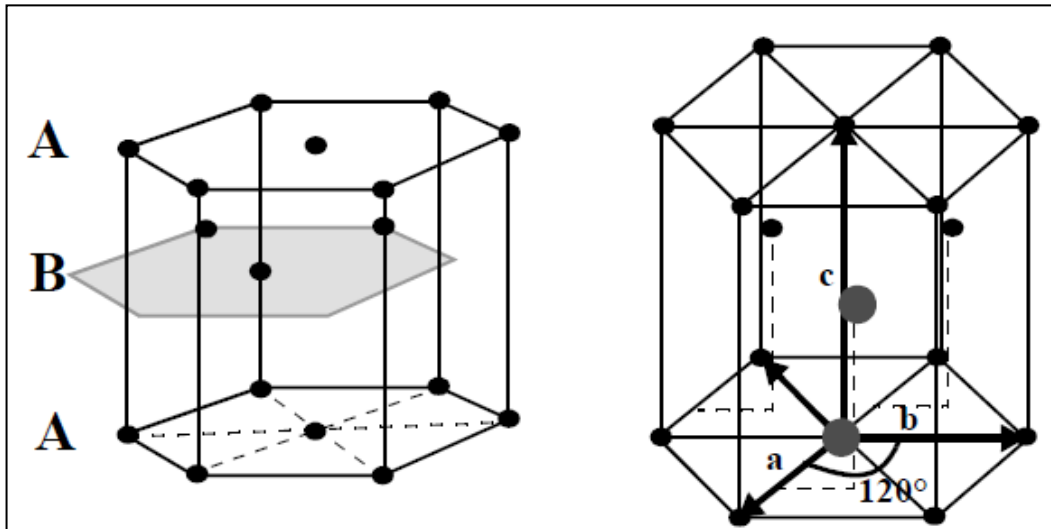
L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO, il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Sa température de fusion est supérieure à 2250 K, sa densité est de  $5675 \text{ Kg.m}^{-3}$ , son enthalpie de formation est de  $6.5 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$  et son module de cisaillement est égal à 44 GPa. [1]



*Figure I.1 : La poudre de ZnO*

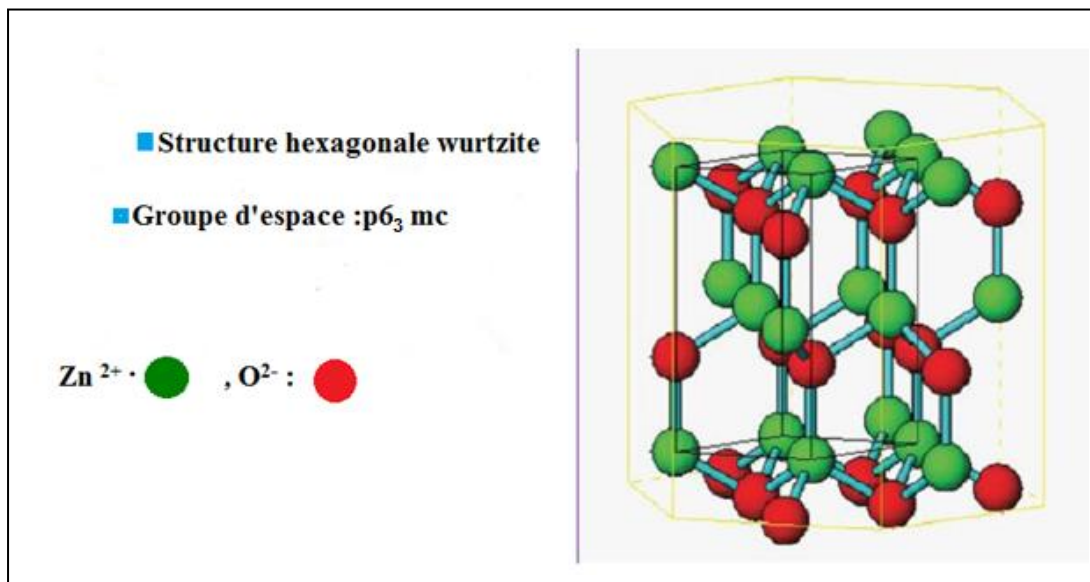
### 2.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc connu sous le nom de zincite minérale à l'état naturel. C'est un semi conducteur du groupe II-VI qui se cristallise selon le système hexagonal structure wurtzite [1]. Les atomes d'oxygène sont disposés suivant un réseau hexagonal (La maille élémentaire comprend deux côtés  $a=b$  séparés par un angle de  $120^\circ$ ) (Figure. I.2).



*Fig. I.2. Schéma de la structure hexagonale compact.*

La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont : O : (0, 0, 0) ; (2/3, 1/3, 1/2) et Zn : (0, 0, 3/8) ; (2/3, 1/3, 7/8) [1]. Chaque atome de zinc est entouré de 4 atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et vis versa (Figure. I.3).



*Figure. I.3. Structure cristalline du ZnO. [2]*

On remarque que les ions d'oxygènes O<sup>2-</sup> sont disposés suivant un réseau hexagonal compact, et les ions de zinc Zn<sup>2+</sup> occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques

ayant le même arrangement que les ions d'oxygènes (Voir Fig. I.3). Cette maille compte donc 12 atomes : 2 sur les sommets, 7 à l'intérieur, 1 sur les bases et 2 sur les arrêts.

Les principales caractéristiques cristallographiques de ZnO sont représentées dans le Tableau I-1 : [3]

Le tableau I.1 : suivant résume quelques Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO :

réseau	Hexagonal wurtzite
Paramètres de maille	a=3.2499 Å c=5,2060 Å c/a=1.6019
Distance entre O <sup>2-</sup> et Zn <sup>2+</sup>	Suivant l'axe c d=1.96Å Pour les autres voisins =1.98Å
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Zn <sup>+2</sup> =0.60 Å O <sup>2-</sup> =1.38 Å
Rayon atomique	Zn=1.31 Å O=0.66 Å

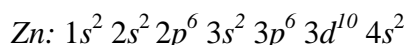
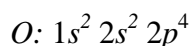
**Tableau I-1:** Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO.

D'après le tableau I-1 la position de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO.

Les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquent que les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0,95Å [3]. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide.

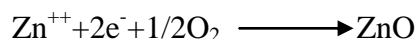
## 2.2. Propriétés électriques de ZnO

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :

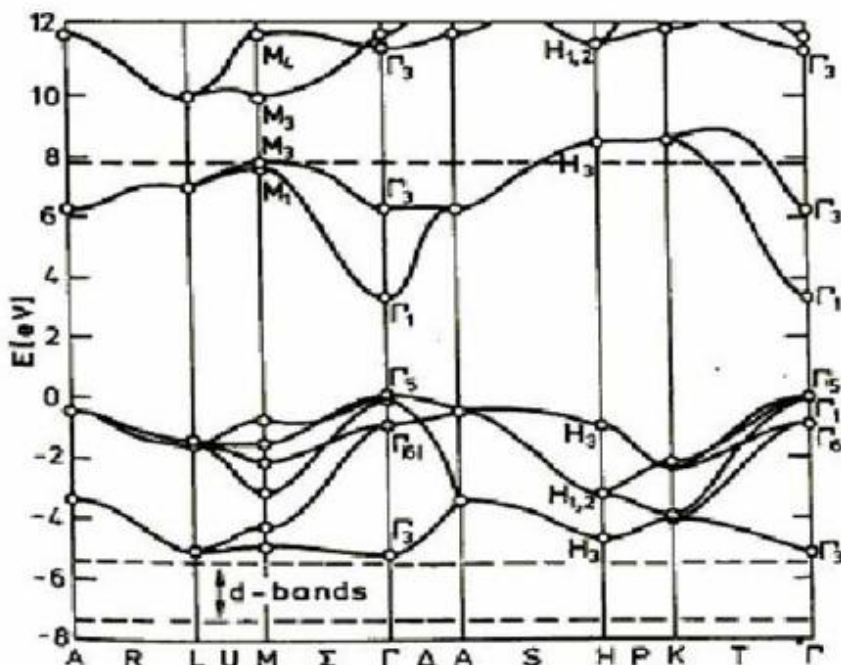


Les électrons du niveau énergétique 2p sont appelés électrons de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur du ZnO. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome

d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante :



La structure électronique de bandes dans la (Fig .I.4) montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$ . Dans cette structure il existe en réalité six bandes résultantes des orbitales 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc la largeur de la bande interdite à température ambiante de ZnO à une valeur de 3.37 eV [4].



**Fig. I.4 :** Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence).

Cette figure indique que c'est un semi-conducteur à gap direct vu que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point  $\Gamma$ .

Quant à ces propriétés de conduction, le ZnO stoechiométrique est isolant mais il devient dégénéré de type n suite à la présence de défauts systématiques comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en position interstitielle.

Le tableau I.2 : suivant résume quelques propriétés électriques de ZnO [5] :

Type de conductivité	N ou P
Masse effective d'électrons	$0.28m_0$
Masse effective de trous	$0.6m_0$
Densité d'états dans la bande de conduction	$3.71 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$
Densité d'états dans la bande de valence	$1.16 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$
Résistivité maximal	$10^6 \Omega \cdot \text{cm}$
Résistivité minimal	$10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$

*Tableau 1.2 : Quelques propriétés électriques de ZnO*

### 2.3. Propriétés optiques de ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [6]. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra violets. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3,4 \text{ eV}$ ) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ( $\lambda=350 \text{ nm}$ ), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de  $\lambda=550 \text{ nm}$ ). La figure I-5 [7] montre un spectre de photoluminescence (PL) des cristallites de ZnO dans la région UV.

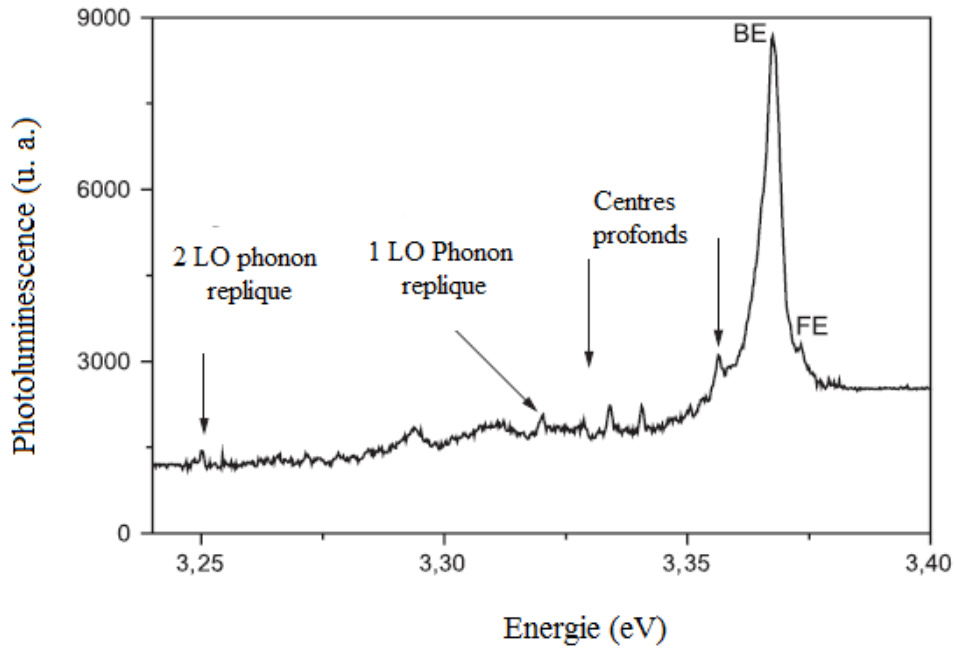


Figure I.5: Spectre de photoluminescence de ZnO.

## 2.5. Exciton dans le semi-conducteur massif

Un semi-conducteur massif possède une bande de valence et une bande de conduction séparée par une bande interdite, le gap, dont la largeur en énergie est de quelques électrons volts ; le gap correspond à l'énergie minimale nécessaire à la création d'une paire électron-trou.

Ces deux porteurs peuvent se déplacer indépendamment dans le cristal, contribuant ainsi à la conductivité électrique, ils peuvent également être liés par l'interaction coulombienne ; cet exciton peut être considéré comme un système hydrogénoïde décrit par le modèle de Bohr, et possède donc des niveaux d'énergie quantifiés ; et l'on trouve des énergies inférieures au gap  $E_g$  de la valeur de l'énergie de liaison des deux particules. Les niveaux d'énergie de ce système sont donnés par l'équation de Rydberg :

$$E_n = E_g - \frac{1}{n^2} \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} \quad (\text{I.1})$$

Où  $\mu$  est la masse réduite de l'exciton ( $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ ).

$m_e$  et  $m_h$  sont les masses effectives de l'électron et du trou respectivement.

$n$  le nombre quantique principal.

$\epsilon$  la constante diélectrique du semi-conducteur aux fréquences optiques.

L'énergie de liaison du niveau  $n = 1$  permet de définir le rayon de Bohr de l'exciton  $a_B$  [9]

(elle est donnée dans le modèle de Bohr par  $\frac{-e^2}{2r\epsilon}$ ). Il vaut :

$$a_B = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0\epsilon}{\mu e^2} \quad (\text{I.2})$$

et correspond à l'extension spatiale de l'exciton. Il est d'autant plus petit que l'interaction coulombienne est grande.

L'électron et le trou, ainsi liés, se déplacent ensemble dans le cristal ; l'exciton est alors considéré comme une quasi-particule de masse  $M = m_e^* + m_h^*$ , et l'on note  $\vec{K}$  vecteur d'onde qui décrit le mouvement de son centre de masse. L'énergie de l'exciton est alors

$$\text{donnée par : } E_n = E_g - \frac{1}{n^2} \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \quad (\text{I.3})$$

Notons que dans le cas d'une paire électron-trou non liée, l'électron et le trou évoluent séparément et les énergies cinétiques sont [10] :

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_e^*} + \frac{\hbar^2 k_h^2}{2m_h^*} \quad (\text{I.4})$$

### 3. Nanocristaux semi-conducteurs

Les nanocristaux semi-conducteurs sont des cristaux de taille nanométrique de matériaux semi-conducteurs simple ou composés de type II-VI (ZnO) ou autres qui, sous éclairage ultraviolet, réémettent une lumière de fluorescence dont la « couleur » (longueur d'onde) dépend de la taille du nanocristal, une conséquence d'un phénomène appelé « confinement quantique » lié à leur petite taille [11], les effets quantiques deviennent importants et donnent lieu à des propriétés physiques particulières.

#### 3.1. Confinement quantique dans les nanocristaux

La réduction de dimensionnalité dans un matériau produit une quantification de l'énergie des électrons. La fig.I.6 représente les différents systèmes quantiques et leurs directions de confinement et de la densité d'états électroniques associée.

Dans les structures 2D (b) : films minces, puits quantiques, super-réseaux, les électrons sont libres de se déplacer dans deux directions, le confinement est uni-dimensionnel. Dans les fils quantiques(c), les électrons sont libres de se déplacer dans une direction, et dans les structures quasi-zéro dimensionnelles (d) : colloïdes, cristallites, boîtes quantiques, les électrons sont confinés dans les trois dimensions de l'espace.

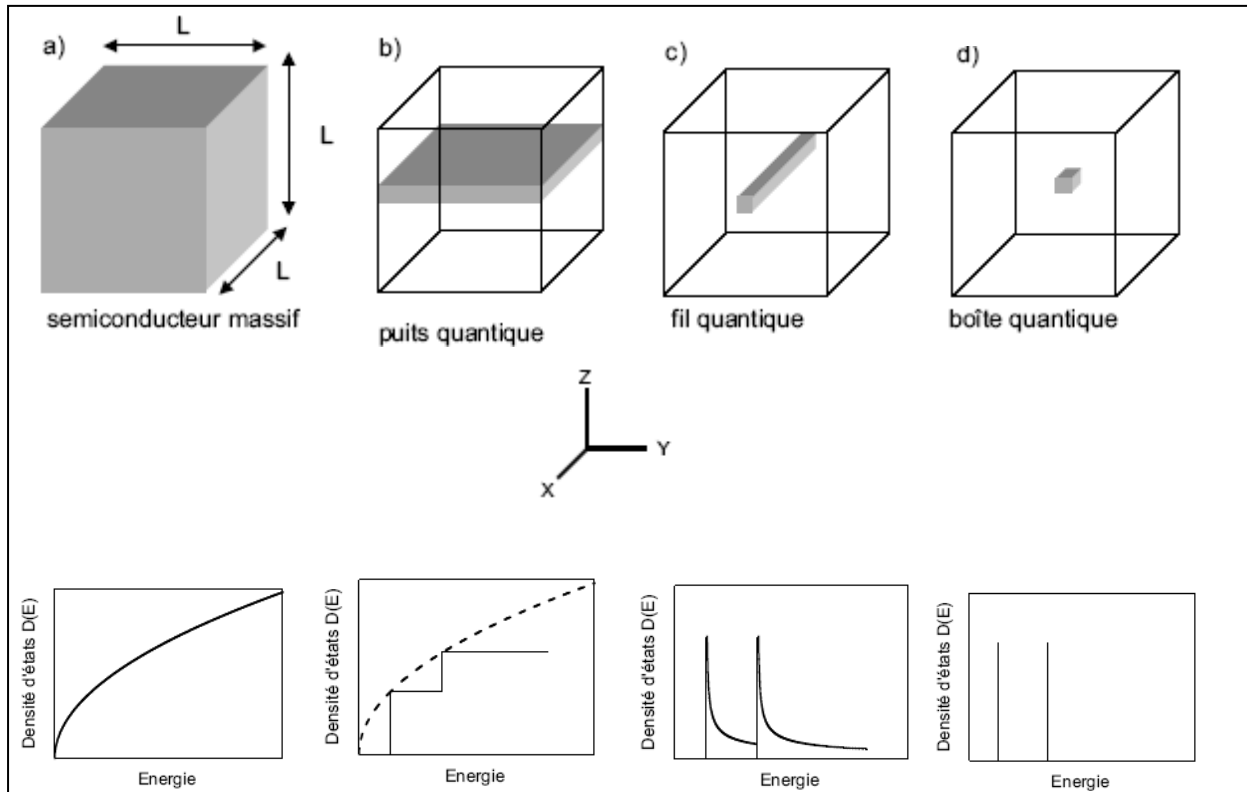


Figure I.6: système de confinement quantique [12].

Ce confinement quantique tri-dimensionnel modifie fortement la structure électronique et les propriétés optiques des cristallites.

### 3.2. Propriétés structurales des nanocristaux

Pour la caractérisation des structures, les méthodes utilisées doivent être adaptées aux nanomatériaux. Ainsi, la structure peut être identifiée par diffusion aux petits angles des rayons X [13,14] et des neutrons, par diffraction des rayons X [15,16]. La microscopie électronique à transmission peut fournir des informations sur la structure, les défauts de réseau, la morphologie, la distribution de taille et la dimension des cristallites [17]. La taille des cristallites peut être estimée expérimentalement par observation par microscopie électronique à transmission de haute résolution (METHR) ou à partir des spectres de diffraction des rayons X sur les poudres formées par ces cristallites. En utilisant la formule de Scherrer [18-19] donnée par la relation :

$$2R = \frac{0.94\lambda}{\Delta(\theta) \cos \theta} \quad (1)$$

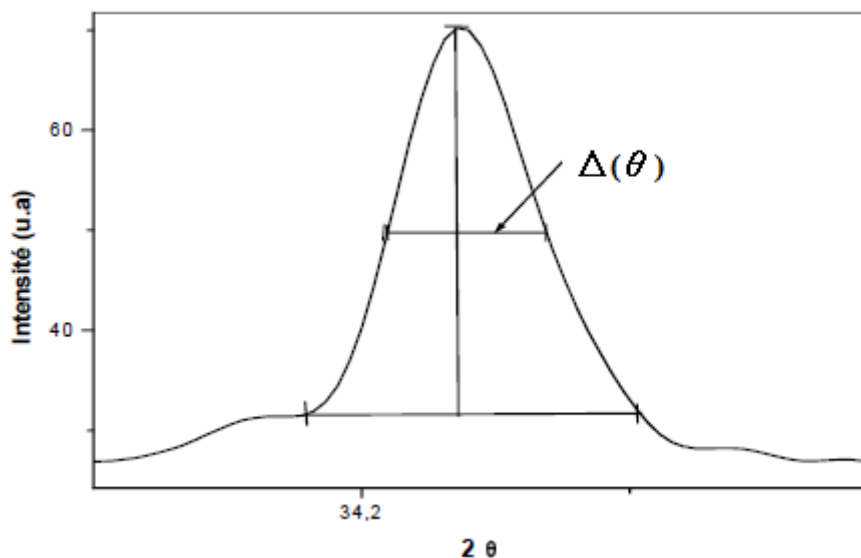
R: le rayon des cristallites ([R]=nm).

$\Delta(\theta)$  : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle  $2\theta$  (figure I-7); en anglais FWHM (Full width half maximum).

$\theta$  : est l'angle de diffraction en degrés.

$\lambda$  : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X (Å).

Celle-ci ne tient pas compte des effets des microdéformations sur la largeur du pic. Elle est utilisée simplement pour observer l'influence des conditions optimisées d'élaboration et de l'épaisseur, sur la taille des cristallites des phases des dépôts considérés.



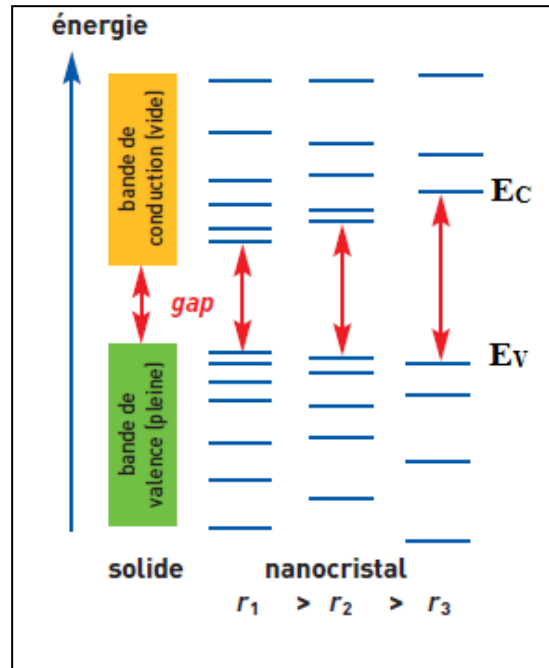
*Figure I.7: Illustration montrant la définition de  $\Delta(\theta)$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X.*

### 3.3. Structure électronique

À l'état massif, la structure électronique d'un semiconducteur massif non dopé présente une bande de valence (BV) pleine et une bande de conduction (BC) vide, séparées par une bande interdite, le gap, de largeur  $E_g$ . Par excitation laser avec des photons d'énergie, on peut transférer un électron de la BV à la BC et créer une vacance (un trou) dans la BV.

Dans un nanocristal, les bandes se séparent en niveaux discrets du fait du nombre fini d'atomes. Par ailleurs, un nanocristal peut être considéré comme un puits de potentiel de taille nanométrique où sont confinés les électrons. Cette taille étant du même ordre de grandeur que la longueur d'onde associée aux électrons (principe d'équivalence particule  $\leftrightarrow$  onde de De Broglie), cela joue sur la structure électronique et tend à écarter les niveaux électroniques les uns des autres, d'autant plus que le rayon du nanocristal  $r$  est faible c'est le confinement

quantique. En particulier, les niveaux  $E_C$  et  $E_V$  qui déterminent le gap du nanocristal ( $E_g = E_C - E_V$ ) s'écartent lorsque  $r$  diminue (figure I.8). D'une certaine manière, on peut dire que les nanocristaux sont des semi-conducteurs à gap ajustable [20].



**Figure I.8 :** Évolution de la structure électronique entre le solide massif et dans des nanocristaux de taille décroissante.

### 3.3.1. Méthodes de calcul des structures électroniques

Il y a plusieurs méthodes de calcul pour décrire les structures électroniques des nanocristaux semi-conducteurs. La connaissance des niveaux d'énergie permet alors de déterminer la valeur de la bande interdite en fonction de la taille des nanocristaux. Le modèle de la masse effective (EMA: Effective mass approximation) est l'un des premiers modèles pour décrire la variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la taille [21,22 ,23 ,24]. Les nanocristaux sous forme sphériques sont donné par l'équation suivante :

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \frac{1}{m_0} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{1}{R} \quad (I.5)$$

Dans cette équation, le premier terme  $E_g$  solide correspond au *gap* du cristal massif.

Le deuxième terme en  $1/r^2$  dit de confinement quantique est calculé dans l'hypothèse d'un nanocristal sphérique où sont confinés un électron et un trou de masses effectives respectives  $m_e^*$  et  $m_h^*$  (paramètres sans dimension).

La masse effective est un facteur correctif à appliquer à la masse de l'électron libre pour tenir compte de la courbure des bandes de valence et de conduction au voisinage du *gap* d'énergie.  $M_e$  représente la masse de l'électron ( $m_e=9,1 \cdot 10^{-31}$ kg) et  $\hbar$  le quantum de moment cinétique ( $\hbar = h/2\pi = 1,0546 \cdot 10^{-34}$ J.s).

Le dernier terme de l'équation se rapporte à l'attraction coulombienne entre l'électron et le trou.  $\epsilon_r$  (sans dimension) est la permittivité diélectrique statique du matériau relative à celle du vide  $\epsilon_0$  ( $\epsilon_0= 8,854 \cdot 10^{-12}$  F/m).  $e$  correspond à la charge électrique de l'électron ( $e = -1,602 \cdot 10^{-19}$  C).

### 3.3.2. L'exciton dans le semi-conducteur nanocristallin

La réduction de l'espace disponible à son évolution spatial conduit l'exciton à un état de confinement. Les effets seront plus ou moins importants suivant la taille du nanocristal considéré, le rayon de Bohr étant la longueur de référence. Un nanocristal de semi-conducteur dispersé dans une matrice isolante est habituellement modélisé par un puits de potentiel de symétrie sphérique, souvent considéré infini. Le confinement d'une particule dans un nanocristal, décrit en mécanique quantique comme le cas d'une «particule dans une boîte » conduit alors à une quantification de son énergie [25].

Le vecteur d'onde et l'énergie cinétique de l'exciton ainsi confiné dans une particule de rayon R prennent alors des valeurs discrètes. L'exciton subit donc deux potentiels.

$$k_n = \frac{n\pi}{R} \quad (I.6)$$

$$E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2} \quad (I.7)$$

L'énergie fondamentale des excitons, varie en fonction de la taille des agrégats. Elle décroît rapidement, avec l'augmentation de la taille de l'amas atomique [10].

### 3.4. Paramètres de quelques semi-conducteurs

La réduction de taille du semi-conducteur conduit l'exciton à un état de confinement. Les effets seront plus ou moins importants suivant la taille du nanocristal considéré. Le rayon de Bohr  $a_B$  étant la longueur de référence, permet de caractériser ce domaine de forte évolution

pour un matériau donné. Il correspond à la distance moyenne entre l'électron et le trou et peut être calculé dans le cadre du modèle « planétaire » de Bohr de l'atome d'hydrogène avec les paramètres du matériau semi-conducteur constitutif du nanocristale [12].

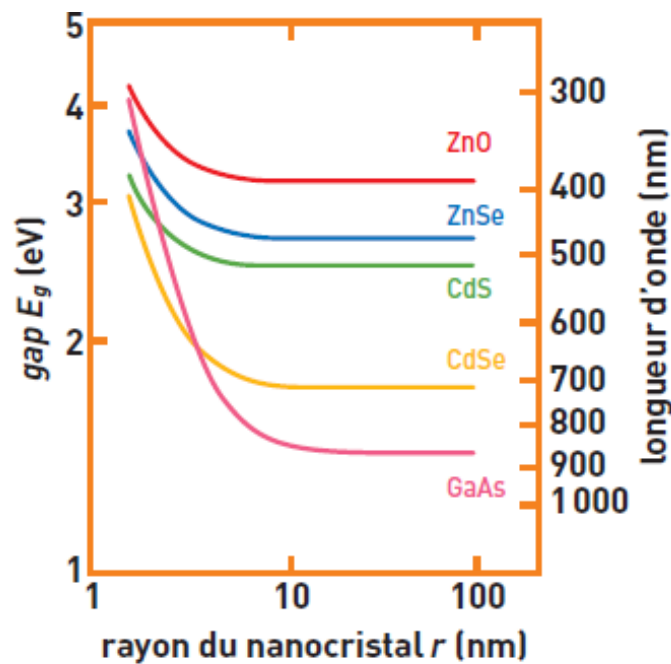
les paramètres du matériau semi-conducteur constitutif du nanocristal:

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{e^2} \left( \frac{1}{m_e^*m_e} + \frac{1}{m_h^*m_e} \right) \quad (\text{I.8})$$

On peut ainsi réécrire la formule (I.5) en fonction de  $B_r$  :

$$E(R) = E_g + \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{1}{R} \left( \frac{\pi^2}{3,6} \cdot \frac{a_B}{R} - 1 \right) \quad (\text{I.9})$$

Avec la formule (I.9), il est possible d'évaluer le gap  $E_g$  de nanocristaux de rayon  $R$  de différents matériaux à partir des paramètres du solide massif.



**Figure I.9:** Variation théorique du gap calculée pour des nanocristaux de différents semi-conducteurs à partir de la formule (I-9) et des paramètres du tableau I.3

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

matériau	structure	type	$E_g^{solide}(ev)$	$m_e^*$	$M_h^*$	$\epsilon_r$	$a_B(nm)$
ZnO	Wurtzite	II-VI	3.2	0.28	0.54	8.2	2.4
ZnSe	cubique	II-VI	2.69	0.157	0.935	8.7	3.4
CdS	wurtzite	II-VI	2.49	0.2	1.3	8.8	2.7
CdSe	wurtzite	II-VI	1,74	0.13	0.74	9,5	4,6
CdTe	cubique	II-VI	1 ,43	0,1	0,48	7,2	4,6
GaAs	cubique	III-V	1,43	0,067	0,49	12,9	11,6
InAs	cubique	III-V	0,35	0,025	0,41	14,9	33,5

(1) à 300 k.

*Tableau I.3: Paramètres de quelques semi-conducteurs III-V et II-VI [20]*

### 3.5. Régime de confinement

Les trois régimes de confinement possibles sont alors définis par comparaison du rayon  $R$  du nanocristal et du rayon de Bohr  $a_B$  : l'effet du confinement quantique sera d'autant plus important que le rayon du nanocristal sera petit devant le rayon de Bohr de l'exciton. Différents régimes existent alors selon l'importance relative des deux énergies suivantes:  
 -L'énergie cinétique d'une paire électron-trou dans un puits de rayon  $R$  varie comme suit

$$E_{ex} \left( \frac{q_b}{R} \right)^2 \quad (I.10)$$

$$E_{ex} = \frac{\hbar^2}{2\mu q_b^2} = \frac{13.6\mu}{m_0(4\pi\epsilon_0\epsilon)} \quad (I.11)$$

où  $E_{ex}$  est l'énergie de liaison de l'exciton .

L'énergie coulombienne varie comme :  $E_{ex} \left( \frac{a_B}{R} \right)$

Ainsi, différents régimes de confinement existent alors selon l'importance relative de ces deux entités. Ces deux potentiels dépendent de la taille des nanocristaux, mais aussi de la constante diélectrique du nanocristal [26].

#### 3.5.1. Confinement faible

Dans le cas où le rayon  $R$  est supérieur à  $a_B$ , le terme d'interaction coulombienne est dominant devant l'énergie de confinement et pour de grandes valeurs de  $R$ , on parle de confinement faible.

L'énergie fondamentale d'un nanocristal en régime de confinement faible est décrite par la relation :

$$E_l = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2} \quad (\text{I.12})$$

Où  $M = m_e^* + m_h^*$  désigne la masse totale de l'ensemble électron et trou . et  $E_g$  Représente l'énergie de la bande interdite dans le matériau massif.

Les énergies de transitions suivantes s'écrivent :

$$E_n = E_g + E_{ex} + \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2MR^2} \quad (\text{I.13})$$

Où  $n$  est un entier.

### 3.5.2. Confinement fort

Dans le cas où le rayon des cristallites  $R$  serait inférieur à  $a_B$ , l'énergie coulombienne est inférieure à l'énergie de confinement et on parle alors de régime de confinement fort. Lorsque le rayon  $R$  est très inférieur à  $a_B$ , électrons et trous sont confinés séparément. On ne parle plus d'excitons mais de paires électrons/trous. L'énergie de confinement fournit le terme principal et l'énergie coulombienne, ignorée dans beaucoup de modèles à cause de sa moindre contribution, peut être traitée comme une perturbation. Il est impératif de prendre en compte cette interaction, bien que faible, pour certains semi-conducteurs comme par exemple le CdTe de structure zinc blende [12].

L'énergie fondamentale est donnée par la formule asymptotique de Kayanuma[ 27]:

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} + 0.218E_R \quad (\text{I.14})$$

Où  $\mu$  désigne la masse réduite de la paire électron/trou,  $E_R$  est l'énergie de Rydberg de l'exciton pour le matériau massif et  $E_g$  est l'énergie de la bande interdite du cristal massif.

Le deuxième terme représente l'énergie cinétique de l'électron et du trou et le terme suivant leur attraction coulombienne. Le dernier terme correspond à l'énergie de corrélation spatiale entre l'électron et le trou. Pour des nanocristaux en régime de fort confinement, on constate

une forte augmentation du gap énergétique et un déplacement des spectres optiques vers les hautes énergies.

### 3.5.3. Confinement intermédiaire

Lorsque le rayon de Bohr et de l'ordre de celui du nanocristal, et puisque la masse effective du trou est en général plus grande que celle de l'électron, le mouvement de l'électron est alors seul quantifié et le trou interagit avec l'électron dans le potentiel coulombien. Le rayon de Bohr de l'électron et le rayon de Bohr du trou sont donnés par :

$$a_e = \frac{4\pi\hbar^2 \varepsilon_0 \varepsilon}{m_e^* e^2} \quad (\text{I.15})$$

et le rayon de Bohr du trou par:

$$a_h = \frac{4\pi\hbar^2 \varepsilon_0 \varepsilon}{m_h^* e^2} \quad (\text{I.16})$$

Tels qu'ils obéissent à la relation :  $a_e + a_h = a_B$

On est ainsi dans le cas où le rayon du nanocristal serait plus faible que le rayon de Bohr de l'électron mais plus large que le rayon de Bohr du trou. Le confinement est important pour le mouvement des électrons, particules légères. Cependant, l'énergie coulombienne n'est plus négligeable devant l'énergie de confinement ; on parle alors du régime de confinement intermédiaire. L'interaction coulombienne non négligeable entre électron et trou va influencer le mouvement des trous. Ceux ci se déplacent essentiellement dans un nuage d'électrons fortement confinés qui produisent un potentiel coulombien moyen. Cette situation se produit pour les semi-conducteurs à gap direct. Et l'énergie de la première transition est donnée par :

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi}{2\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{\varepsilon R} \quad (\text{I.17})$$

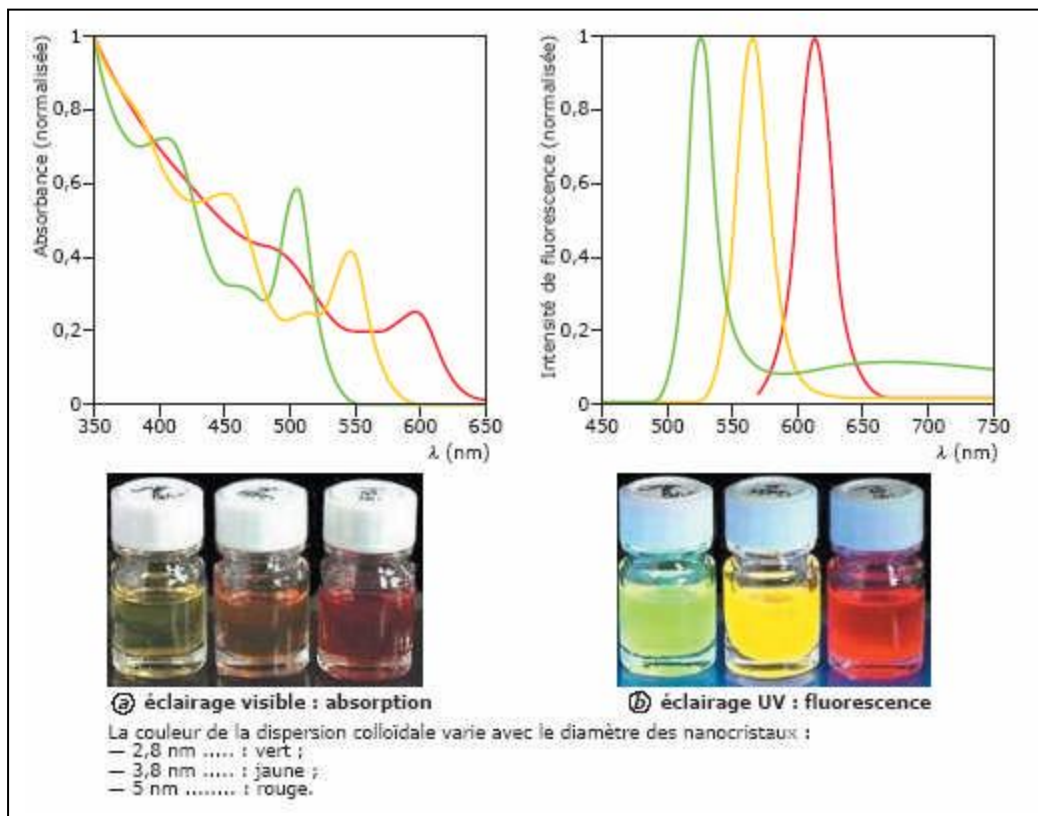
Un bon exemple des cristallites possédant ce régime de confinement est celui des cristallites de CdS dont le rayon moyen 40-50Å et leur rayon de Bohr de l'exciton est 30Å [28, 29].

## 3.6. Propriétés optiques

Le spectre d'absorption d'un nanocristal présente une longueur d'onde de seuil  $\lambda_g$ , déterminée par le gap ( $\lambda_g = hc/E_g$ ), ce seuil dépend de la taille du nanocristal, d'où un

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

décalage des spectres avec la taille (fig. I.10 A). Les spectres présentent une succession de pics correspondant aux différents états électroniques excités, pics dont la résolution dépend essentiellement de la dispersion de taille des nanocristaux. La couleur d'une dispersion colloïdale de nanocristaux observée en lumière visible est déterminée par ce spectre d'absorption. Le spectre de fluorescence présente, lui, une raie fine et symétrique qui se décale elle aussi avec la taille (fig. I.10 B). Cette fluorescence correspond à l'émission d'un photon d'énergie égale au gap par recombinaison de la paire électron - trou, l'éventuel excès d'énergie du photon d'excitation étant dissipé sous forme de chaleur. Cette émission étant très sélective en longueur d'onde, une dispersion colloïdale de nanocristaux sous éclairage ultraviolet présente une couleur pure. Les nanocristaux de sélénure de cadmium (CdSe) sont les plus emblématiques à ce titre (et les plus étudiés) car leur couleur de « fluorescence » varie du bleu au rouge avec la taille.



**Figure I.10 :** Absorption et fluorescence à température ambiante de dispersions colloïdales de nanocristaux de CdSe. [20]

### **4 .Elaboration des nanocristaux semi conducteurs**

L'élaboration de particules nanométriques peut être abordée de deux façons :

- soit par une réduction de matériau en petites particules (du haut vers le bas): cette démarche de miniaturisation est dite descendante (top-down).
- soit par un processus de nucléation et de croissance à partir d'atomes isolés (du bas vers le haut): cette démarche est dite ascendante (bottom-up).

La première approche est plus immédiatement exploitable. Cependant, la seconde approche qui permet de créer de nouveaux matériaux par une organisation contrôlée des briques élémentaires nanométriques, semble à long terme, plus prometteuse. Depuis seulement quelques années, la synthèse de ces matériaux cristallins de taille nanométrique est devenue accessible et plus ou moins maîtrisée.

Les procédés actuels permettant la construction de nano-objets sont classés en trois grandes catégories : les voies physiques, les voies chimiques et les méthodes mécaniques. Voici quelques exemples parmi les méthodes les plus couramment utilisées :

#### **4.1. Elaboration par voie physique**

L'élaboration de nano-particules peut être réalisée à partir d'une phase gazeuse extraite d'un matériau source par chauffage ou par bombardement (faisceau l'électron, pyrolyse laser). Dans la plupart des cas, la vapeur est refroidie par collision avec un gaz neutre et le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide afin d'éviter la croissance ou la coalescence des amas.

Le principal inconvénient de ces méthodes est la contamination des poudres qui est inhérente au processus même. Certains appareils d'élaboration disposent d'un sas réunissant la chambre de collecte des poudres et le dispositif de compaction afin d'éviter toute pollution atmosphérique. Une autre voie d'obtention de nano-poudres consiste à utiliser l'action de micro-ondes sur des poudres de taille millimétrique. Cette technique a comme avantage d'être non polluante et adaptée à une production en continu de poudres de toute nature. Des couches minces d'épaisseurs nanométriques peuvent également être réalisées par dépôt physique en phase vapeur (PVD) ou par croissance épitaxiale. [30]

#### **4.2. Elaboration par voie chimique**

Plusieurs techniques de fabrication par voie chimique sont couramment utilisées en industrie telles que les réactions en phase vapeur, les réactions en milieu liquide et les

techniques sol-gel. La méthode CVD est notamment employée pour réaliser des couches minces ou des matériaux nanostructurés. La synthèse en milieu liquide est le plus souvent effectuée à partir de solutions aqueuses ou organiques contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions d'équilibre physico-chimique. On distingue deux méthodes : la co-précipitation chimique, technique facile à mettre en oeuvre et la plus utilisée pour des productions industrielles à fort volume de matériaux de base bon marché.

L'hydrolyse permettant de produire des particules fines, sphériques avec une pureté améliorée, une meilleure homogénéité chimique et un contrôle de la taille des particules.

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions colloïdales et sont basées sur des réactions de polymérisation inorganiques. Ces techniques permettent de contrôler efficacement la taille des particules et l'homogénéité de leur distribution. Des pièces massives peuvent être produites ainsi que des dépôts.[31]

### **4.2.1. La synthèse hydrothermale :**

De manière générale, la synthèse hydrothermale est une technologie utilisée pour la cristallisation de matériaux ordinairement peu solubles dans des conditions normales de température et de pression. C'est une technique qui implique des réactions en milieu aqueux à température et pression élevées ( $T > 25^{\circ}\text{C}$  et  $P > 100 \text{ kPa}$ ) afin de cristalliser des matériaux inorganiques.

Les synthèses sont généralement effectuées sous pression autogène, ce qui correspond à la pression de vapeur au-dessus de la solution. Elle dépend de sa composition, de la température et du taux de remplissage de l'autoclave. Dans le cas de la croissance hydrothermale de monocristaux, une pression supplémentaire peut être ajoutée pour contrôler la solubilité et la vitesse de croissance. Les précurseurs utilisés peuvent être sous la forme de solution, gel ou suspension.[32]

Des additifs organiques ou inorganiques sont souvent utilisés pour contrôler le pH et à haute concentration pour favoriser la solubilité. D'autres permettent également de contrôler la morphologie des cristaux en jouant sur les vitesses de croissance des différentes faces cristallines.

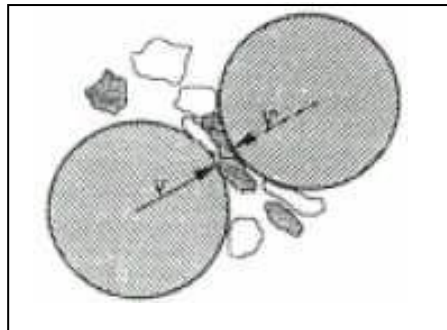
### **4.3. Elaboration par méthodes mécaniques**

La mécanosynthèse consiste à broyer des poudres de plusieurs alliages différents afin de réaliser un mélange à l'échelle du grain. Les mécanismes de fracture et de soudure mis en

jeu lors du broyage conduisent à une distribution nanométrique des structures et des hétérogénéités chimiques à l'intérieur de particules de taille micrométrique. Cette technique permet d'obtenir des poudres micrométriques nanostructurées en quantités relativement importantes (kilogrammes, voire tonnes), contrairement aux autres techniques. Des matériaux massifs nanostructurés peuvent être fabriqués par compactage et frittage de poudres nanométriques. Le frittage classique ne peut être mis en oeuvre car il conduit à un grossissement de grains très important.

### 4.2.1. Broyage mécanique par billes :

Le broyage mécanique par billes est utilisé pour préparer des nanomatériaux avec une grande quantité. Son principe est illustré par la figure 1-13. Les billes de carbure, de tungstène, d'un acier dur ou de céramique entrent en collision avec les grains de la poudre et appliquent donc une déformation mécanique sur cette poudre. Ces collisions répétées des grains de la poudre avec ces billes et les parois de l'enceinte facilitent leurs fragmentation, ce qui permet la réduction de leurs tailles jusqu'à l'obtention des tailles de l'ordre de quelques nanomètres [33].



*Figure 1.11 : Principe d'obtention des nanoparticules par broyage mécanique*

### 4.2.2. Mécanosynthèse

La mécanosynthèse ou broyage à haute énergie ne se ramène pas au seul broyage considéré comme une opération de réduction de la taille des particules ; mais comme son nom l'indique, en plus de la réduction de la taille elle permet la synthèse des matériaux. La difficulté actuelle réside dans la détermination des mécanismes fondamentaux gouvernant le procédé de la synthèse. En effet pour expliquer ou prédire l'évolution des systèmes au cours du broyage, des broyeurs ont été instrumentés et de nombreux modèles physiques ont été développés, utilisant de nombreuses hypothèses simplificatrices (chocs inélastiques, modèle à une bille, sans poudre...).

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

Cette technique permet de synthétiser des matériaux (composés alliages) nanostructurés par cobroyage soit à sec soit en présence d'un agent de contrôle du procédé ou d'un mélange de poudres d'éléments purs ou pré-alliés dans un broyeur à haute énergie [34].

Il faut donc faire appel à des techniques particulières comme le pressage isostatique à chaud ou la compaction par électrodécharge sous hautes pressions. Des techniques de forte déformation (torsion, extrusion...) sont également développées pour l'obtention de nanostructures.

*Chapitre II*

***MATIERES PREMIERES***

***ET TECHNIQUES***

***EXPRIMENTELES***

## 1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériaux polymères, avec une description sommaire de leurs principales propriétés physicochimiques tout en focalisant sur la polyépoxyde utilisés pendant ce travail, Nous présenterons quelques propriétés du matériaux nanocomposites, et nous présenterons ainsi quelques méthodes d'élaborations du matériau nanocomposite et les différentes techniques que nous avons utilisés pour les caractériser.

## 2. Matrices hôtes : les polymères

Les polymères sont des macrosécules constitués par l'enchaînement d'un grand nombre de molécules de taille beaucoup plus petite .les petites molécules qui se combinent les uns aux autres par des liaisons covalentes sont appelées monomères, et les réactions par les quelles elles se combinent sont appelées polymérisation.

Il existe deux grands types de polymère : Les homopolymères et les copolymères.

Les homopolymères sont obtenus par la répétition d'une seule unité constitutives.par opposition, les copolymères ont des chaînes comportant plus d'un type d'unité de répétition.

Le terme polymérisation désigne l'ensemble des procédés de formation de chaînes à partir de molécules plus petites (monomères) [35]. Il existe deux types de polymérisation : la polycondensation et la polymérisation en chaîne :

- Les **polymérisations par étapes**, souvent appelées **polycondensations**, pour lesquelles la formation de la macromolécule résulte de la réaction entre fonctions chimiques réactives portées par les molécules monomères ou polymères ;
- les **polymérisations en chaîne** pour lesquelles un centre actif initial unique (*ion*, *radical* ou *complexe organométallique*) porté par la chaîne en croissance, agit sur les molécules monomères et permet la formation d'une macromolécule.

Les premières se comportent comme de simples réactions équilibrées entre groupements fonctionnels réactifs alors que les secondes possèdent les caractéristiques des réactions en chaîne.

Les polycondensations interviennent dans la préparation des polyesters, polyamides, polyuréthanes, phénoplastes, aminoplastes, résines époxyde, etc.

Les réactions de polymérisation en chaîne interviennent dans la polymérisation des monomères éthyléniques (vinyliques, acryliques, allyliques, diéniques, etc.) et celle des hétérocycles et assimilés (oxiranes, lactames, lactones, siloxanes, aldéhydes, etc.)[36]

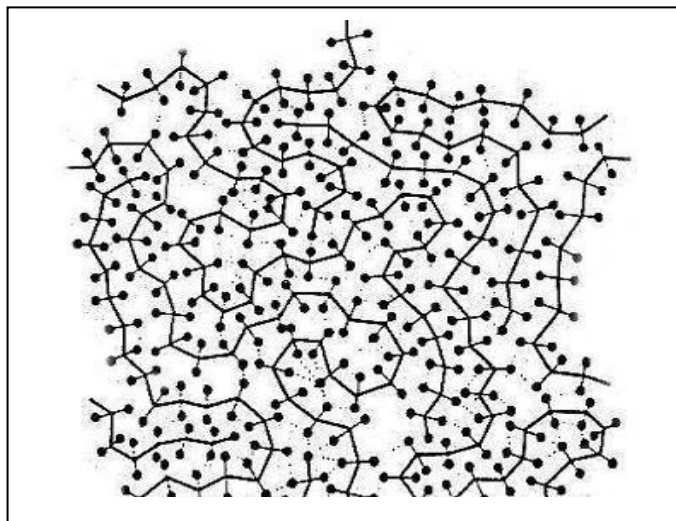
La préparation de certains polymères tridimensionnels (*thermodurs*) peut faire intervenir successivement les deux types de réactions.

## 2.1. Structure des polymères

Les polymères, qui sont constitués de macromolécules, présentent un arrangement plus ou moins régulier de ces molécules ; ils sont, soit amorphes, soit partiellement cristallisés.

### 2.1.1. *Polymères amorphes :*

Les polymères amorphes ont une structure moléculaire disposée aléatoirement (fig. II.1); ils n'ont pas de point de fusion précis mais se ramollissent progressivement au fur et à mesure que la température augmente. Ces matières changent de viscosité lorsqu'elles sont chauffées, mais ont rarement un flux aussi aisé que les matières semi-cristallines [37]. La transition vitreuse est le principal changement d'état intervenant dans les polymères amorphes. Il correspond au passage d'un état liquide surfondu à un état vitreux lors du refroidissement dans la région de la température de transition vitreuse  $T_g$  (glass transition temperature). Bien que ce phénomène ne corresponde pas à une transition de phase au sens thermodynamique du terme, il se manifeste par une variation importante des propriétés dimensionnelles, mécaniques, thermiques... [38].



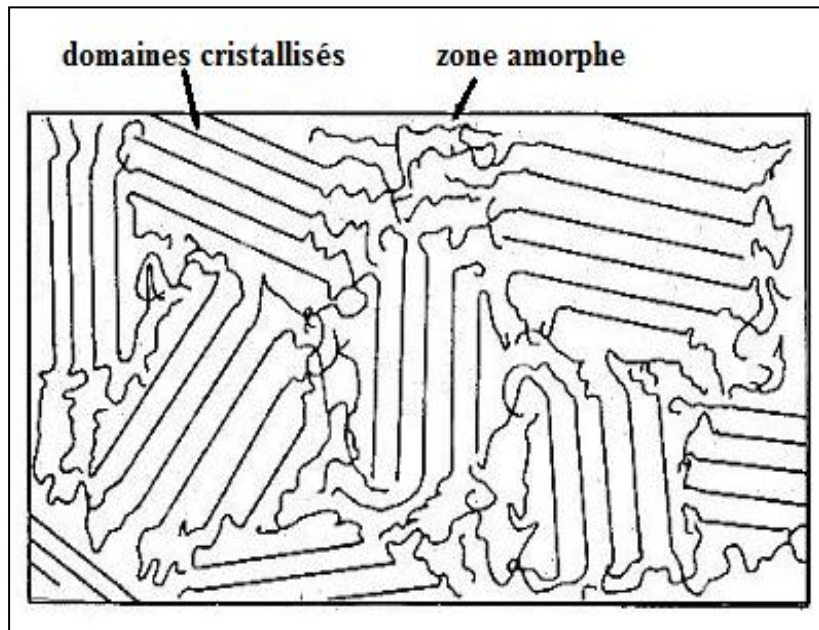
*Figure II.1: structure d'un polymère amorphe.*

### 2.1.2 *Polymères semi-cristallins*

Les deux facteurs responsables de l'apparition de zones cristallines dans certains polymères sont :

- l'existence de conformations stables des chaînes, elles même engendrées par une structure régulière;
- l'existence de chaînes porteuses de groupes capables d'interactions moléculaires fortes (liaisons hydrogène) ou des liaisons van der Waals leur permettant de s'organiser dans un encombrement minimal (état énergétique le plus stable).

Les mailles cristallines unitaires ainsi constituées s'assemblent dans des structures de plus grande taille qui peuvent prendre des formes de cristallites ou de sphérolites [39]. Les cristallites sont formées de chaînes repliées en forme d'accordéon; les parties rectilignes des repliements s'ajustent les unes contre les autres en empilements réguliers (fig. II.2); les dimensions des cristallites sont de quelques dizaines de nanomètres. Les sphérolites sont des structures à symétrie circulaire issues de l'association de cristallites; leur diamètre peut varier de quelques micromètres à quelques millimètres.



*Figure II. 2: structure d'un polymère semi cristallin.*

Une sélection de polymères utilisés comme matrices pour les nanocomposites est présentée dans le tableau II.1.

Polymère	Structure	Remarques
poly (acide acrylique) <sub>n</sub>	(-CH <sub>2</sub> - CHR-) <sub>n</sub> , R =COOH	soluble dans l'eau, sites de coordination pour les espèces
Polyacrylamide	(-CH <sub>2</sub> - CHR-) <sub>n</sub> , R =CONH	soluble dans l'eau
Polyaniline	(-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - NH-) <sub>n</sub> ,	matrice électriquement Conductrice
Polyéthylène	(-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -) <sub>n</sub> ,	particulièrement attractives pour des techniques à base de polymères
poly (oxyde d'éthylène)	(-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -O-) <sub>n</sub>	soluble dans l'eau
Polypropylène attractives	(-CH <sub>2</sub> - CHR-) <sub>n</sub> , R =CH <sub>3</sub>	particulièrement pour des techniques à base de polymères
Polystyrène	(-CH <sub>2</sub> - CHR-) <sub>n</sub> , R =C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	soluble dans de nombreux solvants organiques
alcool polyvinylique	(-CH <sub>2</sub> - CHR-) <sub>n</sub> , R =OH	soluble dans l'eau, sites de coordination pour les espèces inorganiques

*Tableau II.1: Exemples de matrices polymères appliquées dans les nanocomposites [40]*

## 2.2. Cas des matrices époxydes

Les résines époxydiques sont des composés thermodurcissables comportant au moins deux fonctions époxydiques. Ces résines conduisent à des systèmes tridimensionnels par homopolymérisation ou par copolymérisation avec d'autres composés appelés « durcisseurs ».

Un point de vocabulaire est maintenant nécessaire car le terme « résine époxy » peut faire double emploi. En effet, il peut être utilisé pour désigner à la fois la résine époxy de départ (prépolymère) et la résine qui s'est durcie lors de sa réticulation. Il faut donc distinguer ces deux cas en utilisant les termes « prépolymère époxy » ou « composé (poly)époxydique » pour le prépolymère et les termes « résine », « résine époxy », « résine époxy réticulée » ou « résine époxy durcie » pour le matériau résultant de la polymérisation du prépolymère.

Leur champ d'application est très vaste car il comprend les peintures et les revêtements, les adhésifs, les produits pour la marine et les structures off-shore, les composants électroniques. [41]

D'autres ajouts peuvent être additionnés et sont sélectionnés selon le domaine d'application de la résine, tels que les diluants qui sont utilisés dans la formulation de la résine époxy pour réduire la viscosité ou à éliminer les solvants. Ces ajouts permettent à la résine époxyde d'être

la famille la plus polyvalente des résines, parce qu'ils peuvent être facilement modifiés pour atteindre largement des propriétés différentes. Cette modification peut être réalisée par :

- La Sélection d'un prépolymère approprié ou une combinaison de différentes familles de prépolymère.
- La sélection d'un agent de durcissement et de mécanisme de réaction associé.
- L'addition simple des charges organiques ou inorganiques et les composants. [42]

### 2.2.1. Constituants de la résine époxyde

**Prépolymère** : D'une façon générale les prépolymères sont caractérisés par les facteurs suivants :

$n$  : est le degré de polymérisation qui dépend du rapport molaire entre l'épichlorhydrine et le diphénylpropane (les deux produits pour la synthèse de monomère).

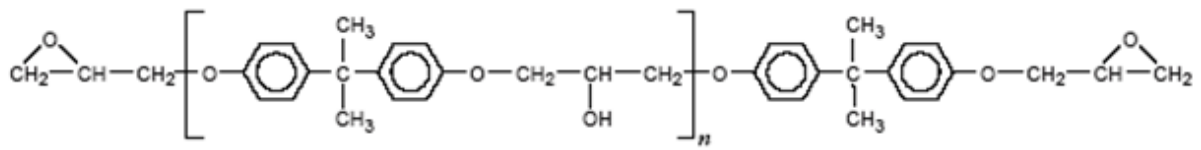
Suivant sa valeur, la molécule est plus ou moins longue, et la viscosité du produit en est alors modifiée :

- Si  $0 < n < 1$  : la résine époxyde est liquide ;
- Si  $1 < n < 1,5$  : la résine est très visqueuse ;
- Si  $n > 1,5$  : la résine est solide.

**$M_n$  (g/mol)** : représente la masse molaire du prépolymère :  $M_n = 340 + 248n$  ;

Selon le nombre de fonctions époxydes que possède le prépolymère (2, 3 ou 4), celui-ci est bi, tri ou tétra-fonctionnel. Il existe de nombreux prépolymères époxydes, le plus connu d'entre eux étant la DGEBA. C'est le premier prépolymère époxyde apparu sur le marché et le plus répandu puisqu'il constitue à lui seul 95 % de la production mondiale [43]. Donc, dans la plupart des cas, les résines époxydes réticulent avec un durcisseur pour former un réseau tridimensionnel, qui est stable et, de ce fait, infusible. La Figure II.3.

Présente un exemple de molécule mère pour former une résine époxy appelée DGEBA (diglycidyléther du bisphénol A, avec 'A' pour Amine). La molécule mère se compose d'une succession de groupements qui se répètent ( $n$  fois) de manière périodique sur une chaîne linéaire présentant des groupements époxyde aux extrémités. D'après, la valeur de l'indice  $n$  définit la longueur de la macromolécule et influence sa viscosité.

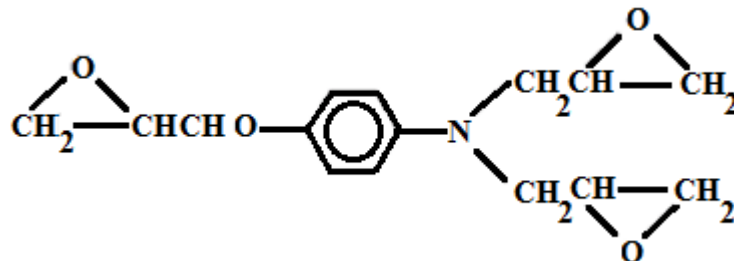


*Figure II.3: Molécule de DGEBA (diglycidyléther du bisphénol A)*

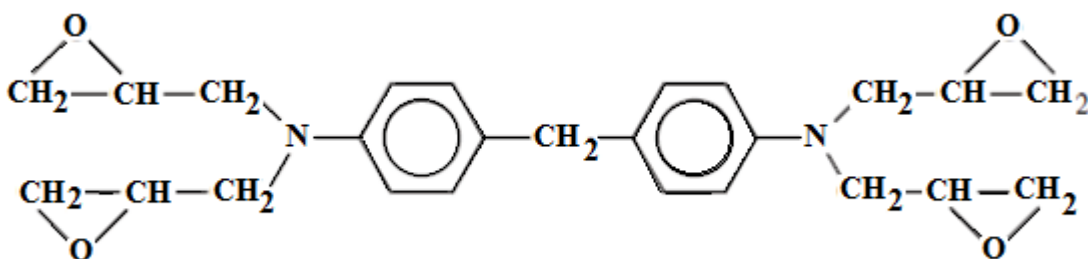
Il existe d'autres époxydes multifonctionnelles avec des fonctionnalités de trois et quatre tel que :

**Epoxyde phénolique**, obtenue par polycondensation d'un phénol et d'un aldéhyde en milieu alcalin. Après réaction, un réseau tridimensionnel se forme, constitué par des ponts méthylènes.

**Triglycidyle p-amino phénol (TGAP)** : c'est une résine trifonctionnelle appelée TriGlycidylétherdu Para-AminoPhénol(TGPAP). Cette résine est très utilisée pour la fabrication des prés imprégnés et des adhésifs, sa formule chimique est la suivante :



**Tétraglycidyl l'éther de 4,4 diaminodiphénylméthane (TGDDM)** : Résines époxydes à base d'amines aromatiques. Ces résines ont d'excellentes propriétés thermiques, sa formule se présente ci-dessous.



**2.2.2. Le durcisseur**

Le durcisseur est un agent de réticulation qui, par réaction chimique avec les groupements époxydes, permet l'ouverture du cycle époxyde et réagit avec le prépolymère pour en relier les chaînes en un réseau tridimensionnel réticulé. Ils peuvent être de nature chimique très variable (amine, anhydride...). Le choix d'un durcisseur est un compromis entre plusieurs caractéristiques :

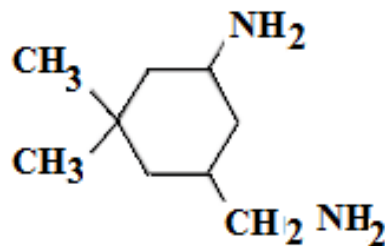
- Durée de vie en pot du mélange ;
- Réactivité du système lors de la mise en œuvre ;
- Viscosité du mélange réactif ;
- Propriétés finales :  $T_g$ , module, reprise d'eau, etc.

Les durcisseurs amines sont les plus couramment utilisés ; ces amines sont présents dans des polyamines de plusieurs familles : aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques. Les durcisseurs se distinguent par leur fonctionnalité (nombre de groupements amines) et par la nature chimique des liens entre fonctions amines réactives. [44] Les principaux durcisseurs employés sont :

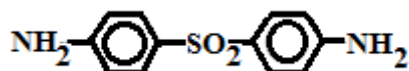
Le diéthylène triamine (DTA), un polyamine aliphatique de formule chimique :



L'isophorone diamine (IPD), un diamine cycloaliphatique primaire de formule chimique:



La 4.4 Diamino Diphenyl Sulfone, (DDS), une diamine aromatique primaire rigide de formule chimique :



L'hexaméthylène diamine (HMDA), une diamine aliphatique primaire flexible de formule chimique :



### ***2.2.3. Mécanisme réactionnel époxy/amine***

Dans la plupart des cas, on fait réagir un durcisseur avec la résine pour former un réseau tridimensionnel. Le durcissement se fait : soit par homopolymérisation (action d'amorceurs), soit par copolymérisation (avec des agents réticulant de différents types) [46].

La synthèse d'un polymère époxyde est une réaction de réticulation, c'est à dire la formation d'une structure tridimensionnelle par réactions chimiques entre le prépolymère époxyde et un ou plusieurs durcisseur(s).

Le processus de durcissement est polyaddition c'est-à-dire qu'à chaque élément de base de la résine doit correspondre un élément de base du durcisseur, dans ce cas, la masse des réactifs est égale à la masse solide produite. Si le rapport du mélange n'est pas respecté avec précision, il y a des éléments de base de l'un des composants qui n'ont pas réagi lors de la réticulation, ce qui provoque une diminution de la résistance mécanique .

Les réactions entre époxyde et diamine peuvent être décrit en trois étapes :

#### ***Réactions (1) et (2)***

La réaction d'un groupe époxyde avec une amine primaire produit un alcool secondaire et une amine secondaire (réaction 1). L'amine secondaire réagit à son tour avec un groupe époxyde pour donner une amine tertiaire et deux alcools secondaires (réaction 2) Figure II.4. A chaque réaction entre un époxyde et un hydrogène d'amine, il y a formation d'un groupement hydroxypropyléther. Ces séquences jouent un rôle primordial sur les propriétés du matériau à température ambiante.

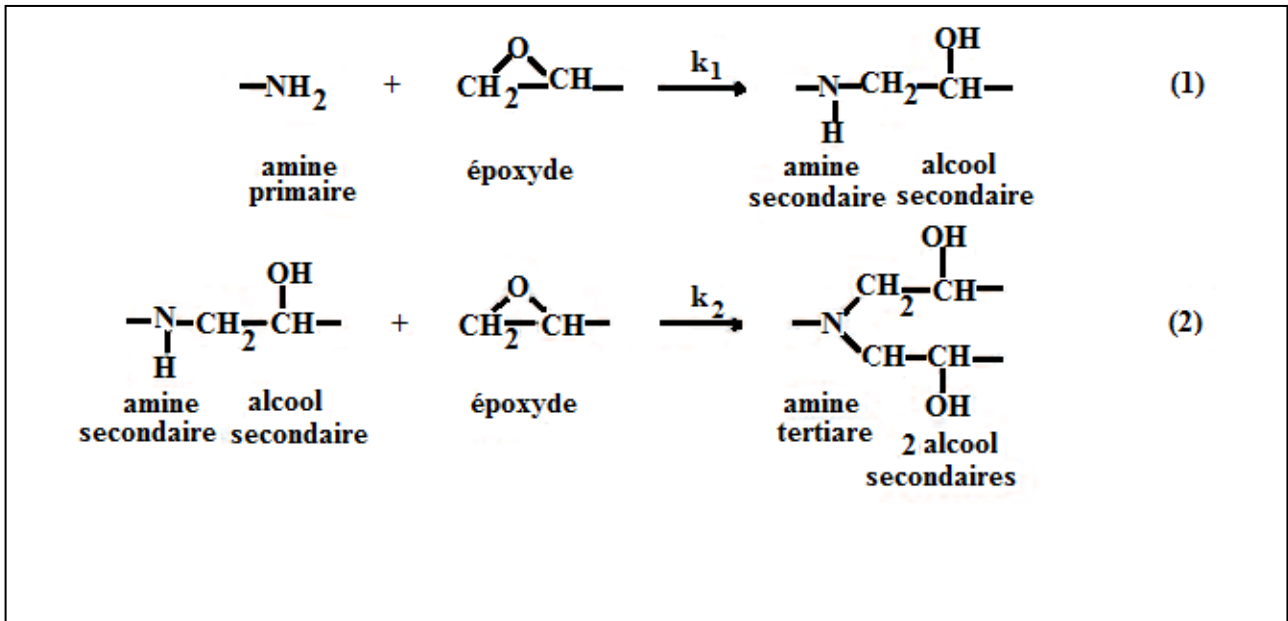
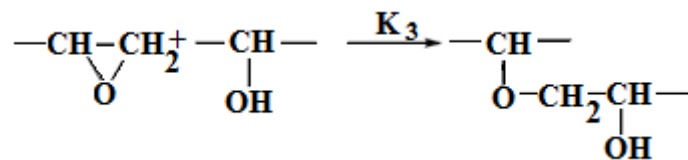


Figure. II.4 Réactions 1 et 2 lors de la réticulation.

La réactivité des amines dépend de leur basicité, les amines aliphatiques sont les plus réactives et les amines aromatiques les moins réactives. Les réactions (1) et (2) se font suivant le même mécanisme.

### Réactions (3)



Cette réaction correspond à l'homopolymérisation des groupes époxydes, catalysée par les amines tertiaires formées par la réaction (2). Elle a lieu à haute température ou lorsque le mélange présente un large excès d'époxyde. Dans les cas ordinaires, les amines tertiaires sont encombrées stériquement, ces réactions sont peu probables en l'absence de catalyseur, la plus part du temps cette réaction est négligée [47].

### 2.2.4. Transformation structurales : Diagramme TTT

La réaction d'un thermodurcissable fait intervenir deux transformations structurales majeures : la *gélification* et la *vitrification*. Le terme de gélification marque le passage de

l'état initial liquide ou visqueux selon les formulations, à l'état caoutchoutique. Ce phénomène est lié à la brutale augmentation des masses molaires moyennes du réseau en formation. A ce moment, le volume réactionnel est occupé par une molécule tridimensionnelle. La vitrification traduit le passage de l'état liquide ou caoutchoutique à un état vitreux. C'est le moment où la température de transition vitreuse du système est du même ordre de grandeur que la température de réaction et donc la réaction est contrôlée par la diffusion. Cette transformation peut intervenir avant ou après la gélification suivant la température de réaction.

Le diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) résume tous ces phénomènes (cf. fig.II.5) [48].

On peut y distinguer trois températures caractéristiques :

$T_{g0}$  : la température de transition vitreuse du mélange initial ; en dessous de cette température, le système ne réagit pas et peut être conservé pour une longue durée.

$T_g(\text{gel})$  : la température qui correspond à l'intersection des deux courbes : la courbe de gélification et celle de la vitrification.

$T_{g\infty}$  : la température de transition vitreuse maximale du système.

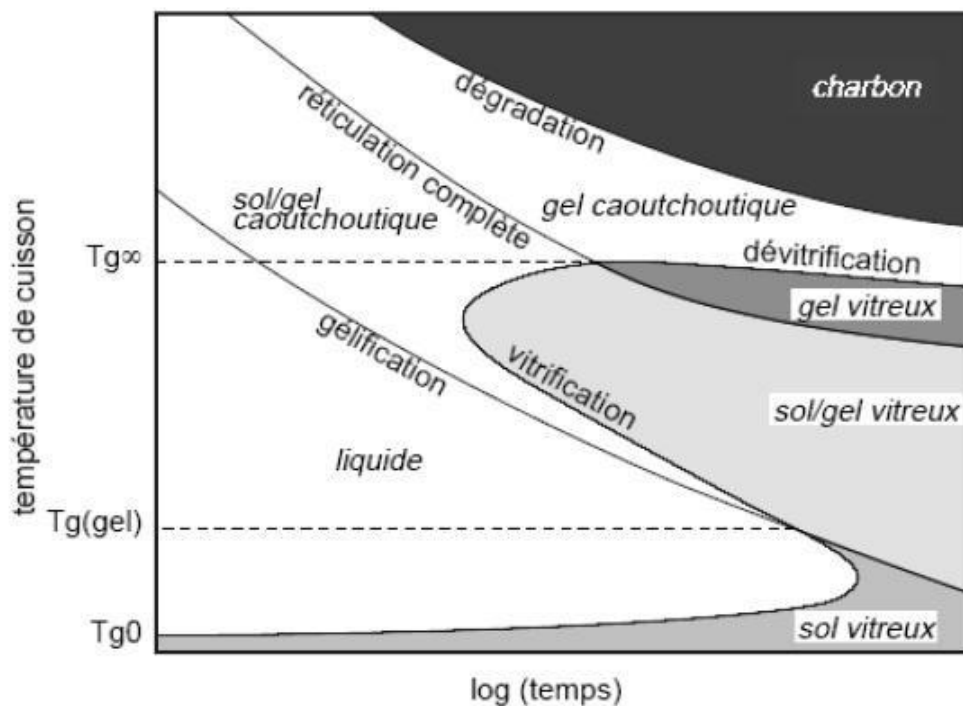


Figure. II.5 : Diagramme Théorique TTT (Temps-Température-Transformation) [49]

### 3. Matériaux nano composites

Le terme **nanocomposite** définit un matériau constitué d'une matrice solide (métal, céramique, polymère...) dans laquelle des nano-objets sont incorporés. La définition ne précise pas si la dispersion doit être homogène ou non. Il importe toutefois de signaler que les propriétés macroscopiques d'un nanocomposite dépendent fortement du caractère homogène ou non de la dispersion. Les buts recherchés par l'incorporation de nano-objets sont multiples et variés. Il peut s'agir d'un renforcement du matériau par rapport à certaines dégradations dont notamment la corrosion ou l'abrasion, l'amélioration de propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction ou bien la dureté, ou encore l'amélioration de propriétés physiques comme la conductivité électrique ou thermique [50]. Ces améliorations rendent les nanocomposites intéressants et prometteurs pour les applications présentes et futures.

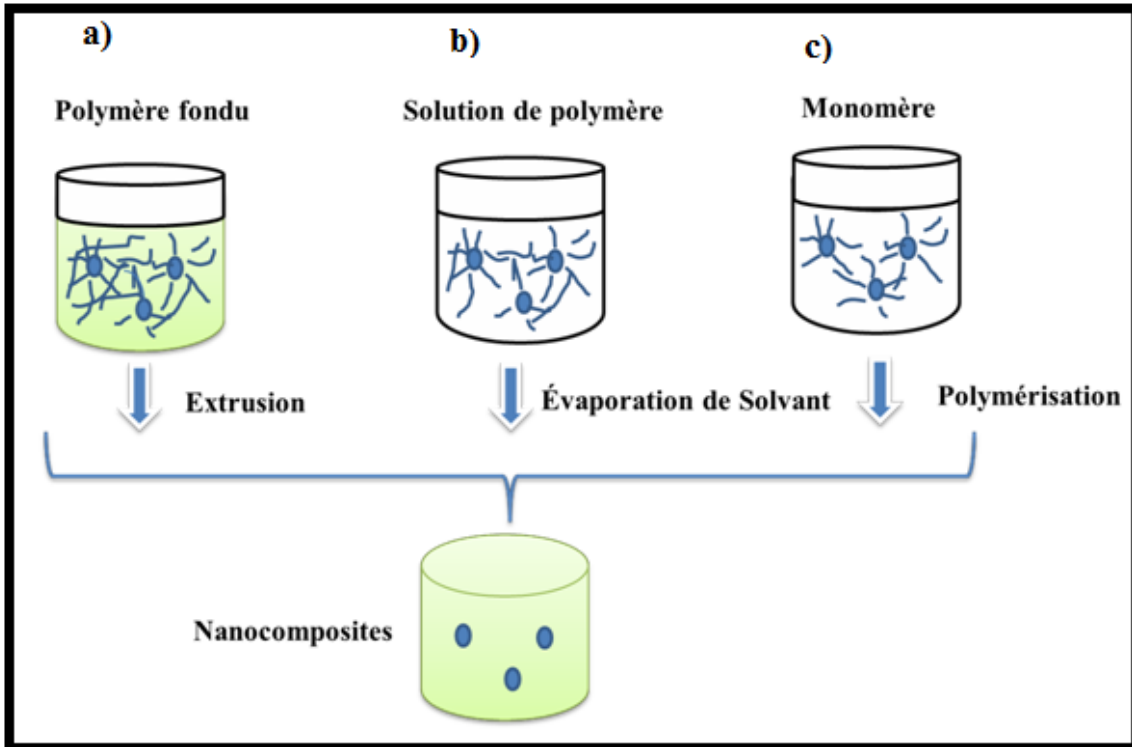
#### 3.1. Nanocomposites à matrice polymère :

Les propriétés des matériaux composites sont très influencées par le degré de mélange entre la matrice organique et la phase inorganique. Cette dernière est, en général, une charge minérale.

Dans le cas des composites « classiques » de type fibreux, la taille des renforts conduit fréquemment à un endommagement critique prématuré sous sollicitation mécanique qui provoque une fragilisation rapide du matériau et une opacification très préjudiciable pour des verres organiques. Par contre, une structure fibrillaire favorisera plutôt rigidité et résistance. Du fait de leur très petite taille, des renforts de silice, sphériques, augmentent la rigidité du composite tout en conservant la transparence de la matrice. Cela explique l'intérêt porté, ces dernières années, aux nanocomposites dans lesquels les deux phases (matrice polymère et charge minérale) sont combinées à une échelle nanométrique. Lorsque la dispersion est maîtrisée, les particules sont trop petites pour provoquer une opacification du matériau et cette dispersion, à une échelle fine des particules, limite fortement l'endommagement macroscopique du matériau. Les premières études effectuées sur ces matériaux ont mis en évidence une amélioration globale des propriétés physiques et chimiques, et ce à faible taux de renforts. C'est pourquoi de nombreuses équipes de recherche dans le monde concentrent leurs efforts sur l'élaboration de nouveaux systèmes polymères nanocomposites. De nombreux types de nanocharges sont utilisés dans le cas des matrices organiques thermoplastiques et thermodurcissable [51].

### 3.2. Voies d'élaboration d'un matériau nanocomposite

Les méthodes d'élaboration des nanocomposites polymères sont toutes basées sur une première étape de dispersion des nanoparticules dans un liquide, elles diffèrent toutefois par le type de phase organique [52] et par le traitement à effectuer ensuite : traitement thermique, élimination du solvant éventuel. La figure II.6 illustre les différentes voies possibles pour élaborer des nanocomposites polymères.



*Figure II.6 : Méthodes d'élaborations des nanocomposites polymères : a) mise en oeuvre dans le fondu, b) mise en solution et c) polymérisation in situ [52]*

- **polymérisation in Situ** : cette méthode consiste à disperser des nanoparticules dans des solutions adaptées de monomères [55] puis à effectuer une polymérisation classique afin d'obtenir des nanocomposites. L'équipe de S. Kaskel [55] par exemple a employé cette voie en 2005 pour préparer des nanocomposites transparents à base de  $\text{SiO}_2/\text{PMMA}$ . Cette équipe a d'abord préparé des micelles inverses à base d'eau, de tensioactif (AOT) et de monomère (MMA) puis elle a réalisé la préparation des nanoparticules de silice à l'intérieur des micelles par sol-gel. Elle a ensuite rajouté un initiateur pour effectuer la polymérisation (Fig. II.7).

On peut regrouper ces voies en trois familles (Figure. II.6) :

- **mise en oeuvre dans le fondu** : une des techniques classiques pour préparer des composites polymères consiste à disperser des particules dans un polymère, généralement un

thermoplastique, à l'état fondu. La dispersion des particules est améliorée si elles sont fonctionnalisées par des molécules organiques dont la nature chimique est compatible avec celle du polymère. Cette méthode est largement utilisée pour intégrer des nanoparticules d'argiles dans des polyoléfines par exemple. Des groupements fonctionnels cationiques tels que les sels d'ammonium sont utilisés pour modifier la surface des particules et produire ainsi des organo-argiles afin d'obtenir une dispersion homogène dans la matrice [53].

- **mise en solution** : cette méthode consiste à disperser des nanoparticules dans une solution polymère à l'aide d'un solvant adéquat, puis à évaporer ce solvant pour former des films ou des feuilles nanocomposites. Les films minces, sous forme de poudre généralement préparés par spin-coating, ont une épaisseur entre 1 et 100 nm. La solubilité du polymère et la dispersibilité des nanoparticules dans le solvant sont cruciales pour obtenir un matériau homogène. Par exemple, l'équipe de Joseph Lik Hang Chau [54] a utilisé cette méthode en 2007 pour préparer des films nanocomposites transparents avec un indice de réfraction élevé. Ces films peuvent être utilisés dans les composants optiques. Cette équipe a d'abord modifié la surface des nanoparticules  $\text{TiO}_2$  avec l'acide acétique, ensuite elle les a dispersées dans le tétrahydrofurane (THF) puis incorporées dans une matrice polymère (époxy) qui possède un indice de réfraction autour de 1,56. La dispersion a été améliorée par agitation mécanique. Les films, obtenus par spin coating, sont transparents dans le domaine visible et présentent un indice de réfraction compris entre 2,19 (pour 10 % en poids de  $\text{TiO}_2$ ) et 2,38 (pour 30 % en poids de  $\text{TiO}_2$ ).

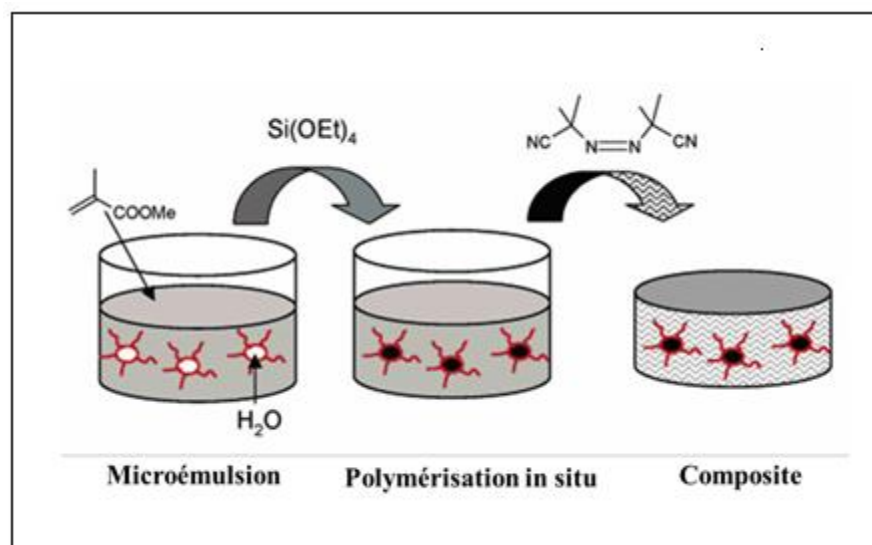


Figure II.7: Préparation in-situ des nanoparticules inorganiques dans des micell inverses pour l'élaboration de nanocomposites polymères [55]

## 4. METHODES DE CARACTERISATION

### 4.1. Diffraction des rayons X(DRX)

La diffractométrie de rayons X est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains. Son principe repose sur la relation de Bragg [56] :

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda$$

Avec :

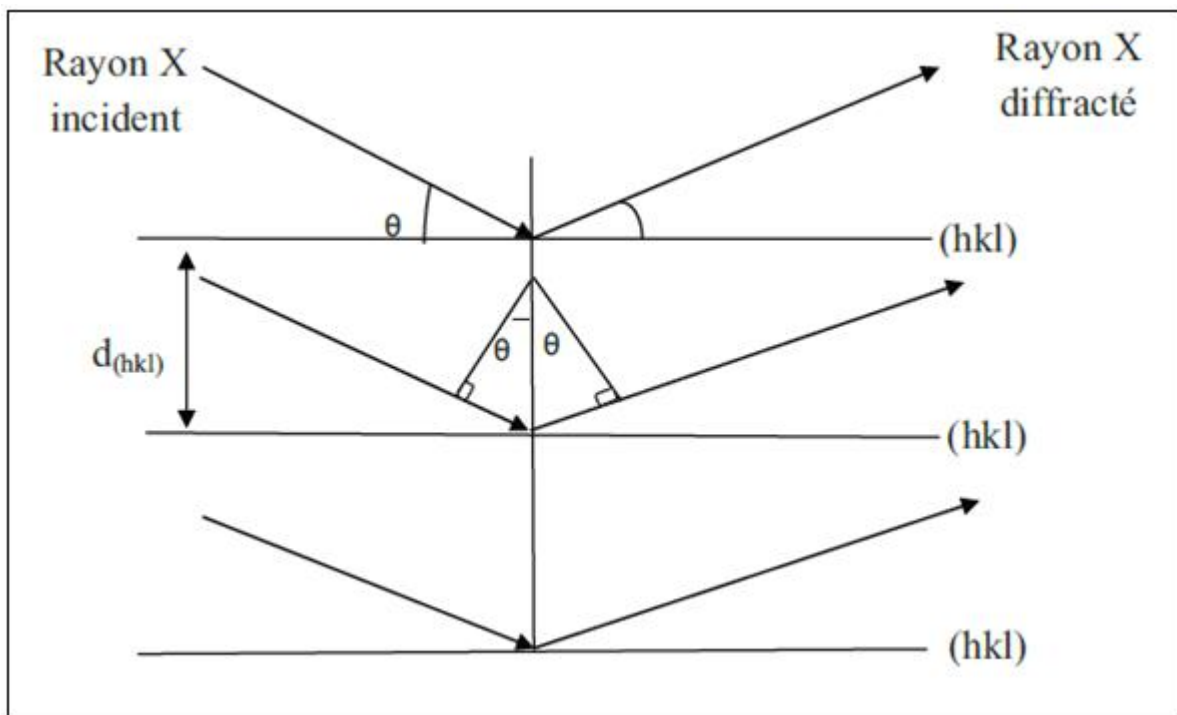
$d_{(hkl)}$  : distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl)).

$\theta$  : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

$n$  : ordre de la diffraction.

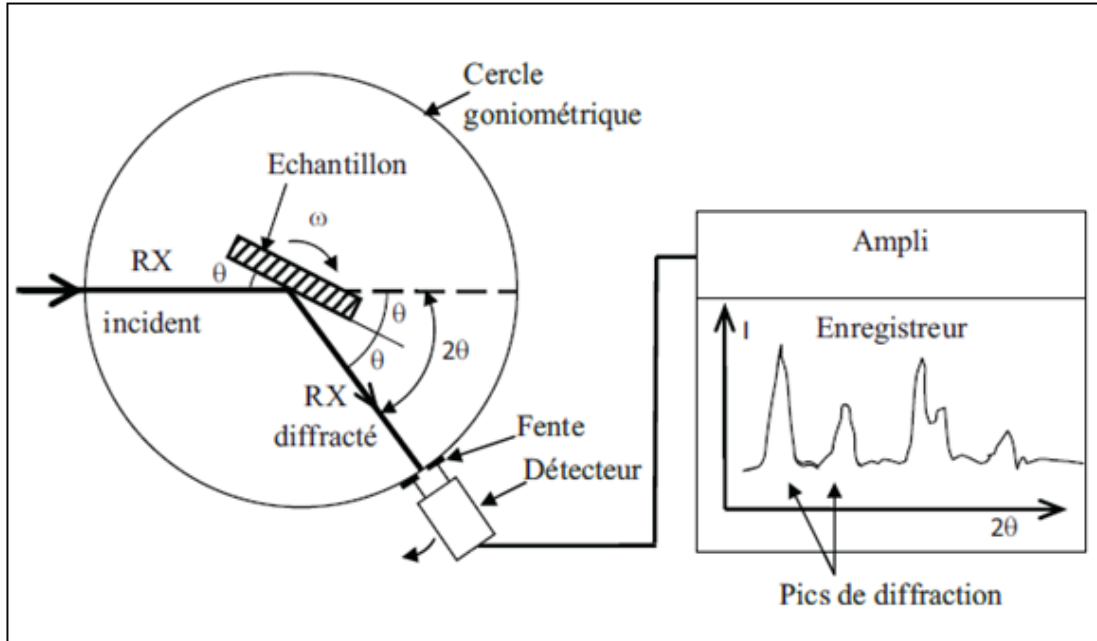
$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Cette relation prévoit les directions de diffraction des rayons X lorsqu'ils irradient un matériau cristallin en fonction de la distance inter-réticulaire (Figure II.8).



**Figure II.8.** Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices  $h$ ,  $k$  et  $l$  d'un cristal.

Il existe plusieurs types de montage avec différentes configurations géométriques. La méthode de Bragg-Brentano est la plus couramment utilisée, et c'est sous cette configuration que nos échantillons ont été étudiés [56]. Le dispositif expérimental est représenté à la Figure II.9.



*Figure II.9. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.*

Ce montage comprend un tube à rayons X monochromatiques, un porte-échantillon, un détecteur de rayons X et un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur. Les rayons X incidents émis par l'anticathode sont diffractés par l'échantillon. Le détecteur de photons X mesure l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle  $2\theta$  qu'il forme avec le faisceau de rayons X incidents. On obtient donc des diagrammes de diffraction appelés diffractogrammes qui représentent l'intensité de photons diffractés en fonction de  $2\theta$ . Ainsi, à l'aide des tables qui existent dans les bases de données (fiches ASTM – American Society for Testing Materials), on peut procéder à l'identification de la phase et des paramètres de mailles correspondant à ces diffractogrammes [57].

#### 4.2. Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis)

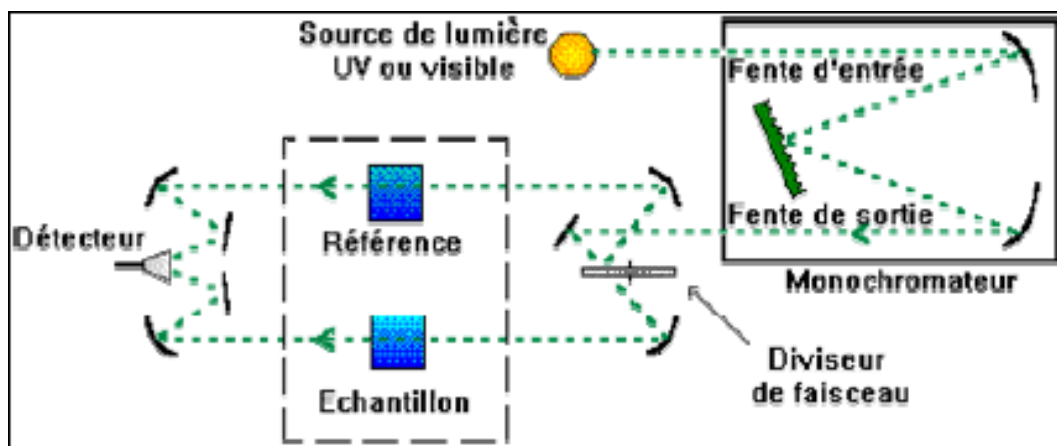
La caractérisation par absorption optique permet de vérifier la présence des nanocristaux semi-conducteurs dans le mélange réactionnel puisque ces objets possèdent des niveaux d'énergie discrets [58], ce qui se traduit par la présence de pics d'absorption sur le spectre. La position des pics d'absorption donne ensuite l'énergie des niveaux excités. Cette

méthode est devenue un outil important pour mettre en évidence les effets de confinement quantique induits par la faible taille des cristallites.

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur le changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue [59]. En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière monochromatique. Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages.

Cette technique permet d'avoir des informations sur les transitions électroniques élémentaires qui se situent aux voisinages du bord fondamental d'absorption notamment les transitions excitoniques. Elle nous permet de déterminer la zone de résonance excitonique du matériau. Les mesures d'absorption de nos échantillons nous donnent la densité optique pour différentes longueurs d'ondes de l'excitation incidente

Dans notre travail, on s'intéresse aux cristallites semi-conductrices sous l'effet du confinement. Les niveaux d'énergies sont alors discrets et déplacés vers les hautes énergies. Les raies d'absorption excitoniques correspondantes vont nous permettre ainsi de déterminer la taille moyenne des nanocristaux absorbants. La formation des nanocristaux de différentes tailles, donne lieu à une bande d'absorption excitonique relativement large. La position spectrale et la largeur de cette bande d'absorption nous permettent d'estimer la valeur moyenne de la taille ainsi que la dispersion de taille de nos échantillons. Le principe du spectrophotomètre est schématisé sur la figure (II.10)

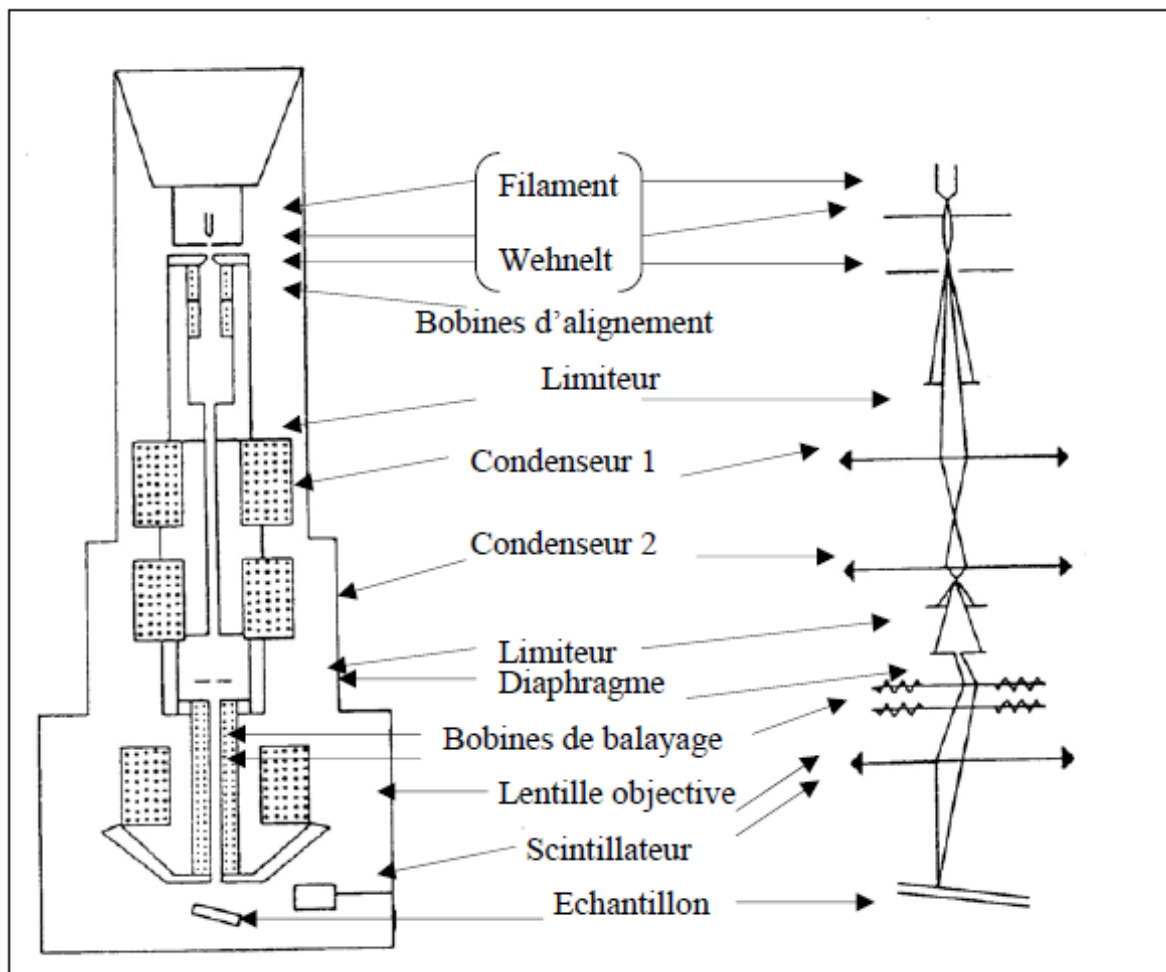


*Figure II.10 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux.*

### 4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un instrument de base pour l'étude des surfaces. Ce statut est justifié par son gain, qui est nettement supérieur à celui du microscope optique, aussi bien en profondeur de champ qu'en résolution latérale.

Le principe de fonctionnement d'un MEB classique, figure II.11, est basé sur l'interaction électron-matière qui résulte du bombardement de l'échantillon par un faisceau électronique. Ce dernier est généralement produit par un canon à électrons porté à une tension élevée (quelques dizaines de kV).



*Figure II.11 Schéma de fonctionnement du microscope électronique à balayage [60].*

*Chapitre III*

***ELABORATION ET  
CARACTERISATION DES  
NANOCOMPOSITES***

## 1. Introduction

La première partie de ce chapitre est consacré à la description des différentes étapes pendant l'élaboration des échantillons étudiés dans ce travail (la poudre de ZnO, les films de polyepoxyde pur et le Nano matériau composite ZnO/EP). Et la deuxième partie de ce chapitre comporte les résultats d'analyse des matériaux synthétisés par les différentes méthodes de caractérisations physico-chimiques, à savoir :

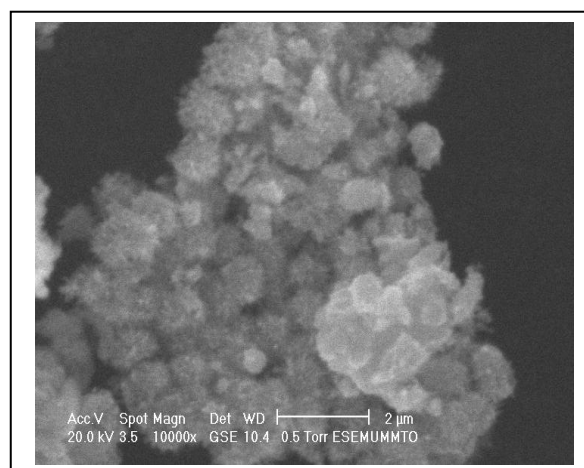
- La diffraction des rayons X (DRX),
- La microscopie électronique à balayage (MEB),
- La spectroscopie UV-visible.

## 2. Synthèse de la poudre de ZnO

La poudre nanocristalline de ZnO destinée à être dispersée dans le film de l'époxy a été synthétisé par un procédé sol-gel dans lequel on utilisant l'acétate de zinc dihydrate  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  comme précurseur de Zn. En suite un gramme (1g) de  $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est ajouté à 50 ml d'éthanol et le mélangea est porté sous agitation vigoureuse à température ambiante (25°C) pendant 10 min.

Après 10 min la solution est agitée ensuite chauffée jusqu' a 50°C pendant 5h. L'obtention d'une poudre blanche de ZnO ayant des particules de taille nanométrique est réalisée par l'augmentation de la température du mélange jusqu' a 100°C et séchage dans un four à 200°C pendant 5h.

La figure III. 1 montre l'image micrographique obtenue par MEB des nanoparticules de ZnO. L'image MEB montre que la distribution des nanoparticules de ZnO est aléatoire et de forme non sphérique. On observe aussi des agrégats qui sont formés grâce à l'agglomération des nanoparticules.



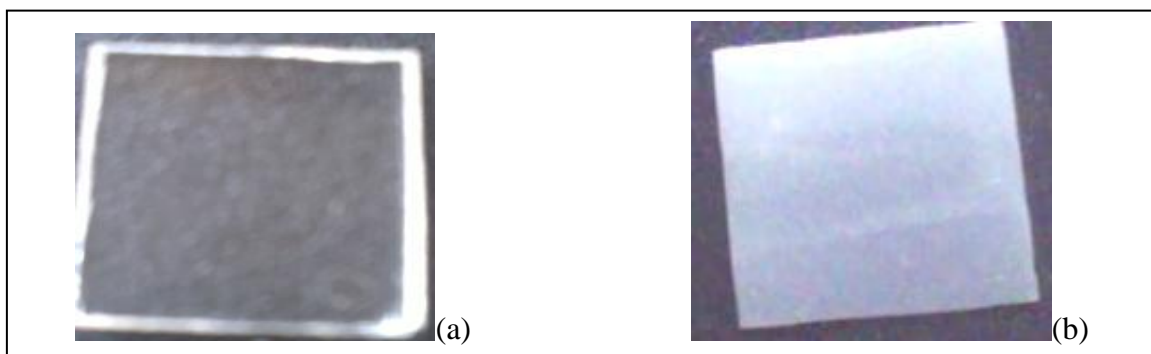
**Figure III.1:** Photos MEB de ZnO.

### 3. Elaboration des films de polyépoxyde pur et dopé

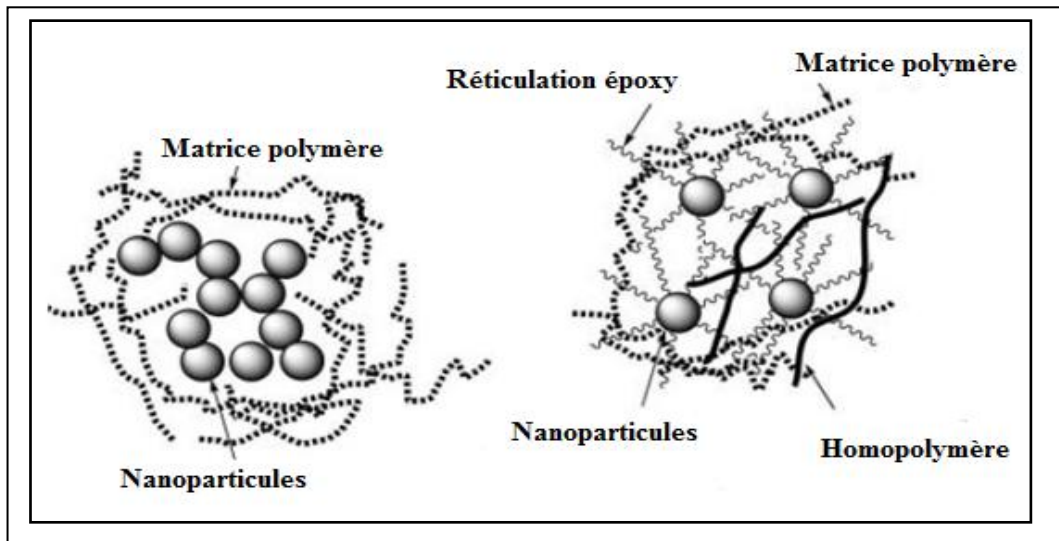
On mélange 20 g de prépolymère de type DGEBA avec 10g de durcisseur de type DTA dans un récipient en plastique. Le mélange est bien agité manuellement à l'aide d'une spatule en inox. Après séchage, on obtient des films transparents d'épaisseur d'environ 200  $\mu\text{m}$ , qui serviront d'échantillons témoins.

Pour la préparation des échantillons dopés nous avons adopté le principe de dopage de type hôte-invité (guest-host). Ce type de système correspond à la dispersion des nanoparticules de dopage dans le polymère à l'état de polymérisation ; dans cet état, Dans un flacon propre, on mélange 0,3g de la poudre de ZnO avec 20 g de prépolymère époxyde de type DGEBA et 10 g de durcisseur de type DTA. Le mélange époxyde/amine/NCs de ZnO est réalisé manuellement à l'aide d'une spatule à température ambiante. Le liquide visqueux homogène d'une couleur blanche a été obtenu. Le mécanisme de la dispersion des nanoparticules de ZnO dans une matrice d'époxy pour produire nanocomposite ZnO /EP est représenté sur la figure III.3 .À la fin, on verse la solution obtenue dans une boite et après le séchage à température ambiante 24h, on obtient des films d'une épaisseur d'environ 200  $\mu\text{m}$ .

Une dernière opération de séchage consiste à porter le film à une température proche de sa température de transition vitreuse. Cette opération permet l'évaporation totale des traces de solvant encore présentes dans le polymère et d'homogénéiser la structure du film alors ramolli. La figure III.2 présente des photographies d'un échantillon témoin de polyépoxyde pur (a) et d'un échantillon de polyépoxyde dopé ZnO/EP (b).



**Figure. III. 2:** Photographies de deux échantillons (a:EP pur, b:ZnO/EP).



*Figure. III.3 : Mécanisme de dispersion des agglomérés de NCs de ZnO dans la matrice de l'époxyde.*

#### 4. Caractérisation morphologique par le MEB :

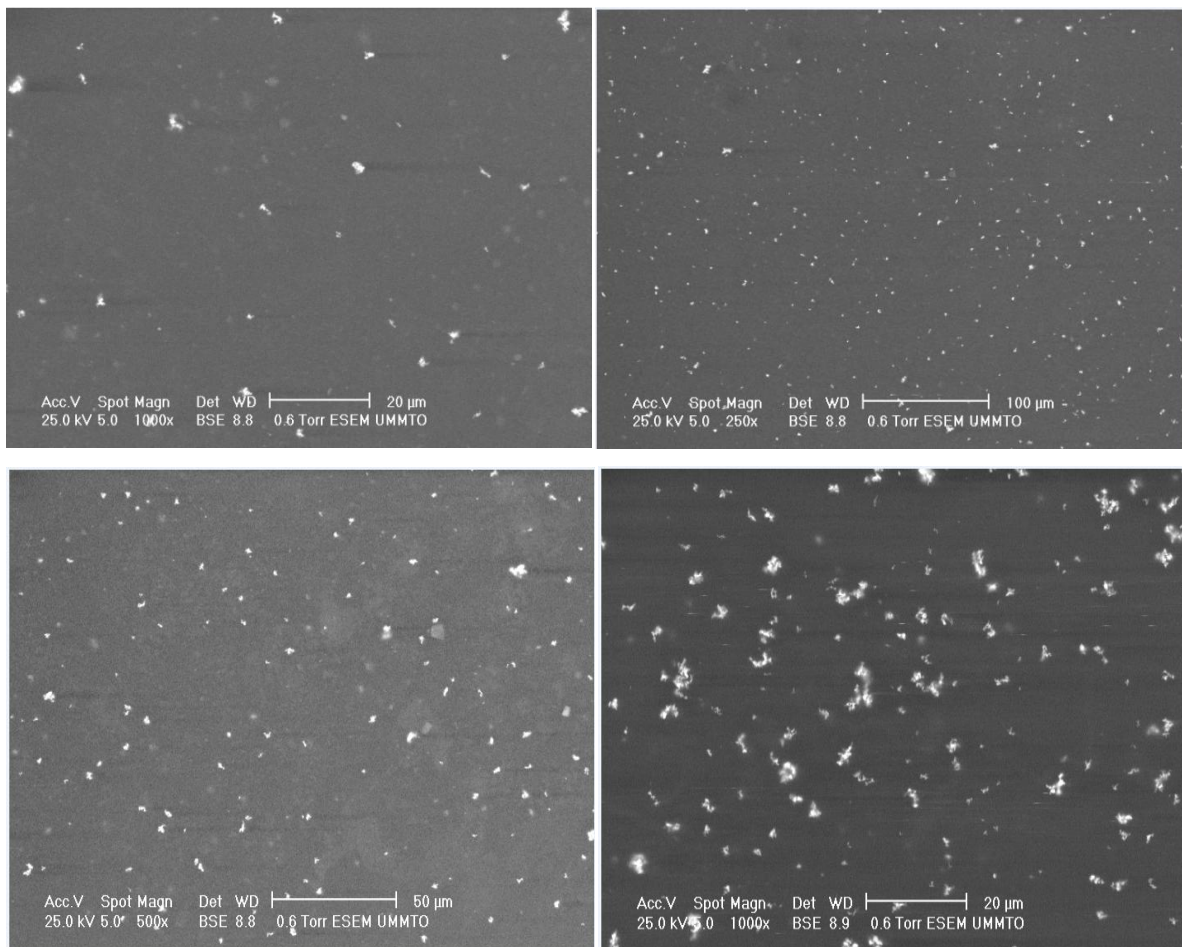
Les observations ont été réalisées à l'université de TIZI OUAZOU à l'aide d'un microscope électronique à balayage JSM-6301F de type QUANTA 400-FEI (Fig. III.4)



*Figure.III.4. Microscope électronique à balayage MEB*

La figure III.5 représente les images micrographiques d'une observation par MEB des films des nanocomposite ZnO/EP. On peut observer :

- La distribution homogène des nanocristaux de ZnO présentés par les cristallites de couleur blanche.
- La présence des agglomérations de ZnO.
- Ces agglomérations se constituant des NCs de ZnO de taille nanométrique.



**Figure III.5 :** Photos MEB de ZnO/ EP.

## 5. Caractérisation structurale par DRX

Les spectres de diffraction des rayons X, ayant servis à la caractérisation des matériaux élaborés, ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type Philips PANalytical (photographie de la figure III.6.), disponible au laboratoire de Physique de la faculté des sciences de l'ingénieur Mohamed BOUGARABOUMERDES.

Les rayons X utilisés proviennent de l'émission  $K\alpha$  ( $k\alpha_1$ ,  $k\alpha_2$ ) du cuivre, de longueur d'onde  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ .



*Figure III.6 : Photographie du diffractomètre utilisé pour la diffraction des rayons X*

### 5.1. Spectre de diffraction X de la poudre utilisée(ZnO)

Le spectre de diffraction de rayons X de la poudre de ZnO, obtenue par synthèse, utilisée pour le dopage du polyépoxyde est représenté en figure III.7. Le spectre a été enregistré sur l'intervalle  $2\theta$  allant de  $0^\circ$  à  $70^\circ$ .

Les pics de diffraction du spectre obtenu sont situés à des positions comparables à celles indiquées sur la fiche n° 36-1451 (tableau III.1) de la base de données JCPDS-ICDD (JointCommittee of Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data). On retrouve l'ensemble des pics de diffraction de la poudre dans cette fiche.

La poudre de ZnO présente donc une structure hexagonale avec les paramètres de maille  $a = b = 3,249 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.206\text{\AA}$ , et son groupe d'espace est P63mc (n°186).

La bonne résolution des pics témoigne de la bonne qualité des cristallites. La largeur des pics de diffraction nous renseigne sur la taille nanométrique de ces cristallites.

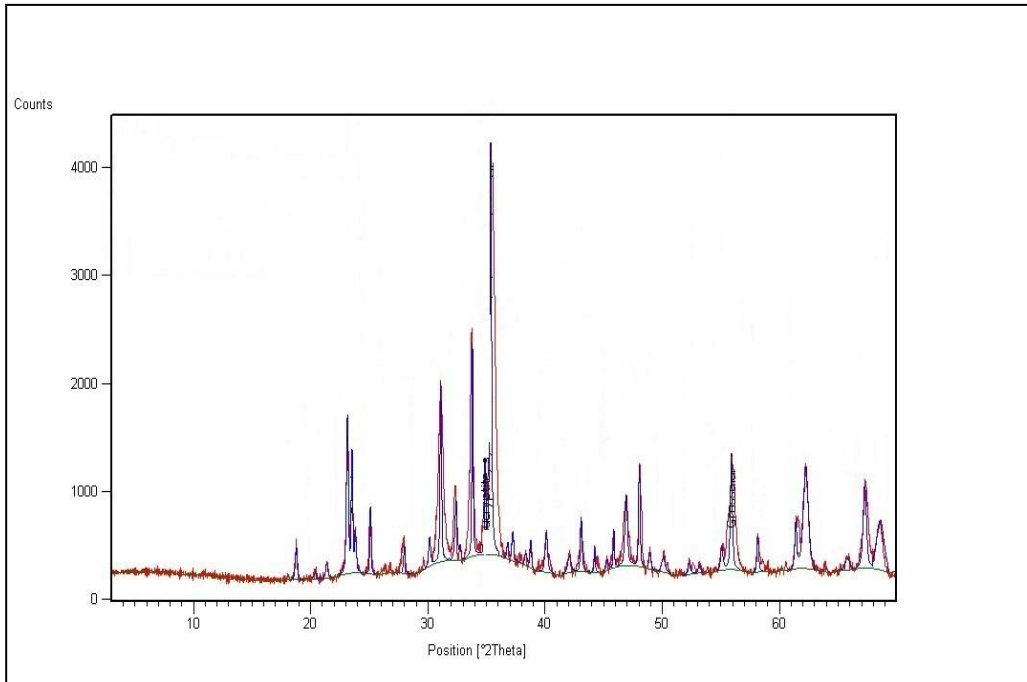


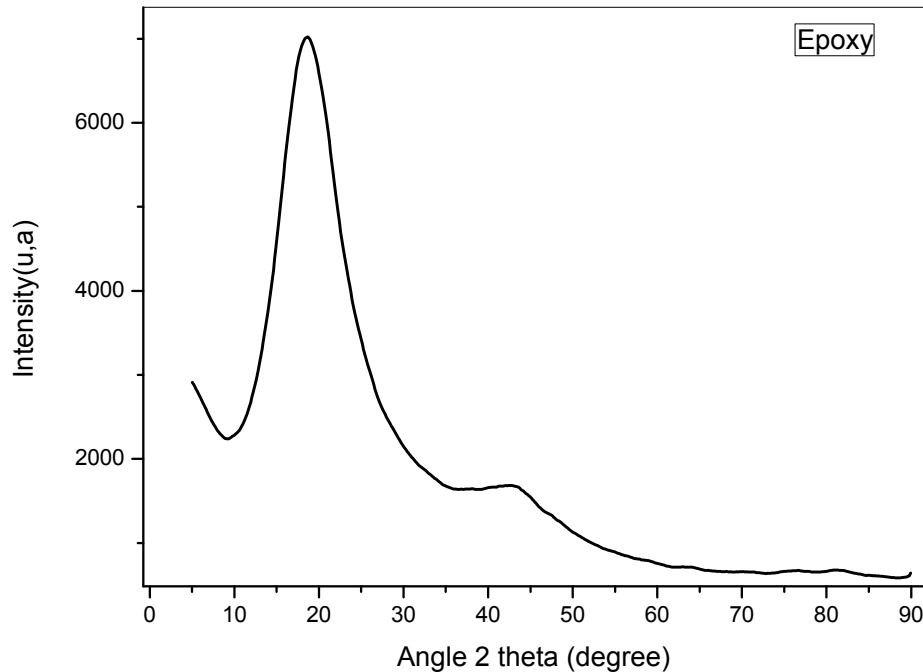
Figure III.7 : Diagramme de diffraction de rayons X de la poudre de ZnO.

36-1451		Wavelength= 1.541				
ZnO		2 $\theta$	Int	h	k	l
Zinc Oxide		31.796	57	1	0	0
		34.451	44	0	0	2
		36.283	100	1	0	1
Zincite, syn		47.580	23	1	0	2
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.540598	56.653	32	1	1	0
Filter: Graph Mono	d-sp: Diff.	62.921	29	1	0	3
Cut off: 17.7	Int.: Diffract.	66.441	4	2	0	0
	I/lor.:	68.025	23	1	1	2
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1. 76 (1986)		69.164	11	2	0	1
		72.630	2	0	0	4
		77.028	4	2	0	2
Sys.: Hexagonal	S.G.: P6 $_3$ mc (186)	81.450	1	1	0	4
a: 3.24982(9)	b:	89.699	7	2	0	3
	c: 5.20661(15)	92.881	3	2	1	0
$\alpha$ :	$\beta$ :	95.405	6	2	1	1
	$\gamma$ :	98.720	4	1	1	4
Ref: Ibid.	Z: 2	103.062	2	2	1	2
	mp:	104.253	5	1	0	5
		107.556	1	2	0	4
Dx: 5.675	Dm:	110.525	3	3	0	0
	SS/FOM: F $_27$ = 131(.0071 . 29)	116.428	8	2	1	3
$\omega$ :	$\eta$ $\omega$ $\beta$ : 2.013	121.737	4	3	0	2
	$\epsilon$ $\gamma$ : 2.029	125.367	1	0	0	6
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1. 504	Sign: + 2V:	134.160	3	2	0	6
		136.752	1	1	0	6
Color: Colorless		138.758	2	2	1	4
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $\sigma$ (l obs) = $\pm$ 0.01. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white.PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.		143.195	3	2	2	0

Tableau III.1 : Fiche ASTM n° 36-1450 du ZnO.

## 5.2. Spectre de diffraction d'un film de polyépoxyde (EP) pur

La figure III.8 représente le diagramme de diffraction de rayons X d'un film de polyépoxyde pur. Ce spectre présente un pic d'épaulement très large ce qui témoigne le caractère amorphe de la matrice.



*Figure III.8 : spectre de diffraction des RX du polyepoxy pur.*

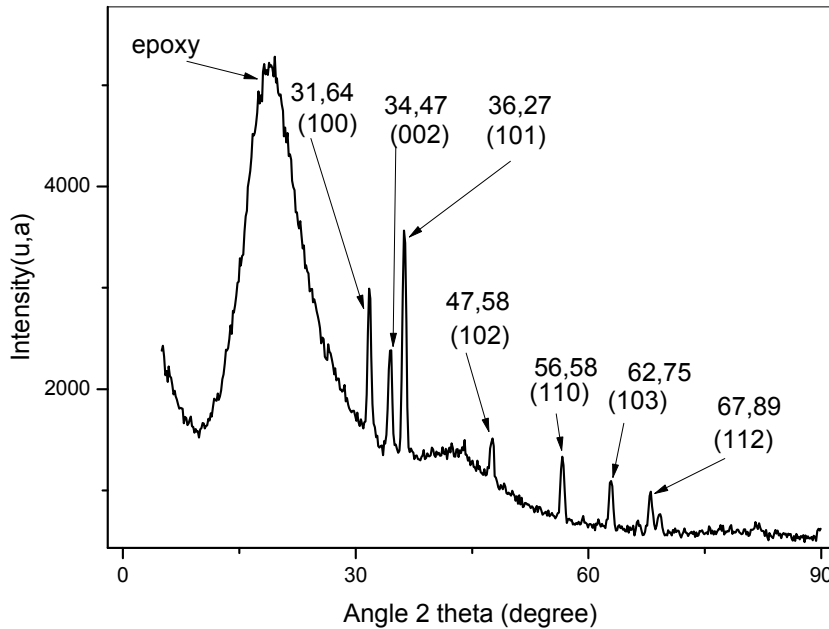
## 5.3. Spectre de diffraction d'un film de EP dopé par des NCs de ZnO

Le diagramme de diffraction de rayons X obtenu à partir d'un film amorphe de Polyépoxyde dopé par des cristallites de ZnO pour l'intervalle angulaire  $2\theta = 10^\circ$  à  $90^\circ$  est représenté sur la figure III.9.

On peut distinguer sur ce spectre sept pics, dont certains d'intensité relativement faible, situés aux positions  $2\theta = 31.64^\circ, 34.47^\circ, 36.27^\circ, 47.58^\circ, 56.58^\circ, 62.75^\circ, 67.89^\circ$ . D'après la fiche ASTM n° 36-1451 du ZnO de structure hexagonale (tableau III.1), ces pics sont attribués aux plans cristallographiques (100),(002),(101),(102),(110),(103) et (112).

L'effet le plus évident sur le profil de diffraction est la disparition de quelques pics comparativement au spectre de la poudre, car le volume diffractant est plus faible. La présence de plusieurs pics signifie une orientation aléatoire des cristallites; on note toutefois la plus grande intensité pour le pic (101), cette direction est donc privilégiée.

Il n'y a pas d'apparition de nouveaux pics par rapport au spectre de la poudre utilisée; cela indique que les cristallites de ZnO n'ont pas réagi chimiquement avec la matrice pendant l'élaboration des films.



*Figure .III.9: Spectre de diffraction DRX de Nanocomposite EP / ZnO.*

### 5.3.1. Détermination de la taille des cristallites

La taille moyenne des cristallites a été estimée en utilisant la formule de Scherrer qui donne l'élargissement des pics de diffraction des rayons X, pour les raies du spectre:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos 2\theta} \quad \text{III. 1}$$

Où: D est le diamètre moyen des cristallites;

$\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X utilisés;

$\Delta(2\theta)$  est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction;

$2\theta$  est l'angle de Bragg du pic de diffraction.

Les résultats sont rapportés dans le tableau III.2 :

$2\theta$ (°)	Planes de Diffraction	$\Delta\theta$ (°)	Taille moyenne (nm)
31.64	(100)	0,524	8.23
34.47	(002)	0,998	4.35
36.27	(101)	0,532	8.20
47.58	(102)	0,589	7.79
56.58	(110)	0,512	9.20
62.75	(103)	0,537	9.05
67.89	(112)	0,570	8.77

**Table III.2:** La taille des cristallites de ZnO dispersées dans la matrice de EP.

Les tailles estimées des particules sont comprises entre 4,35 nm et 9,20 nm.

## 6. Caractérisation optique par absorption optique

Les mesures d'absorption optique ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre du type Shimadzu UV 3101 PC dont la gamme spectrale s'étend de 190 à 1000 nm. La mesure de l'absorption optique est indispensable pour la caractérisation des matériaux à propriétés optiques ; car elle permet la détermination de la zone de résonance excitonique ainsi que la détermination de la bande interdite des échantillons et le calcul du taille des cristallites dans le cas des nanocristaux.

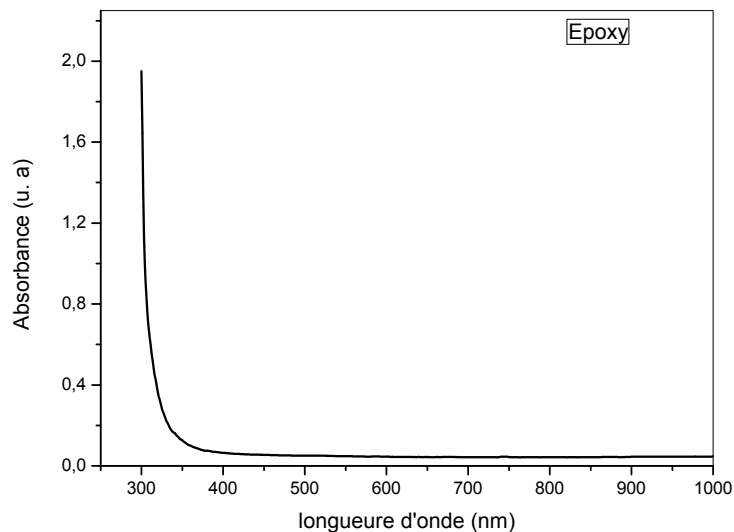


**Figure III.10 :** Le spectrophotomètre UV-Visible Shimadzu 3101 PC

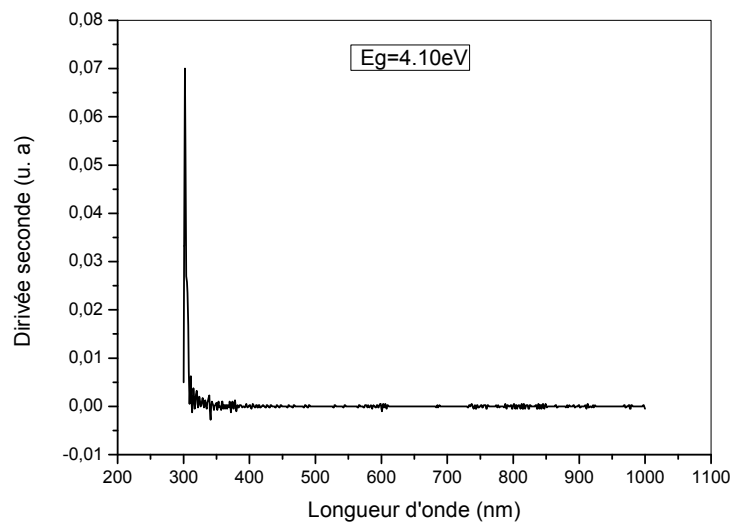
## 6.1 Spectre d'absorption optique d'un film de polyépoxyde pur

Le spectre de densité optique d'un film de polyépoxyde pur est représenté sur la figure III.11. Dans l'intervalle 1000 nm à 350 nm (1,24 eV à 3,54 eV), le polyépoxyde est transparent et ne présente aucune absorption et présente un bord d'absorption abrupte à 310 nm.

La valeur du gap optique du polyépoxyde calculée par la méthode de la dérivée seconde [61] est de 4,10 eV (figure III.12). Cette valeur indique que le polyépoxyde constitue un milieu transparent dans le visible et le proche ultraviolet et, est donc favorable pour la dispersion de nanocristaux semi-conducteurs en vue d'étudier les propriétés optiques dans ce domaine.



**Figure.III.11:** Spectre d'absorption optique d'un film de polyépoxyde pur

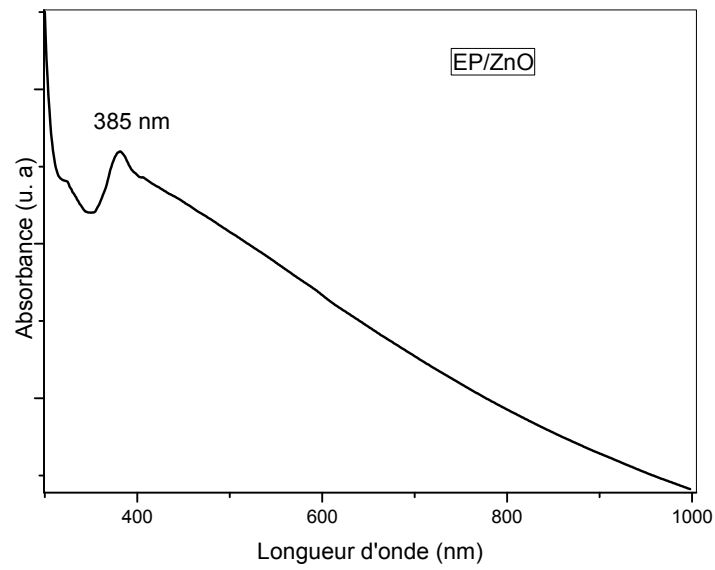


*Figure III.12: Gap optique du polyépoxyde pur*

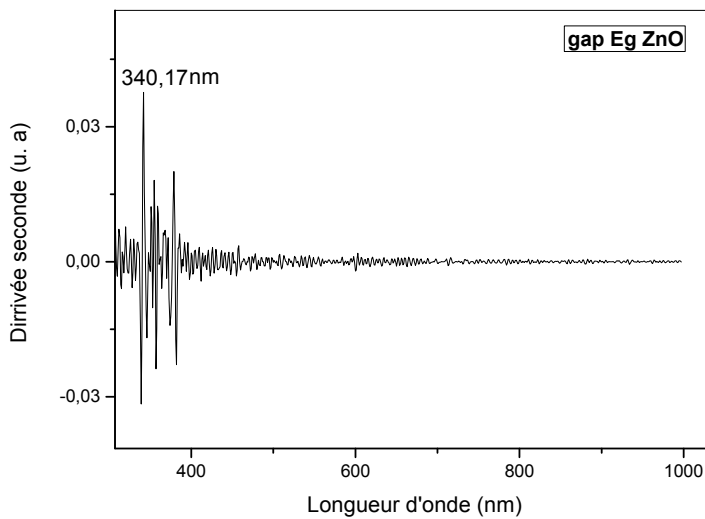
## 6.2. Spectre d'absorption optique du nanocomposite EP/ ZnO

Le spectre d'absorption optique des nanocristallites de ZnO incorporées dans la matrice polymère EP est donné par la figure III.13. On peut observer sur ce spectre une augmentation d'absorption qui s'étend jusqu'à 400nm et qui témoigne d'une large dispersion de la taille des cristallites de ZnO et de la présence de défauts de structure et d'impuretés. Ce spectre montre aussi un pic excitonique situé à 385 nm (3.22eV),

Egalement on peut remarquer un décalage du seuil d'absorption vers les courtes longueurs d'onde (grandes énergies) par rapport à celui de ZnO massif (3.37eV) [4]. La valeur du gap optique des cristallites ZnO, calculée en utilisant la méthode de la seconde dérivée (Fig. III.14), est de 3.64eV. Ce «bleu shift» est induit par les très petites tailles des nanocristallites de ZnO (la matrice EP étant transparente dans le domaine UV-Visible). Ces résultats témoignent une fois de plus de la très faible taille des cristallites, conduisant à un confinement quantique et à une augmentation de la valeur du gap optique  $E = 0.27$  eV.



**Figure III.13:** Spectre d'absorption optique du Nano-composite ZnO/EP



**Figure III.14:** Gap optique des cristallites de ZnO

On peut estimer la taille des cristallites en utilisant l'équation III.2 qui lie l'énergie du gap et la taille des cristallites dans le modèle de la masse effective suivante (chapitre I) :

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{KR} \quad \text{III.2}$$

Pour le semi-conducteur ZnO cette relation devient :

Ou  $E_g$  : est le gap du cristal massif.

$$E_x = 2.37 + \frac{2.10}{R^2} - \frac{0.297}{R}$$

$\mu$  est la masse effective ( $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ ).

On trouve un rayon moyen de l'ordre de 2.14 nm. Cette valeur de taille moyenne est inférieure à celle du rayon de bohr de l'exiton libre du cristal massif du ZnO ( $a_B = 2.4\text{nm}$ )

Ce qui confirme le confinement fort des cristallites de ZnO.

### **Conclusion générale**

L'élaboration et la caractérisation des nanomatériaux font ces derniers temps l'objet d'un grand nombre de travaux scientifiques vu les propriétés physico-chimiques inhabituelles de ces deniers. Le domaine d'application des nanomatériaux est en pleine expansion et touche tous les secteurs technologiques parmi ces matériaux, les nanocristaux des semi-conducteurs suscitent une attention particulière vu les propriétés optiques intéressantes qu'ils présentent.

Dans ce travail nous avons fabriqué du nanocomposite de ZnO /EP en forme de film par dispersion des nano poudres de ZnO dans une solution colloïdale de la matrice polymère le polyépoxyde. Le matériau composite ainsi réalisé soumis à différentes analyses structurales, optiques et morphologiques.

La Caractérisation structurale par rayon X a révélé que:

- La structure cristallographique des nanocristaux de ZnO est wurtzite avec groupe d'espace P63mc.
- La poudre de ZnO présente des tailles nanométriques
- La confirmation de l'incorporation du nanocristaux de ZnO dans la matrice amorphe du polyépoxyde.

La morphologie des films composites ZnO/EP analysés par microscope électronique à balayage a montré :

- La distribution homogène des nanocristaux de ZnO présentés par les cristallites de couleur blanche.
- La présence des agglomérations de ZnO,
- Ces agglomérations se constituant des NCs de ZnO de taille nanométrique.

La caractérisation par mesure d'absorption optique dans le domaine UV- visible a montré un déplacement du bord d'absorption du semi-conducteur ZnO vers les hautes énergies par rapport à celui du cristal massif de ZnO et vers les grandes longueurs d'onde (basses énergies) par rapport à celui du polyépoxyde pur. Ce décalage est dû à la présence des cristallites de ZnO de très faible taille dans les films de polyépoxyde. La très faible taille a induit un confinement de l'énergie et par conséquent une augmentation du gap du ZnO. Sur le bord d'absorption on peut aussi observer des pics qui peuvent être considérés comme des pics

## ***CONCLUSION GENERALE***

---

excitoniques. Ces résultats confirment l'hypothèse de l'incorporation des cristallites de dopage dans la matrice hôtes et mettent en évidence les propriétés de l'absorption optique des échantillons élaborés.

## *Références Bibliographiques*

- [1] A. Maldonado, S.T. Guerra, M.L. Olvera, J. Phys. Chemis. Solids. 70, (2009) 573-576.
- [2] Fayssal Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) ", thèse magister, Constantine 2010.
- [3] J. Jousot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. V, Masson & Cie. Paris (1962).
- [4] Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, Journal of luminescence 122-123 (2007).
- [5] Tayeb Brouri, "élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et de nanofils de ZnO", thèse de doctorat, université de Paris-Est 2011.
- [6] Handbook of Chemistry and Physics, 56<sup>th</sup> Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [7] O. Halimi, B. Boudine, M. Sebais, A. Chellouche, R. Mouras, A. Boudrioua; Mat. Sci. and Eng. C 23 1111 (2003).
- [8] B. Boubekeur, thèse de doctorat, Université Mentouri-constantine (2005).
- [9] Hurtmuut Haug. Quantum theory of optical and electronic properties of semiconducteurs », ED .singhaphour. (1992).
- [10] O. Halimi, Thèse de doctorat, université Mentouri, Constantine (2005).
- [11] A.P. Alivisatos, J. Phys. Chem., 100, 13226 (1996).
- [12] N. touka. Mémoire de Magister ,université Mentouri, Cnstantine .2007
- [13] V. Vaicaitis, Optics Communications 209, 485-490 (2002).
- [14] K. Srinivasan, P. Ramasamy, A. Cantoni, G. Bocelli, Materials Science and Engineering B52, 129-133 (1998).
- [15] K. Fujioka, S. Matsuo, T. Kanabe, H. Fujita, M. Nakatsuka, Journal of Crystal Growth 181, 265 271 (1997).
- [16] B. Li, Y. Bai, N. Lu, W. Pang, R. Xu, Surface Science 441 436- 440 (1999).
- [17] L. E. A Berlouis, A. W. Wark, F. R. Cuickshank, D. Pugh, P. F. Brevet, Electrochimica Acta, 45, 623-628 (1999).
- [18] L. A. Goodman, RCA Rev, 35, 613, (1974).
- [19] C. M. Lampert Sol. Energy Mater, 6-11, (1981).
- [20] C. Frédéric, R. Peter, Nanocristaux semi-conducteurs fluorescents. Technique d'ingenieure ,10(2004)
- [21] Y. Kayanuma, Solid State Commun. 59, 405 (1986).

- [22] B. Salem, thèse de doctorat INSA Lyon (2003).
- [23] A.A. Lipovskii, E.V. Kolobkova, V.D. Petrikov, J. crystal growth 184/185, 365 (1998).
- [24] M. A. Chamarow et al., J. Crystal Growth 159, 853 (1996).
- [25] B. O. Seraphun; optical properties of solids .New developenents. north hollond pibblisheng compamg , amesterdam\_oxferd (1976).
- [26] E.J.C. Dawanay, M. A. Faradad, M. Green, and E. M. Yeatman, J. Mater. Res , Vol.12, (1997).
- [27] V. Vaicaitis, Optics Communications 209, 485-490 (2002).
- [28] G. D. Stucky , J. E. MacDougali, science 247, 669 (1990) .
- [29] B. Troudi, mémoire de magister, Université Mentouri-constantine, (2006).
- [30]Jean-François GERARD - Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires: [jean-francois.gerard@insa-lyon.fr](mailto:jean-francois.gerard@insa-lyon.fr)
- [31] <http://www.industrie.gouv.fr/enjeux/pdf/synthesenanomateriaux.pdf>
- [32] S. Hallynck . thèse de doctorat, université Strasbourg I – Louis Pasteur.2005
- [33] L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, A. I. Ekimov ; Phys. Rev. B 57 1, 341 (1998).
- [34] R. Birringer,H. Gleiter,H. P. Klein and P. Marquardt : Physics Letters A 102 (8) : 365-369 (1984).
- [35]M. Fontanille, Y. Gnanou, structure moléculaire des polymères. Technique d'ingénieur, am3037(2008).
- [36]M. Fontanille, J. Vairon, polymérisation. Technique d'ingénieure, AM 3040(2009)
- [37] S. Hingorani, V. Pillai, P. Kumar, M.S. Multani, D.O. Shah, Materials Research Bulletin 28 (12): 1303-1310 (1993).
- [38] G. Teyssedre, C. Lacabanne, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites AM 3 274.
- [39] M. Fontanille, Y. Gnanou, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites A 3 042.
- [40] G. Kickelbick. Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications. *Wileyvch Weinheim*, Germany, 2007.
- [41] S. caillol, les résines époxy biosourcées. Technique d'ingénieur, in136 (2011)
- [42] Olivier Gallot-lavallee , Etude de la charge d'espace et des phénomène luminescents comme précurseurs du vieillissement électrique d'une résine époxy utilisée dans l'isolation haute tension , thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse 2006.
- [43] Prundus Calin Georgel, Résine époxyde renforcée avec des fibres naturelles, thèse da maitre de recherches, université Laval QUEBEC, 2009.

- [44] Xavier Colin, Modélisation cinétique de la thermo-oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques, thèse de doctorat soutenue à l'université du Maine Déc. 2000 N° d'ordre 2000-36, p. 37-40.
- [45] R. M. Kumykov, M. T. Bezhdugova<sup>1</sup>, A. K. Ittiev<sup>1</sup>, A. K. Mikitaev and A. L. Rusanov, synthesis and study of properties of aromatic polyether–imides on the basis of derivative of chloral and DDT with use of polynitroreplacement processes, Nova Science Publishers, Inc. New York 2006.
- [46] Gillham J. K. Curing, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 4, Wiley-Interscience 2nd edition 1986.
- [47] Ahlstrom C., Interface fibre de verre/matrice polyépoxy. Introduction d'une interphase à propriétés contrôlées. Thèse de doctorat soutenue à l'INSA de Lyon, 1991
- [48] Enns, J. B., Gillham, J. K. Time-Temperature-Transformation (TTT) cure diagram : Modeling the cure behavior of thermosets. Journal of Applied Polymer Science, 1983, v.28, p.2567-2591.
- [49] Barrière, C., Dalmaso, F. Résines époxy réticulées par des polyamines : Structure et propriétés. *Revue de l'institut français de pétrole*, 1997, v.52, n.3.
- [50] S.Gorge, N. Lamproye, caractérisation des nano-objets. technique d'ingénieur, k70(2014)
- [51] J.gloaguen, J. lefevre, nanocomposites polymères/silicates en feuillets. *Téchnique d'ingénieure*, n2615(2007)
- [52] H. Althues, J. Henle, and S. Kaskel. Functional inorganic nanofillers for transparent polymers. *Chemical Society Reviews*, 36(9):1454–1465, 2007.
- [53] J.Y. Nam, S.S. Ray, and M. Okamoto. Crystallization behavior and morphology of biodegradable polylactide/layered silicate nanocomposite. *Macromolecules*, 36(19):7126–7131, 2003.
- [54] J.L.H. Chau, Y.M. Lin, A.K. Li, W.F. Su, K.S. Chang, S.L.C. Hsu, and T.L. Li. Transparent high refractive index nanocomposite thin films. *Materials Letters*, 61(14-15):2908–2910, 2007.
- [55] R. Palkovits, H. Althues, A. Ruplecker, B. Tesche, A. Dreier, U. Holle, G. Fink, CH Cheng, DF Shantz, and S. Kaskel. Polymerization of W/O microemulsions for the preparation of transparent SiO<sub>2</sub>/PMMA nanocomposites. *Langmuir*, 21(13):6048–6053, 2005
- [56] S. Gauthier, université de Montréal canada. [www.GeoCities.com](http://www.GeoCities.com).
- [57] Rodrigue Lardé, thèse de doctorat, Université de Rouen, 2005.
- [58] M. D. Shirk and P. A. Molian: Journal of Laser Applications 10: 18-28 (1998).

- [59] M. D. Shirk and P. A. Molian: *Journal of Laser Applications* 10: 18-28 (1998).
- [60] N. Hamdadou, Thèse de doctorat d'état en physique des matériaux, Université d'Oran-Es Sénia, Algérie (2004).
- [61] D.T.J. Hurle et J.B. Mullin, *Crystal Growth a Tutoriel Approach*, N. Holland (1979).

## Résumé

Dans ce travail nous avons préparé des nanocomposites de polyépoxyde dopées à l'oxyde de zinc ZnO et non dopées, Ces films ont été synthétisés par polymérisation d'époxyde en présence de nanoparticule ZnO. La poudre de ZnO a été synthétisée par la méthode sol-gel. La caractérisation des nanocomposites obtenues à été faite par la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie UV-visible et la microscopie électronique à balayage (MEB) .

L'étude des spectres de DRX permettent de définir les structures cristallins des cristallites dispersées dans la matrice de EP, de calculer la taille de cristaux, L'analyse optique prouve que la limite d'absorption du nanocomposite ZnO/EP montre le décalage «bleu shift». La morphologie des films composites ZnO/EP analysés par microscope électronique à balayage a montré une bonne homogénéité, et uniforme dont les grains sont très petits et nanométrique.

**-Mots clés :** nanocomposite, nanocristaux de ZnO , Propriétés optiques, DRX , MEB ,Polyépoxyde.

## Abstract

In this work we have prepared the films of nanocomposites polyepoxide doped zinc oxide (ZnO) and undoped films. These films were synthesized by epoxide polymerization in the presence of ZnO nanoparticle. The ZnO powder was synthesized by the sol-gel method. The characterization of nanocomposite ZnO/EP was obtained by the diffraction of X-rays, UV-visible spectrophotometry and the scanning electron microscopy (SEM). The XRD spectra are used to define the crystalline structure of the crystallites dispersed in the matrix of EP and calculate the size of these crystals. The analysis by UV-visible spectrophotometry shows that the optical absorption edge of the nanocomposite ZnO / EP presented the "blue shift". The morphology of the composite films ZnO / EP analyzed by scanning electron microscopy revealed good uniformity of the films with nanometer size of ZnO crystals.

**-Key words:** Nanocomposite, ZnO nanocrystals, Optical properties, XRD, SEM, Polyepoxide.

## ملخص

في هذا العمل قمنا بإعداد النانو مركبات باستعمال البوليمير مقوي بأكسيد الزنك و نتركه آخر نقي، تم تصنيع مسحوق أكسيد الزنك باستخدام طريقة سول جال. تم تحديد خصائص هذه المركبات بواسطة الأشعة السينية، الأشعة فوق البنفسجية مرئية الطيفي، والمجهر الإلكتروني (MEB) لإستخد منا أطياف XRD لتحديد البنية البلورية لأكسيد الزنك وتوزيعها في المصفوفة EP، وتحديد حجمها النانومتري، أظهرت أطياف الإمتصاص البصري أن المركب EP/ZnO التحول «bleu shift». أما فيما يخص التحليل بواسطة المجهر الإلكتروني (MEB) حدد لنا التوزيع المنتظم لبلورات أكسيد الزنك داخل المصفوفة مع التأكيد الحجم النانو متري لحبيبات الزنك.

**الكلمات المفتاحية:** المركبات النانومترية، أكسيد الزنك، الخصائص البصرية، XRD ، MEB ، البوليمير .